

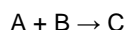
## Bestimmung der Reaktionsordnung der Reaktion von Malachitgrün mit Natronlauge

### Versuchsziele

- Den Reaktionsverlauf der Reaktion von Malachitgrün mit Natronlauge verfolgen.
- Den Reaktionsverlauf der Reaktion messen und aufnehmen.
- Die Halbwertszeit der Reaktion bestimmen.
- Die Reaktionsordnung der Reaktion graphisch bestimmen.
- Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnen.

### Grundlagen

Eine chemische Reaktion läuft in einer bestimmten Geschwindigkeit ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird als Abnahme der Konzentrationen der Edukte oder als Zunahme der Konzentrationen der Produkte angegeben. Die Geschwindigkeit ändert sich im Laufe der Reaktion, da sie meist von der Konzentration der Reaktionspartner abhängig ist. Zur Angabe einer Reaktionsgeschwindigkeit gehört in jedem Fall auch die Angabe der beteiligten Reaktion. Für die Reaktion



ist die Geschwindigkeit  $v$  wie folgt definiert:

$$v = -d[A]/dt = -d[B]/dt = +d[C]/dt.$$

Die Konzentrationen von A und B nehmen ab und erhalten deshalb ein negatives Vorzeichen. Die Konzentration von C nimmt zu. Die Geschwindigkeit in Bezug auf C ist daher positiv. Man sieht hier, dass sich die Geschwindigkeit einer Reaktion immer auf einen der beteiligten Stoffe bezieht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  ist zwar leicht messbar,

aber nicht wirklich aussagekräftig, da sie von den Konzentrationen der beteiligten Komponenten abhängt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes in Abhängigkeit zur Konzentration der Reaktanden gesetzt. Der Proportionalitätsfaktor ist die sogenannte Geschwindigkeitskonstante  $k$ . In welcher Weise die Geschwindigkeit und die Konzentration bei einer Reaktion zusammenhängen, wird mit der Reaktionsordnung ausgedrückt. Dabei ist die Ordnung einer Reaktion die Summe der Exponenten der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz. Häufig sind Reaktionen nullter, erster oder zweiter Ordnung. Es gibt jedoch auch nicht ganzzahlige Reaktionsordnungen.

Das Geschwindigkeitsgesetz, die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante müssen experimentell ermittelt werden. Dies soll in diesem Versuch geschehen. Dafür wird zunächst die Konzentrationsveränderung eines Reaktanden über die Zeit aufgenommen. Aus diesen Werten kann die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden. Damit werden die Reaktionsordnung und das Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt.



Abb. 1: Versuchsaufbau.

Um eine Reaktion zu verfolgen, wird die Konzentration von mindestens einem Reaktand zu jedem Zeitpunkt der Reaktion gemessen. Hier haben sich farbige Reaktionen bewährt. Eine Reaktion, bei der ein Teilnehmer die Farbe ändert, kann mit einem Photometer sekundengenau verfolgt werden. In diesem Versuch wird daher die Reaktion von Malachitgrün mit Natronlauge untersucht (siehe Abb. 2).

Malachitgrün ist ein Triphenylmethanfarbstoff und damit ein Verwandter von Kristallviolett. Beide Farbstoffe bestehen aus einem planaren Ringsystem, das für die Farbigekeit verantwortlich ist. Hydroxidionen greifen nun am zentralen C-Atom an. Damit ist die Planarität nicht mehr gegeben und die Substanz erscheint farblos.

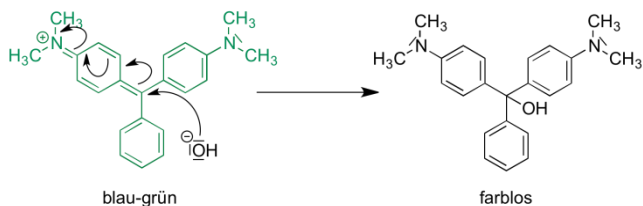


Abb. 2: Reaktion von Malachitgrün mit Hydroxidionen.

In diesem Versuch wird die Reaktion von Malachitgrün mit Natronlauge mit einem Eintauchphotometer verfolgt. Der so gemessene Reaktionsverlauf wird für weitere Auswertungen verwendet. Dabei kann zunächst leicht die Halbwertszeit der Reaktion bestimmt werden. Diese dient einer ersten Einschätzung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ . Durch verschiedene Auftragungen des Reaktionsverlaufes gegen die Zeit wird die Reaktionsordnung der Reaktion bestimmt. Auch hier kann die Geschwindigkeitskonstante  $k$  berechnet werden. Beide Werte werden dann verglichen.

## Gefährdungsbeurteilung

Malachitgrün ist ein Gefahrstoff. Dies betrifft hauptsächlich den Feststoff und seine Stäube. Er sollte daher sehr vorsichtig abgewogen werden.

Beim Ansetzen der Natronlauge kann es zu einer großen Wärmeentwicklung kommen. Die Lösung daher kräftig rühren.

Malachitgrün	
	<b>Gefahrenhinweise</b> H360d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
	H318 Verursacht schwere Augenschäden.
	<b>Sicherheitshinweise</b> P280 Schutzhandschuhe tragen.
	P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
	P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
	P308+P313 BEI EXPOSITION oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.
<b>Signalwort:</b> Gefahr	

Natriumhydroxid- Plätzchen	
	<b>Gefahrenhinweise</b> H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
<b>Signalwort:</b> Gefahr	<b>Sicherheitshinweise</b> P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.  P301+P330+P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.  P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Ethanol	
	<b>Gefahrenhinweise</b> H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
<b>Signalwort:</b> Gefahr	<b>Sicherheitshinweise</b> P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.

## Geräte und Chemikalien

1 Eintauchphotometer S .....	524 069
1 Pocket-CASSY 2 Bluetooth .....	524 018
1 CASSY Lab 2 .....	524 220
1 Magnetrührer .....	607 105
1 Magnetrührstäbchen, 25 mm x 6 mm Ø .....	666 851
3 Becherglas DURAN, 250 ml, nF .....	664 103
1 Messzylinder 500 ml, Kunststofffuß .....	665 756
1 Messzylinder 250 ml, Kunststofffuß .....	665 755
1 Messzylinder 50 ml, Kunststofffuß .....	665 753
1 Analysenwaage 83 : 0,0001 g .....	667 7988
1 Löffelspatel Ni, 120 mm .....	604 5651
1 Messkolben Boro 3.3, 100 ml .....	665 793
1 Messpipette 10 ml .....	665 997
1 Pipettierball (Peleusball) .....	666 003
1 Laborflasche nach DIN, 500 ml, GL 45 .....	602 347
1 Sockel .....	300 11
1 Stativstange 25 cm, 12 mm Ø .....	300 41
1 Kreuzmuffe, 0...16 mm .....	666 543
1 Universalklemme 0...80 mm .....	666 555
1 Spritzflasche PE, 500 ml .....	661 243
1 Malachitgrün, 25 g .....	673 1670
1 Ethanol, Lösungsmittel, 1 l .....	671 9720
1 Natriumhydroxid, 100 g .....	673 6800
1 Wasser, rein, 1 l .....	675 3400
zusätzlich erforderlich	
1 Computer mit Windows XP, Vista, 7 oder 8	
Für eine kabellose Messung zusätzlich nötig:	
1 Bluetooth-Dongle .....	524 0031
1 Akku für Pocket-CASSY 2 Bluetooth .....	524 019

## Versuchsaufbau und -vorbereitung

### Ansetzen der Lösungen

**5-molare Natronlauge:** Für 100 ml Lösung 20 g Natriumhydroxid in einem Becherglas abwägen und ca. 50 ml dest. Wasser hinzufügen. Auf dem Magnetrührer gut rühren, bis sich die Natriumhydroxid-Plätzchen vollständig aufgelöst haben. Danach in einen Messkolben überführen und auf 100 ml mit dest. Wasser auffüllen.

**Achtung:** Beim Ansetzen der Natriumhydroxid-Lösung kann es zu einer großen Wärmeentwicklung kommen. Die Lösung daher kräftig rühren.

**0,001%-ige Malachitgrün-Lösung (ca. 20  $\mu\text{molar}$ , 1 mg/l):** Für 500 ml Lösung 5 mg Malachitgrün abwägen und in die Laborflasche geben. Malachitgrün löst sich nicht gut in Wasser. Daher müssen 10% Ethanol hinzugefügt werden. Dafür zunächst 50 ml Ethanol in die Laborflasche geben. Zuletzt 450 ml dest. Wasser hinzugeben. Gut schütteln, bis sich Malachitgrün vollständig gelöst hat.

**Hinweis:** Spritzer und Reste von Malachitgrün lassen sich aufgrund der niedrigen Wasserlöslichkeit am besten mit Ethanol entfernen.

### Versuchsaufbau

Aus Magnetrührer, Stativmaterial und Eintauchphotometer eine Apparatur für die photometrische Messung aufbauen (siehe Abb. 1). Das Becherglas mit Magnetrührstab bereitstellen. Die Messpipette mit dem Peleusball verbinden. Hiermit wird die Natronlauge zur Reaktionsmischung gegeben.

**Hinweis:** Manchmal passt die Messpipette nicht in den Messkolben. Dann einfach etwas Natronlauge zurück in das Becherglas geben und daraus pipettieren.

Das Eintauchphotometer S an das Pocket-CASSY anschließen. Dieses mit einem USB-Kabel an einen Rechner mit der Software CASSY Lab anschließen. Die Software CASSY Lab starten.

**Hinweis:** Alternativ kann das Pocket-CASSY auch über Bluetooth mit dem Rechner verbunden werden. Dafür wird zusätzlich das Akku für Pocket-CASSY und ein Bluetooth-Dongle benötigt.

### Messen mit CASSY

#### 1. [Einstellungen in CASSY Lab laden.](#)

2. Das Eintauchphotometer kalibrieren. Dafür ein Becherglas mit Wasser bereitstellen und beim Messwert Extinktion den Knopf  $\rightarrow 0 \leftarrow$  drücken. Danach wird die Extinktion des Lösungsmittels (ohne Farbstoff) von allen Messwerten abgezogen.

3. Um die Extinktion der Lösung in eine Konzentration von Malachitgrün umzurechnen, wird der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  von Malachitgrün benötigt. Da dieser vom Lösungsmittel und der Wellenlänge abhängt, sollte er vor dem Experiment bestimmt werden.

a. In einem Becherglas 150 ml Malachitgrün-Lösung vorlegen. Den Magnetrührer anstellen. Die Lösung sollte kräftig rühren.

b. Das Eintauchphotometer S in die Lösung tauchen und fixieren (siehe Abb. 1). Es sollte eine konstante Extinktion gemessen werden (ca. 0,8).

**Hinweis:** Darauf achten, dass sich im Eintauchphotometer S keine Luftblase sammelt. Diese verfälscht die Messwerte deutlich. Notfalls mit Schütteln entfernen.

4. Den gemessenen Wert in den CASSY-Lab-Parameter „Extinktion bei 20 $\mu\text{M}$  Malachitgrün“ eintragen. Daraus be-

rechnet CASSY Lab automatisch den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  und die Konzentration  $c$  von Malachitgrün zu jedem Zeitpunkt während der Messung.

**Hinweis:** Der so bestimmte Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  ist recht ungenau, da die Herstellung der Lösung mit Fehlern behaftet ist. Soll eine genauere Bestimmung des Extinktionskoeffizienten erfolgen, so empfiehlt es sich, eine Verdünnungsreihe zu erstellen und mehrere Konzentrationen von Malachitgrün zu messen. Dies wird Versuch C3.3.2.1 (Das Lambert-Beersche Gesetz) beispielhaft an Kupfertetramin durchgeführt.


## Versuchsdurchführung

1. Die 150 ml Malachitgrün-Lösung, die zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten verwendet wurden, können nun auch für das Experiment eingesetzt werden.

2. Die Zugabe von Natronlauge erfolgt gleichzeitig mit dem Start der Messung.

3. 6 ml (0,2 mol/l) der angesetzten Natronlauge mit einer Messpipette abmessen.

4. Natronlauge schnell in die Malachitlösung pipettieren. Wenn etwa die halbe Menge in die Lösung pipettiert ist, am Pocket-CASSY die Messung mit einem Druck auf den Knopf starten.

**Hinweis:** Die Messung kann auch mit der Taste F9 oder mit einem Klick auf das Symbol  gestartet werden.

5. Die Messung verfolgen. Messen, bis die Lösung farblos ist und das Eintauchphotometer eine Extinktion von  $E = 0$  anzeigt (ca. 30 sec).

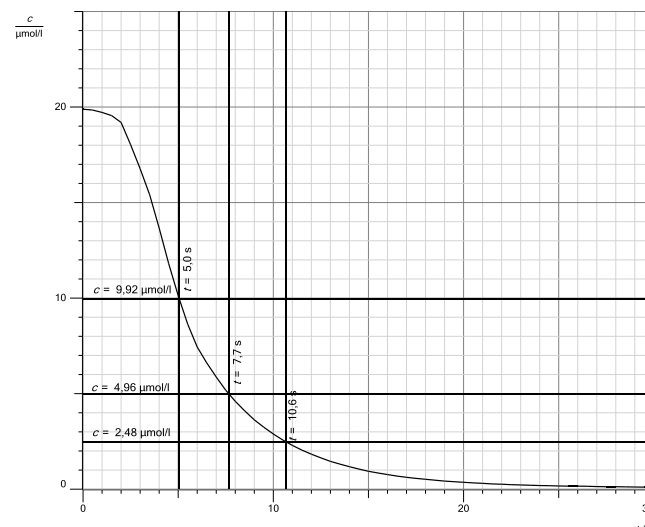
## Beobachtung

Bei der Zugabe von Natronlauge entfärbt sich die anfangs grün-blaue Malachitgrün-Lösung schnell. Dies ist auch im Diagramm von CASSY Lab deutlich zu sehen.

## Auswertung

Die Auswertung erfolgt in CASSY Lab. Dafür sind im CASSY-Beispiel mehrere Diagramme vorbereitet.

Die Extinktion der Lösung, die das Eintauchphotometer misst, wird von CASSY Lab mit Hilfe des gemessenen Extinktionskoeffizienten in eine Konzentration umgerechnet. Dieses Diagramm ist in Abbildung 3 abgebildet.



**Abb. 3:** Zeitlicher Verlauf der Malachitgrün-Konzentration. Die senkrechten Striche markieren jeweils eine Halbwertszeit.

### Bestimmung der Halbwertszeit

Mit diesem Diagramm kann die Halbwertszeit der Reaktion bestimmt werden. Dafür die halbe Konzentration und davon erneut die halbe Konzentration berechnen (hier:  $19,88 \mu\text{mol/l} / 2 = 9,97 \mu\text{mol/l}$  und  $9,97 \mu\text{mol/l} / 2 = 4,99 \mu\text{mol/l}$ ). Mit waagerechten Strichen (+ Markierung setzen  $\rightarrow$  waagerechte Linie) die Konzentration markieren und mit senkrechten Strichen (+ Markierung setzen  $\rightarrow$  senkrechte Linie) die Zeit ablesen. Der Beginn der Reaktion ist nicht leicht zu ermitteln, weil die Zugabe der Natronlauge und das Mischen auch Zeit benötigt. Daher ist die Bestimmung der Halbwertszeit bei der zweiten Halbwertszeit besser möglich. Die Differenz der Zeit zwischen der Hälfte und einem Viertel der Konzentration ergibt damit die Halbwertszeit (hier: 2,9 s). Auch weitere Halbwertszeiten können hier eingezeichnet werden.

Die Halbwertszeit bleibt bei dieser Reaktion konstant. Dies ist nur bei Reaktionen 1. Ordnung der Fall. Die Halbwertszeit der Reaktion beträgt ca. 2,9 s. In dieser Zeit hat die Hälfte der Malachitgrün-Moleküle abgereagert. Aus der Halbwertszeit kann bei Reaktionen 1. Ordnung direkt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bestimmt werden. Es gilt:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0,693}{k}$$

Damit kann  $k$  in dieser Reaktion berechnet werden zu:

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{2,9 \text{ s}} = 0,24 \text{ s}^{-1}$$

### Bestimmung der Reaktionsordnung

Die Reaktionsordnung wird auch graphisch bestimmt. Dabei wird der Verlauf der Reaktion so dargestellt, dass sich eine Gerade bildet. Eine Reaktion erster Ordnung ist linearisiert, wenn der natürliche Logarithmus von  $c$  ( $\ln c$ ) gegen die Zeit aufgetragen wird. In CASSY Lab ist dafür das Diagramm „Test auf 1. Ordnung“ vorbereitet (siehe Abb. 4).

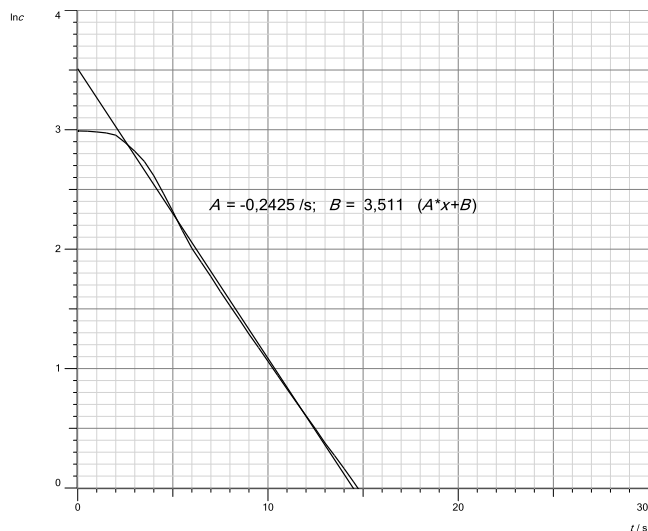


Abb. 4: Test auf 1. Ordnung. Auftragung des Logarithmus von  $c$  ( $\ln c$ ) gegen die Zeit.

Eine Reaktion zweiter Ordnung ist linearisiert, wenn die reziproke Konzentration ( $1/c$ ) gegen Zeit ( $t$ ) aufgetragen wird. Dafür ist in CASSY Lab das Diagramm „Test auf 2. Ordnung“ vorbereitet (siehe Abb. 5). Mit einem Blick kann so die Ordnung bestimmt werden.

Die Reaktion von Malachitgrün (MG) und Natronlauge folgt einer Kinetik 1. Ordnung. Nur hier zeigt sich ein linearer Verlauf (siehe Abb. 4). Die Steigung der Geraden wird mit

einer Ausgleichsgerade bestimmt ( $f(x)$  Anpassung durchführen  $\rightarrow$  Ausgleichsgerade). Aus der Steigung dieser Geraden kann die Geschwindigkeitskonstante nach der folgenden Formel bestimmt werden.

$$\ln c(\text{MG}) = -k \cdot t + \ln c_0(\text{MG})$$

Die Steigung beträgt:  $A = -0,242$ . Damit beträgt die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{MG}} = 0,24 \text{ s}^{-1}$ .

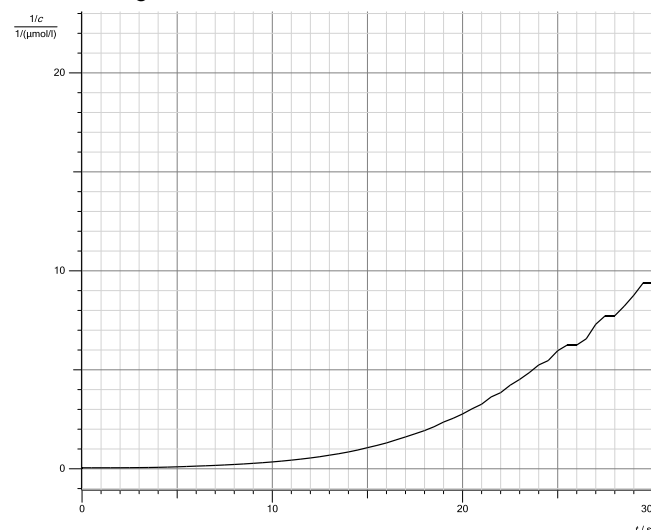


Abb. 5: Test auf 2. Ordnung. Auftragung der reziproken Konzentration ( $1/c$ ) gegen die Zeit.

Die Anfangskonzentration von Malachitgrün  $c_0$  ist dabei der Schnittpunkt mit der Y-Achse. Dieser wird deutlich zu hoch angegeben. Grund ist das langsame Einpipettieren von Natronlauge zu Beginn der Messung.

### Ergebnis

#### Ergebnisse aus der Analyse der Halbwertszeit

Bei der Zugabe von Natronlauge zur Malachitgrün-Lösung entfärbt sich diese schnell. Dies ist im Diagramm „Extinktion“ in CASSY-Lab gut zu sehen. Im Diagramm „Konzentration“ sinkt analog die Konzentration von Malachitgrün in der Lösung sehr schnell.

#### Reaktionsordnung

Bei der Reaktion handelt es sich daher um eine Reaktion 1. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration eines Reaktionspartners. Dies zeigt sich durch zwei Auswertungen:

1. Die Halbwertszeiten sind immer gleich lang.
2. Die Auftragung von  $\ln c$  gegen die Zeit ist linear.

Die Reaktion folgt jedoch einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung. Die Messdaten zeigen, dass die Reaktion nur von der Konzentration eines der Reaktionspartner abhängt. Die Hydroxidionen-Konzentration ist sehr viel größer als die Malachitgrün-Konzentration (Faktor ca. 10 000, 0,2 M zu 20  $\mu\text{M}$ ). Sie ändert sich damit im Reaktionsverlauf praktisch nicht und kann als konstant angesehen werden. So entsteht eine Reaktion pseudoerster Ordnung.

#### Geschwindigkeitskonstante $k$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wird auf zwei Wegen berechnet. Sowohl die Berechnung über die Halbwertszeit als auch die Berechnung über die Steigung der Geraden ergab eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k = 2,4 \text{ s}^{-1}$$

Dies ist die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion pseudoerster Ordnung. Würde die Konzentration von Natronlauge variiert, könnten jeweils andere Geschwindigkeitskonstanten gemessen werden. Die hier gemessene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion pseudoerster Ordnung enthält die konstante Konzentration der Natronlauge.

$$v = k \cdot c(\text{MG}) \cdot c(\text{NaOH}) = k_{\text{MG}} \cdot c(\text{MG})$$

Mit eingerechnet in die Geschwindigkeitskonstante ist die Konzentration der Natronlauge, die sich im Reaktionsverlauf praktisch nicht verändert.

Diese Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , die nicht von der Natronlauge-Konzentration abhängig ist, erfolgt in Versuch C4.1.3.1.

## Reinigung und Entsorgung

Gebrauchte Lösungen im Behälter für flüssige organische Abfälle (wasserlöslich) entsorgen. Eventuell Lösung vorher etwas eindampfen lassen.

**Beachte:** Auch die farblose Lösung enthält Malachitgrün.

Die angesetzte Natronlauge kann für weitere und andere Versuche verwendet werden. Soll sie entsorgt werden, die Natronlauge ggf. neutralisieren und mit viel Wasser in den Abfluss geben.