

## Reaktion von Malachitgrün mit Natronlauge: Einfluss der Konzentration

### Versuchsziele

- Malachitgrün mit Natronlauge entfärben.
- Den Reaktionsverlauf der Reaktion verfolgen und aufnehmen.
- Die Geschwindigkeit der Reaktion in Abhängigkeit der NaOH-Konzentration beobachten.
- Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  der Reaktion pseudoerster Ordnung bestimmen.
- Die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Reaktion zweiter Ordnung daraus berechnen.

### Grundlagen

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist abhängig von der Konzentration der beteiligten Stoffe. Diese ändert sich im Laufe der Reaktion, da die Eduktkonzentrationen ab- und die Produktkonzentrationen zunehmen. Wie die Reaktionsgeschwindigkeit von diesen Konzentrationen abhängt, wird im Geschwindigkeitsgesetz beschrieben. Für die Reaktion



lautet das Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$$

Die Ordnung einer Reaktion gibt an, in welcher Weise die Geschwindigkeit und die Konzentration zusammenhängen. Bei der hier genannten Reaktion hängt die Geschwindigkeit im Verlauf der Reaktion von beiden Reaktanden ab. Es handelt sich daher um eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Ordnung wird formell aus den Exponenten der beteiligten Reaktanden berechnet, muss jedoch experimentell bestimmt werden.

Bei einer Reaktion erster Ordnung hängt die Geschwindig-

keit nur von der Konzentration eines Reaktanden ab:

$$v = k \cdot c(A)$$

Reaktionen erster Ordnung können daher leicht untersucht werden. Wird bei Reaktionen 1. Ordnung der Logarithmus der Konzentration gegen die Zeit aufgetragen, ergibt dies eine Gerade. Die Steigung der Gerade entspricht dabei der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ .

Reaktionen können durch geeignete Reaktionsbedingungen in andere (Pseudo-) Ordnungen überführt werden. Eine Reaktion zweiter Ordnung kann als Reaktion pseudoerster Ordnung ablaufen. Dies ist dann möglich, wenn eines der Edukte in einem so großen Überschuss vorliegt, dass seine Konzentration im Reaktionsverlauf praktisch konstant bleibt.

Die Entfärbung von Malachitgrün (MG) durch Hydroxidionen ist laut Reaktionsgleichung (siehe Abb. 2) eine Reaktion 2. Ordnung. Malachitgrün ist ein Triphenylmethanfarbstoff. Es enthält ein planares Ringsystem, das für die Farbigkeit verantwortlich ist. Hydroxidionen greifen am zentralen C-Atom an und zerstören die Farbigkeit. Es handelt sich hier um eine bimolekulare Reaktion, bei der sich ein Hydroxid-Molekül und ein Malachitgrün-Molekül treffen.

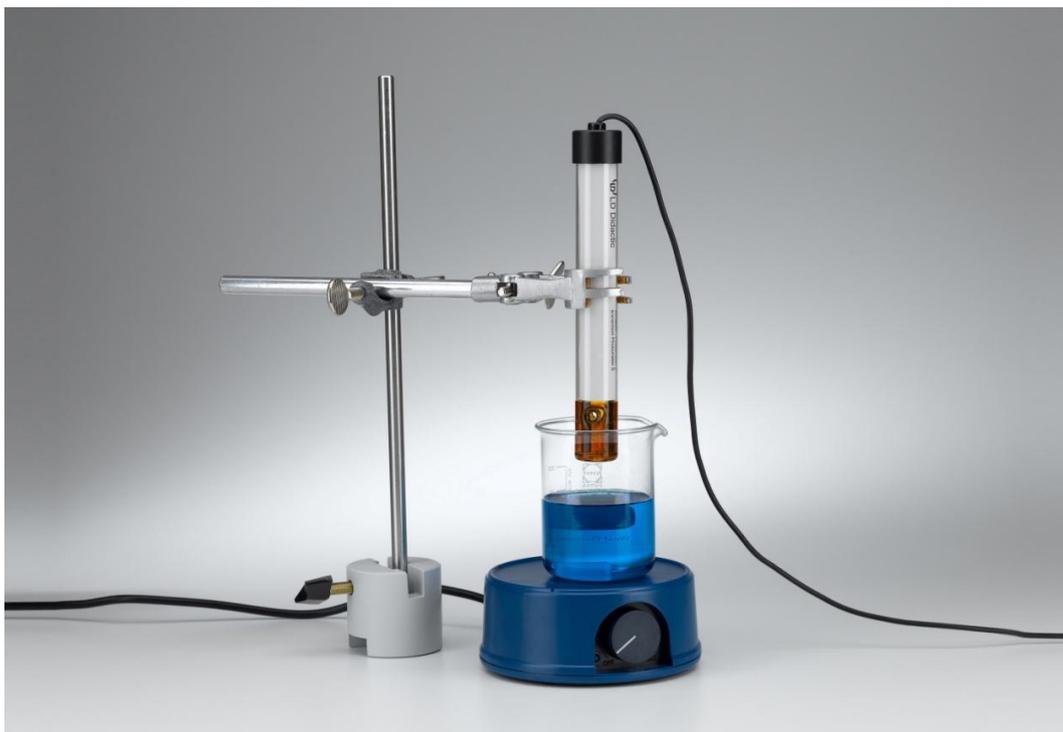


Abb. 1: Versuchsaufbau.

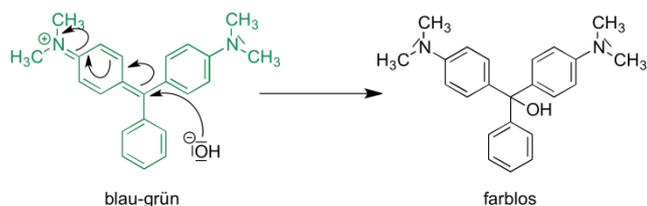


Abb. 2: Reaktion von Malachitgrün mit Hydroxidionen.

Werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass eine Komponente – hier Natronlauge – in einem sehr großen Überschuss vorliegt, so kann auch diese Reaktion in pseudoerster Ordnung ablaufen. Dann kann die Konzentration der Natronlauge in das Geschwindigkeitskonstante  $k$  eingerechnet werden.

Aus

$$v = k_2 \cdot c(\text{MG}) \cdot c(\text{NaOH})$$

wird

$$v = k_{\text{eff}} \cdot c(\text{MG}), \text{ mit } k_{\text{eff}} = k_2 \cdot c(\text{NaOH}).$$

Die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  ist von der Konzentration der Natronlauge abhängig, weil diese in die Berechnung einfließt.

In diesem Versuch soll dies zunächst nachvollzogen werden, indem verschiedene Konzentrationen von Natronlauge verwendet werden, um Malachitgrün zu entfärben. Die daraus berechneten effektiven Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{eff}}$  können dann in einem weiteren Diagramm gegen die Hydroxidionen-Konzentration aufgetragen werden. Dies ergibt eine Gerade, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  zweiter Ordnung darstellt.

## 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>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.
<b>Signalwort:</b> Gefahr	
Ethanol	
	<b>Gefahrenhinweise</b> H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. <b>Sicherheitshinweise</b> P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
<b>Signalwort:</b> Gefahr	

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
4 Magnetrührstäbchen, 25 mm x 6 mm Ø .....	666 851
4 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, 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-Plättchen 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  $\mu$ molar, 1 mg/l):* Für 500 ml Lösung 5 mg Malachitgrün abwiegen 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). Drei Bechergläser mit Magnetrührstäben 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 verwendete 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.

*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 vorgeben. 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 CASSY Lab im Parameter „Extinktion bei 20 $\mu$ M Malachitgrün“ eintragen. Daraus berechnet 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 Verdünnungs-

reihe 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. Es werden verschiedene Mengen von Natronlauge zur Entfärbung der Malachitgrün-Lösung eingesetzt (siehe Tabelle 1).

**Tab. 1:** Eingesetzte Konzentrationen von NaOH in der Reaktion und dafür benötigtes Volumen einer 5-molaren Natronlauge.

$c(\text{NaOH})$ in Reaktion	$V(\text{NaOH}, 5\text{mol/L})$
0,20 mol/l	6,0 ml
0,10 mol/l	3,0 ml
0,05 mol/l	1,5 ml

*Hinweis:* Das durch die Natronlauge erhöhte Volumen kann vernachlässigt werden.

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

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

5. 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.

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

7. Den Versuch mit einer geringeren Menge von Natronlauge (geringere Konzentration) wiederholen (siehe Tab. 1). Für jede Messung eines der bereitgestellten Bechergläser verwenden. Das Eintauchphotometer zwischen den Messungen mit Wasser aus der Spritzflasche reinigen.

*Hinweis:* Die Messreihen können in CASSY Lab direkt benannt werden. Dafür in das Feld neben der Messreihe die eingesetzte Konzentration eintragen.

### 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. Je geringer die Konzentration der Natronlauge ist, desto langsamer verläuft diese Entfärbung.

### 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 Malachitgrün-Konzentration umgerechnet. Das Diagramm mit der Messung der drei NaOH-Konzentrationen ist in Abbildung 3 dargestellt. Im Diagramm ist zu sehen, dass eine Halbierung der Konzentration an Natronlauge zu einer Halbierung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

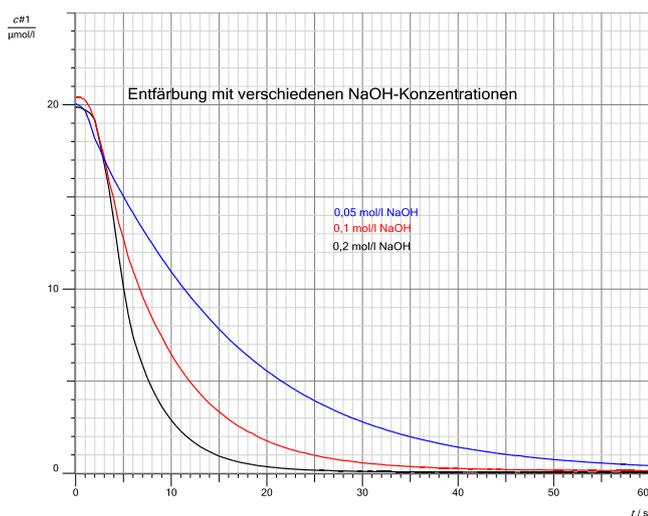


Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Malachitgrün-Konzentration bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen (jeweils angegeben).

#### Bestimmen der effektiven Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{eff}}$ der Reaktion pseudoerster Ordnung

Da es sich bei der Entfärbung von Malachitgrün um eine Reaktion pseudoerster Ordnung handelt, kann der Reaktionsverlauf linearisiert werden, indem der Logarithmus der Konzentration gegen die Zeit aufgetragen wird. Dies ist in CASSY Lab im Diagramm „Linearisierte Darstellung“ realisiert (siehe Abb. 4).

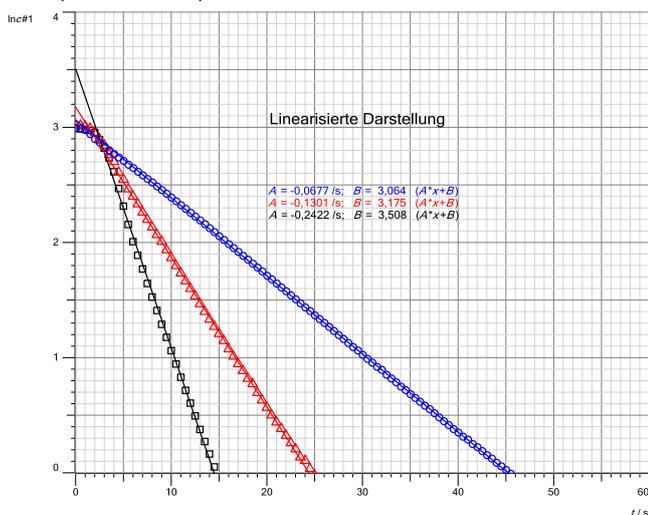


Abb. 4: Linearisierte Darstellung des Reaktionsverlauf zur Bestimmung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten.

Die Steigung der Geraden wird mit Ausgleichsgeraden bestimmt ( $f(x)$ Anpassung durchführen  $\rightarrow$  Ausgleichsgerade). Die Steigung dieser Geraden wird in der Statuszeile angezeigt und kann mit Drag & Drop ins Diagramm „gezogen“ werden. Aus der Steigung der Geraden („A“) kann die effektive Geschwindigkeitskonstante für jede Konzentration von Natronlauge aufgrund der folgenden Formel bestimmt werden.

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

In Tabelle 2 sind die Messwerte einer Beispielmessung eingetragen.

Tab. 2: Die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  wird durch Umdrehen des Vorzeichens aus der Steigung der Geraden A der linearisierten Darstellung bestimmt.

c(NaOH)	Steigung A	$k_{\text{eff}}$
0,20 mol/l	-0,242	0,242 s <sup>-1</sup>
0,10 mol/l	-0,130	0,130 s <sup>-1</sup>
0,05 mol/l	-0,067	0,068 s <sup>-1</sup>

#### Bestimmen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zweiter Ordnung

Aus den effektiven Geschwindigkeitskonstanten kann nun die echte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (dann zweiter Ordnung) bestimmt werden. Nach der Formel

$$k_{\text{eff}} = k_2 \cdot c(\text{NaOH})$$

kann die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Genauer ist jedoch die grafische Auswertung. Dafür wird die gemessene Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  gegen die NaOH-Konzentration aufgetragen (siehe Abb. 5).

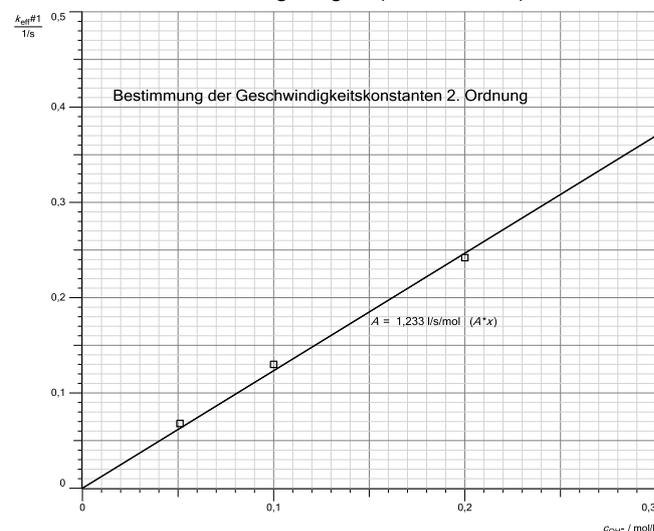


Abb. 5: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung. Dafür ist die effektive Geschwindigkeitskonstante gegen die Konzentration von Natronlauge aufgetragen.

In CASSY Lab ist das Diagramm „Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung“ vorbereitet. Hier wird nun die Tabelle manuell ausgefüllt. Dafür werden in die erste Spalte ( $c_{\text{OH}^-}$ ) die eingesetzten NaOH-Konzentrationen eingetippt. In die zweite Spalte ( $k_{\text{eff}}$ ) werden die effektiven Geschwindigkeitskonstanten eingetragen. Diese können mit drag & drop aus der Auswertung des entsprechenden Diagramms (Steigung A) in die Tabelle eingetragen werden. Das Vorzeichen dann per Hand umdrehen.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung nun eine Ursprungsgerade durch das Diagramm legen ( $f(x)$ Anpassung durchführen  $\rightarrow$  Ursprungsgerade). Eine Ursprungsgerade beginnt im Nullpunkt. Auch die Reaktionsgeschwindigkeit wäre ohne die Zugabe von Natronlauge Null. Die Steigung dieser Geraden A gibt die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  im Zeitgesetz 2. Ordnung der Reaktion von Malachitgrün mit Natronlauge an.

$$v = k_2 \cdot c(\text{MG}) \cdot c(\text{NaOH})$$

## Ergebnis

### Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung

Wird die Konzentrationsänderung von Malachitgrün logarithmiert und gegen die Zeit aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade. Es handelt sich also tatsächlich um eine Reaktion pseudoerster Ordnung. Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Werte zeigen, dass eine Halbierung der Konzentration von Natronlauge in etwa eine Halbierung der effektiven Geschwindigkeitskonstante zur Folge hat.

### Die Geschwindigkeitskonstante $k_2$ der Reaktion zweiter Ordnung

Durch Auftragung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten gegen die Konzentration von Natronlauge kann die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung bestimmt werden.

Die Steigung dieser Geraden A gibt die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  im Zeitgesetz 2. Ordnung der Reaktion von Malachitgrün mit Natronlauge an.

$$v = k_2 \cdot c(\text{MG}) \cdot c(\text{NaOH}) = k_{\text{eff}} \cdot c(\text{MG})$$

Die Steigung und damit die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  beträgt  $A = 1,233 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ .

## 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.