

Versuch K4. Zerfallsgeschwindigkeit (V 3.5)

I Ziel des Versuches

Es sollen die charakteristischen kinetischen Daten einer chemischen Reaktion (Reaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstante und Halbwertszeit) bestimmt werden. Dieses erfolgt am Beispiel der Zerfallsreaktion des Trioxalatomanganat(III)ions.

II Theoretischer Hintergrund

Manganat(II)ionen, Oxalsäure und Kaliumpermanganat reagieren beim Zusammengeben in wenigen Sekunden unter Bildung eines braungefärbten Komplexions $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, welches nach der Bruttoreaktion:



in praktisch farblose Endprodukte zerfällt.

III Leitfragen zum Versuch

- 1) Wie lässt sich aus zeitabhängigen Konzentrationsbestimmungen ableiten, ob es sich um eine Reaktion 0., 1. oder 2. Ordnung handelt?
- 2) Schlagen Sie eine weitverbreitete spektroskopische Methode vor, mit der Sie schnell und einfach den Reaktionsverlauf verfolgen können.
- 3) Wie hängt die Extinktion einer Lösung mit der Stoffmengenkonzentration zusammen?

IV Arbeitsauftrag zum Versuchstag

- 1) Erstellen Sie (alle Gruppenmitglieder einzeln!) im Vorfeld anhand der Versuchsanleitung einen Zettel (min. eine DIN A4 Seite) mit geeigneten Stichpunkten (inkl. kurzen Erklärungen und Formeln/Gleichungen) und bringen Sie diesen bitte zum Versuchstag mit.
Die Vorbereitungszettel aller Gruppenmitglieder werden am Versuchstag gestempelt und später dem Versuchsbericht als Anlage beigelegt.
- 2) Ermitteln Sie anhand einer Literaturrecherche einen Literaturwert für die Geschwindigkeitskonstante k der oben gezeigten Zerfallsreaktion

(Primärliteratur/Originalpublikationen, d.h. keine Literaturwerte aus anderen Versuchsanleitungen oder dem Internet).

V Versuchsbeschreibung und -durchführung

Der Thermostat wird in Betrieb genommen und eine Temperatur entsprechend der Zimmertemperatur eingestellt.

Die Messung der Zerfallsreaktion erfolgt bei einer Wellenlänge von 445 nm (Kontrolle auf dem Display oben links). Mittels der Cursortasten wird der Photometermodus eingestellt und über die Taste *Ent* bestätigt. Mittels der *F2*-Taste wird der Modus Abs eingestellt und mit *Ent*-Taste bestätigt. Sollte die Wellenlänge nicht 445 nm sein, kann sie mit der Taste *Set WL*, den Ziffertasten und der *Ent*-Taste eingestellt werden (Einstellung dauert etwas).

Das Abmessen der Lösungen geschieht mit Messzylindern.

Zuerst wird ein Becherglas mit 20 mL 0,1 M Mangansulfat, 35 mL 0,1 M Oxalsäurelösung und 20 mL Wasser gefüllt und diese Mischung wird in ein Küvettenröhrchen gegeben. Nach Temperierung wird das Röhrchen in das Photometer gestellt und der Nullwert durch Drücken der *100%/Baseline*-Taste eingestellt (danach etwas warten).

Für die erste Messreihe mischen Sie zügig in einem Becherglas 20 mL 0,1 M Mangansulfat, 70 mL 0,1 M Oxalsäure und 10 mL 0,01 M Kaliumpermanganatlösung. Nach dem Umrühren füllen Sie einen Teil der Lösung in ein Küvettenröhrchen und stellen es in das Photometer, starten die Stoppuhr und nehmen sofort die erste Ablesung vor. Die weiteren Ablesungen erfolgen in Abständen von erst 15 Sekunden, dann 30 Sekunden, dann jede Minute, usw. Gegen Ende der Reaktion erfolgen die Messungen in größeren Abständen von 5 Minuten. Die Messzeit soll insgesamt ca. 38 Minuten betragen.

Damit ein Erwärmen der Reaktionslösung vermieden wird, lässt man das Röhrchen nur kurzzeitig zur Extinktionsbestimmung im Gerät. Bei Zeitabständen von 1 Minute und mehr, wird die Probe immer wieder in das Wasserbad des Thermostaten gestellt. Kontrollieren Sie die Temperatur und versuchen Sie sie möglichst konstant zu halten.

Für die zweite Messreihe mischen Sie zügig in einem Becherglas 10 mL 0,1 M Mangansulfat, 35 mL 0,1 M Oxalsäure, 5 mL 0,01 M Kaliumpermanganatlösung und

50 mL Wasser. Der Messvorgang ist dann nach erneuter Kontrolle der Basislinie mit der anfangs angesetzten Lösung wie oben beschrieben erneut durchzuführen.

VI

a) Auswertung während des Versuchstages

Werten Sie die beiden Messreihen graphisch aus, indem E als Funktion der Zeit aufgetragen wird.

b) Auswertung nach dem Versuchstag

Bestimmen Sie anhand Ihrer Messwerte $E=E(t)$ und insgesamt drei Auftragungen die Reaktionsordnung (0., 1. oder 2. Ordnung). Begründen Sie Ihre Antwort! Für den untersuchten Fall ist $E_{\infty} = 0$ zu setzen; warum?

Aus der Darstellung der ermittelten Reaktionsordnung lesen Sie die Halbwertszeit $t_{1/2}$ ab.

- Setzen Sie Ihre Ergebnisse Literaturwert für die ermittelte Geschwindigkeitskonstante k in Beziehung.
- Für den Zerfall des Trioxalatomanganat(III)ions und vieler anderer chemischer Reaktionen findet man, ausgehend von Zimmertemperatur, bei Temperaturerhöhung um 10°C bzw. 10 K eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Wie groß darf die Temperaturschwankung höchstens sein, wenn der Fehler in k von $\pm 10\%$ nicht überschritten werden soll? Nehmen Sie an, dass für dieses kleine Temperaturintervall ein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Reaktionstemperatur besteht.
- Vergleichen Sie die Ergebnisse aus den beiden Messreihen für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.
- Führen Sie analoge Überlegungen für die Halbwertszeit durch.

VI Materialien

1. Verwendete Chemikalien

Mangansulfat:

Signalwort: Achtung



Gefahrenbezeichnung(en)

H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.

H411: Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

Oxalsäure:

Signalwort: Gefahr



Gefahrenbezeichnung(en)

H302 + H312: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt

H318: Verursacht schwere Augenschäden.

Vorsichtsmaßnahmen

P280: Schutzhandschuhe/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

Kaliumpermanganat

Signalwort: Gefahr



Gefahrenbezeichnung(en)

H272: Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

H410: Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

P220: Von Kleidung/brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.

P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P370 + P378: Bei Brand: Löschpulver oder Trockensand zum Löschen verwenden.

Versuch K4

Messprotokoll

„Zerfallsgeschwindigkeit“

Gruppe	Umgebungstemp.[°C]	Datum/ Stempel
Name		

20 mL 0,1 M Mangansulfatlösung, 70 mL 0,1 M Oxalsäurelösung, 10 mL 0,01 M Kaliumpermanganatlösung			50 mL Wasser 10 mL 0,1 M Mangansulfatlösung, 35 mL 0,1 M Oxalsäurelösung 5 mL 0,01 M Kaliumpermanganatlösung		
Temperatur:(±)°C			Temperatur:(±)°C		
<i>t</i> in s	<i>Extinktion</i>	ϑ in °C	<i>t</i> in s	<i>Extinktion</i>	ϑ in °C
0			0		
15			15		
30			30		
45			45		
60			60		
75			90		
90			120		
105			150		
120			180		
135			210		
150			240		
165			270		
180			300		
210			360		
240			420		
270			480		
300			660		
360			840		
420			1140		
480			1440		
660			1740		
840			2040		
1020			2340		
1320					
1620					
1920					
2220					