

Versuchsanleitungen

zur Posterpräsentation



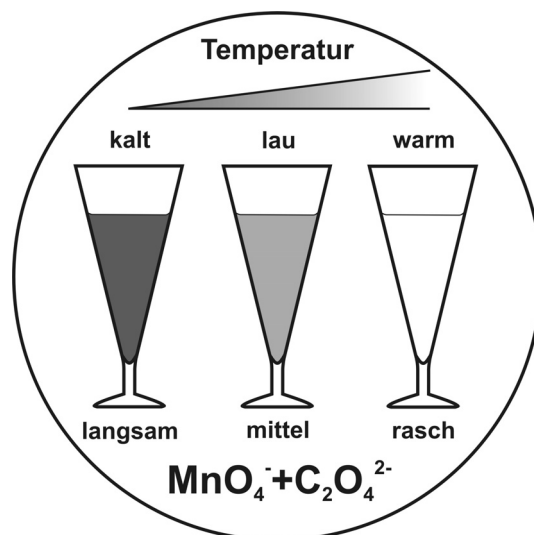
**“Das chemische Potenzial
in der Kinetik”**

Regina Rüffler, Georg Job

**Tagung der GDCh-Fachgruppe Chemieunterricht,
Ulm, 16.-19. September 2007**

**Weitere Informationen auf der Homepage:
www.job-stiftung.de**

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit



Geräte:

3 Kelchgläser
3 Bechergläser (250 mL)
3 Bechergläser (100 mL)
3 Glasstäbe
Messzylinder
Dewargefäß oder Plastischüssel
Heizrührer

Chemikalien:

0,2 M Kaliumpermanganat-Lösung
0,5 M Oxalsäure-Lösung
4 M Schwefelsäure
entionisiertes Wasser
zerstoßenes Eis

Sicherheitshinweise:

Kaliumpermanganat (KMnO_4): O, Xn, N R8-22-50/53 S2-60/61

Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$): Xn R21/22 S2-24/25

Schwefelsäure (H_2SO_4): C R35 S1/2-26-30-45



O



Xn



N



C

Bei der Arbeit sind Schutzbrille und Schutzhandschuhe zu tragen, da jeder Augen- und Hautkontakt mit den Substanzen zu vermeiden ist.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung: In jedes der drei 250 mL-Bechergläser gibt man 15 mL Oxalsäure-Lösung, 30 mL Schwefelsäure und 60 mL entionisiertes Wasser. Je 15 mL Kaliumpermanganat-Lösung werden in den drei 100 mL-Bechergläsern bereitgestellt. Ein 250 mL- und ein 100 mL-Becherglas werden im Eisbad auf ca. 0°C abgekühlt, zwei weitere Bechergläser im Wasserbad auf dem Heizrührer auf ca. 50°C erhitzt, die beiden letzten Bechergläser bei Raumtemperatur belassen.

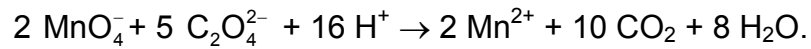
Durchführung: Die unterschiedlich temperierten angesäuerten Oxalsäure-Lösungen werden in die Kelchgläser gegossen. Anschließend gibt man zügig die kalte Kaliumpermanganat-Lösung, dann die zimmerwarme und schließlich die heiße zur zugehörigen Oxalsäure-Lösung und rührt jeweils um.

Beobachtung:

Die Lösungen entfärben sich von violett über weinrot und gelbbraun nach farblos; gleichzeitig wird eine Gasentwicklung beobachtet. Die Entfärbung tritt bei der heißen Lösung nach ca. 0,5 min, bei der zimmerwarmen nach ca. 2,5 min und bei der kalten nach ca. 15 min auf.

Erklärung:

Die violetten Permanganat-Ionen werden in schwefelsaurer Umgebung durch Oxalat-Ionen zu nahezu farblosen Mn^{2+} -Ionen reduziert, während die Oxalat-Ionen zu gasförmigem Kohlendioxid oxidiert werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist offensichtlich von der Temperatur abhängig. Je höher die Temperatur ist, umso schneller läuft normalerweise die Reaktion ab. Eine alte Faustformel (RGT-Regel) besagt, dass eine Temperaturerhöhung um 10 K im allgemeinen eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt (In Wirklichkeit liegt der Faktor zwischen 1,5 und 4). Eine detaillierte theoretische Betrachtung erfordert die Beschreibung anhand der sog. ARRHENIUS-Gleichung des Geschwindigkeitskoeffizienten, die wiederum Ausgangspunkt für die beiden wichtigsten Theorien zur Reaktionsgeschwindigkeit, die Stoßtheorie und die Theorie des Übergangszustandes, war.

Entsorgung:

Die Lösungen werden in den Behälter für Schwermetall-Abfall gefüllt.

H₂O₂-Zersetzung durch verschiedene Katalysatoren

Geräte:

3 Kelchgläser
Messzylinder
Spatel
(Küchenreibe
Styroporbox
Erlenmeyerkolben (200 mL)
Tuch aus Käseleinen oder Baumwoll-Teenetzt
Becherglas)

Chemikalien:

Wasserstoffperoxid-Lösung (6 Gew.-%)
0,1 M Eisen(III)-chlorid-Lösung
Mangandioxid (Braunstein) in Pulverform
Katalase-Lösung oder Kartoffelextrakt
(geschälte rohe Kartoffel
deionisiertes Wasser
zerstoßenes Eis)

Sicherheitshinweise:

Wasserstoffperoxid-Lösung (H₂O₂): Xn R22-41 S26-39
Mangandioxid (MnO₂): Xn R20/22 S25
Eisen(III)-chlorid (FeCl₃): Xn R22-38-41 S26-39



Xn

Bei der Arbeit sind Schutzbrille und Schutzhandschuhe zu tragen, da jeder Augen- und Hautkontakt mit den Substanzen zu vermeiden ist.

Versuchsdurchführung:

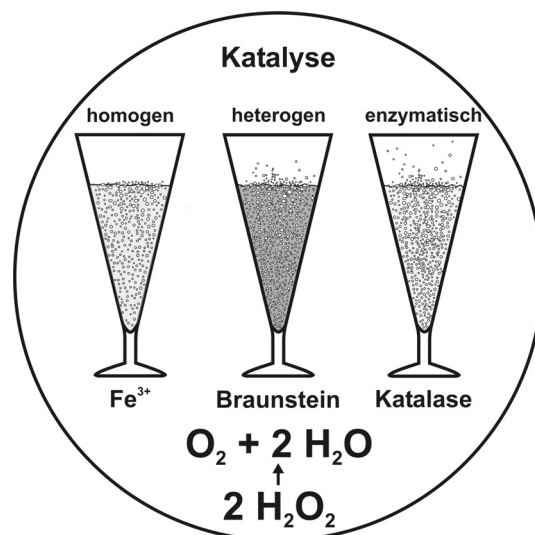
Vorbereitung des Kartoffelextraktes: Ca. 20 g der geschälten rohen Kartoffel werden mit einer Küchenreibe fein zerkleinert. Der faserige Brei wird in den 200 mL-Erlenmeyerkolben geschabt und mit 25 mL eisgekühltem deionisiertem Wasser versetzt. Der Kolben wird in Intervallen 15 min lang kräftig geschwenkt. Abschließend filtriert man die Suspension durch ein Tuch aus Käseleinen oder einen Baumwoll-Teefilter ab und fängt das zellfreie Kartoffelextrakt in einem eisgekühlten Becherglas auf.

Durchführung: In jedes der drei Kelchgläser füllt man 20 mL Wasserstoffperoxid-Lösung.

Homogene Katalyse: Zu der Lösung im ersten Kelchglas gibt man 2 mL Eisen(III)-chlorid-Lösung hinzu.

Heterogene Katalyse: Eine Spatelspitze Mangandioxid wird in das zweite Kelchglas gegeben.

Enzymatische Katalyse: 1 mL Katalase-Lösung oder alternativ 2 mL Kartoffelextrakt werden schließlich zu der Lösung im dritten Kelchglas hinzugefügt.



Beobachtung:

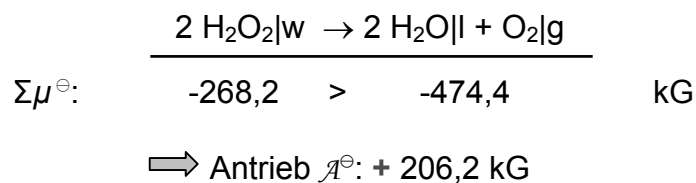
Homogene Katalyse: Es tritt eine Farbvertiefung der hellgelben Lösung in Richtung auf Bräunlich-orange auf. Auch setzt nach einiger Zeit eine deutliche Gasentwicklung ein. Mit dem Ende der Gasentwicklung bildet sich die hellgelbe Farbe zurück.

Heterogene Katalyse: Die Lösung schäumt stark auf, verbunden mit einer Nebelbildung. Das Mangandioxid verteilt sich über die gesamte Flüssigkeit und verleiht ihr eine dunkle Farbe. Auch beobachtet man eine deutliche Erwärmung.

Enzymatische Katalyse: Nach Zugabe der Katalase-Lösung wird eine starke Gasentwicklung beobachtet, und die Lösung erwärmt sich deutlich. Die durch die Katalase aus dem Kartoffelextrakt katalysierte Reaktion verläuft merklich schwächer, und es bildet sich eine ausgeprägte Schaumschicht aus.

Erklärung:

Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung kann in einer Disproportionierung in Wasser und Sauerstoff zerfallen:



Benötigte chemische Potenziale ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ kPa}$):

Stoff	Chemisches Potenzial μ^\ominus [kG]
$\text{H}_2\text{O}_2 \text{w}$	-134,1
$\text{H}_2\text{O} \text{l}$	-237,2
$\text{O}_2 \text{g}$	0

Der Antrieb der Reaktion ist positiv, d.h., sie ist thermodynamisch möglich. Allerdings ist die Geschwindigkeit der Zersetzung bei Raumtemperatur sehr klein. Durch geeignete Katalysatoren kann die Reaktion jedoch erheblich beschleunigt werden.

So wirken Fe^{3+} -Ionen als *homogener Katalysator*, d.h., umgesetzte Stoffe und Katalysator liegen in der gleichen Phase vor. Der Ablauf des katalytischen Zerfalls kann im wesentlichen anhand zweier Mechanismen erklärt werden, die auf einem wechselseitigen Redoxübergang $\text{Fe(III)}/\text{Fe(V)}$ (KREMER-STEIN-Mechanismus) bzw. $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ (HABER-WEISS-Mechanismus) beruhen.

Nach dem KREMER-STEIN-Mechanismus entsteht bei der Reaktion von Fe^{3+} mit H_2O_2 zunächst ein intermediärer Sauerstoffkomplex des Eisens, in dem es in der Oxidationsstufe +V vorliegt. Dieser reagiert mit einem weiteren H_2O_2 -Molekül zu Wasser und Sauerstoff, wobei Fe^{3+} zurückgebildet wird.



Nach dem HABER-WEISS-Mechanismus treten $\cdot\text{OH}$ -Radikale und $\text{HOO}\cdot$ -Radikale auf, die die Kettenträger für eine radikalische Kettenreaktion stellen. Dieser Mechanismus bietet damit eine gute Erklärung für die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Kettenstart: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HOO}\cdot + \text{H}^+$

Kettenfortführung: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \text{OH}\cdot$



Mangandioxid ist ein Beispiel für einen *heterogenen Katalysator*, d.h., Katalysator und umgesetzte Stoffe sind auf verschiedene Phasen verteilt. Die Oberfläche des festen Mangandioxids stellt offenbar eine günstige Umgebung für die Zersetzung des Wasserstoffperoxids dar, doch wird der Mechanismus noch nicht sehr gut verstanden. Da die Reaktion nur an der Oberfläche abläuft, spielt die Größe der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Daher wird das Mangandioxid in Form eines feinen Pulvers eingesetzt. Der beobachtete Nebel wird durch kondensierenden Wasserdampf, vermischt mit Sauerstoffgas, verursacht.

Die *enzymatische Katalyse* nimmt eine Zwischenstellung ein, da es sich bei den Enzymen um Proteine, d.h. Makromoleküle mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm, handelt, die in Lösung kolloidal vorliegen und meist weitaus größer als die Substratmoleküle sind. Das Zellgift Wasserstoffperoxid wird im lebenden Organismus durch eine Reihe von Prozessen erzeugt. Entsprechend findet man das auf seine Zerstörung spezialisierte Enzym Katalase an vielen Stellen im menschlichen Körper, insbesondere aber in der Leber und in den roten Blutkörperchen. Da Wasserstoffperoxid jedoch alle aeroben Organismen bedroht, findet sich Katalase auch in pflanzlichen Geweben, insbesondere in Speicherorganen wie z.B. Kartoffelknollen oder den fleischigen Bestandteilen von Früchten.

Die detaillierte Struktur der Katalase differiert zwar von Organismus zu Organismus, doch ähnelt ihre allgemeine quaternäre Struktur der des Hämoglobins. So handelt es sich bei der Katalase um ein tetrameres Häm-in-Enzym, das aus vier tetraedrisch angeordneten Untereinheiten mit jeweils mehr als 500 Aminosäuren besteht. Jede Untereinheit enthält eine Hämgruppe, wobei sich im Zentrum des Porphyrinkomplexes Eisen in der Oxidationsstufe +III befindet (im Gegensatz zu +II im Hämoglobin). Das Eisen kann in einem Oxidation und Reduktion umfassenden Zyklus formal zu +V oxidiert werden, aber die Vorgänge am aktiven Zentrum des Enzyms sind noch nicht sehr gut verstanden. Doch fördert offenbar der Einbau der Eisen-Ionen in den Porphyrinring und in das Enzymprotein ihre katalytische Fähigkeit, denn die Wirkung von Katalase ist weitaus stärker als die der Eisen-Ionen in Lösung.

Entsorgung:

Die Wasserstoffperoxid-Lösungen können in verdünnter Form über das Abwasser entsorgt werden. Mangandioxid kann nach dem Trocknen wieder verwendet werden; alternativ kann es dem Restmüll zugeführt werden.

Hemmung des Enzyms Katalase

Geräte:

2 kleine Bechergläser
2 Petrischalen
Pinzette

Chemikalien:

geschälte rohe Kartoffel
Wasserstoffperoxid-Lösung (6 Gew.-%)
Quecksilber(II)chlorid-Lösung (0,1 Gew.-%)
entionisiertes Wasser

Sicherheitshinweise:

Wasserstoffperoxid-Lösung (H₂O₂): Xn R22-41 S26-39

Quecksilber(II)chlorid (HgCl₂): T+, N R28-34-48/24/25-50/53 S1/2-36/37/39-45-60-61



Xn



T



N

Quecksilber(II)-chlorid ist hochgiftig! Es kann auch über die intakte Haut aufgenommen werden. Prinzipiell führt der Stoff zu Augenreizungen.

Bei der Arbeit sind unbedingt Schutzbrille und Schutzhandschuhe zu tragen, da jeder Augen- und Hautkontakt mit den Substanzen zu vermeiden ist. Auch ist für eine ausreichende Belüftung zu sorgen.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung: Aus der Kartoffel werden zwei etwa gleich große Stücke herausgeschnitten. In das erste Becherglas werden 20 mL Quecksilber(II)-chlorid-Lösung, in das zweite 20 mL entionisiertes Wasser gefüllt. Dann wird in jedes der Bechergläser ein Kartoffelstück gegeben und dort für etwa 1 min belassen. In die beiden Petrischalen wird Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllt.

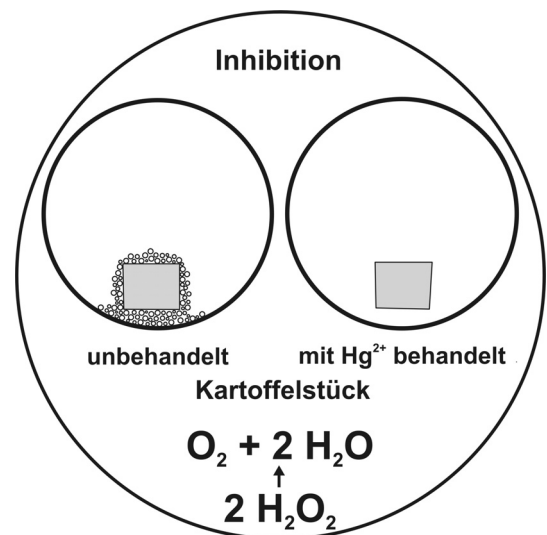
Durchführung: Die beiden Kartoffelstücke werden mit einer Pinzette aus den Bechergläsern entnommen und in die mit Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllten Petrischalen gegeben.

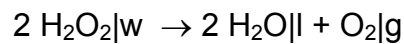
Beobachtung:

An dem unbehandelten Kartoffelstück setzt sofort eine starke Schaumbildung ein, bedingt durch die Entwicklung eines Gases. An dem mit HgCl₂-Lösung behandelten Kartoffelstück bleibt die Gasentwicklung hingegen nahezu aus.

Erklärung:

Die Disproportionierung des Wasserstoffperoxids in wässriger Lösung in Wasser und Sauerstoff gemäß





wird durch das u.a. in Kartoffeln enthaltene reaktionsspezifische Enzym Katalase stark beschleunigt.

Die Tertiär- und Quartärstruktur von Proteinen und damit auch von Enzymen wird insbesondere durch Disulfidbrücken zwischen Cystein-Seitenketten stabilisiert. Schwermetallionen, vor allem das hochgiftige Hg^{2+} , besitzen eine ausgeprägte Affinität zu (anionischem) Schwefel. Sie können daher die Disulfidbindungen aufbrechen und damit die räumliche Anordnung des Proteins verändern. Dies beeinflusst auch die Struktur des aktiven Zentrums; das Enzym verliert irreversibel seine katalytischen Eigenschaften. Man spricht auch von einer Vergiftung des Enzyms.

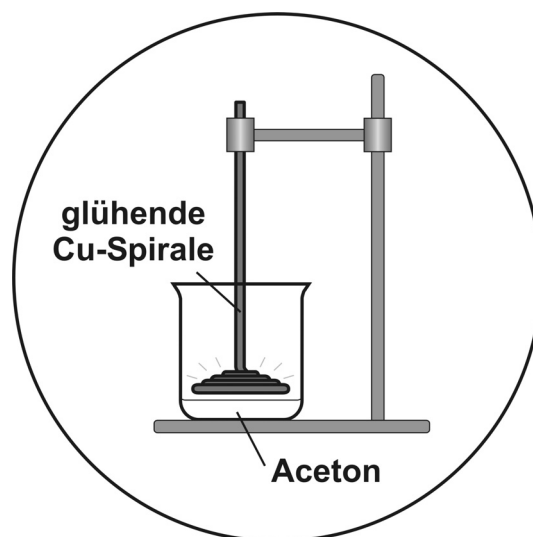
Entsorgung:

Die quecksilberhaltige Lösung muss als (Hg-haltiger) Schwermetallabfall entsorgt werden.

Katalyse der Acetonoxidation durch Kupfer

Geräte:

Becherglas (400 mL)
Stativ, Muffe, Klammer
Spirale aus 2 mm dickem Kupferdraht
großer Labor-Gasbrenner
Tiegelzange



Chemikalien:

Aceton

Sicherheitshinweise:

Aceton (CH₃COCH₃): F, Xi R11-36-66-67 S9-16-26



F



Xi

Sowohl die Flüssigkeit als auch der Dampf sind leichtentzündlich. Da Aceton einen relativ hohen Dampfdruck hat, muss bei der Arbeit für eine ausreichende Belüftung gesorgt sein. Auch sind Schutzbrille und Schutzhandschuhe zu tragen.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung: Etwa 30 mL Aceton werden in das Becherglas gegeben. Die Klammer mit der Kupferspirale wird so mit der Muffe am Stativ befestigt, dass sich die Spirale etwa 1 cm oberhalb der Acetonoberfläche befindet.

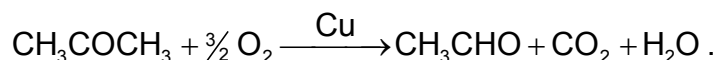
Durchführung: Nachdem die Kupferspirale vom Stativ entfernt wurde, wird sie im Laborgasbrenner erhitzt, bis alle Windungen rot glühen. Anschließend wird sie schnell wieder über dem Becherglas in der früheren Position befestigt.

Beobachtung:

Die Spirale glüht mit schwankender Helligkeit und in wellenförmig wechselnden Farben von schwarz bis hellorange weiter. Auch kann deutlich ein typischer stechender Geruch nach Aldehyden wahrgenommen werden.

Beobachtung:

Aceton wird zu Acetaldehyd, Kohlendioxid und Wasser oxidiert,



Die Reaktion wird durch Kupfer heterogen katalysiert. Zunächst wird das Kupfer selbst zu Kupferoxid oxidiert; anschließend überträgt es den Sauerstoff auf das Aceton, wobei es selbst in die metallische Form zurückkehrt. Die katalytischen Oberflächeneffekte werden dabei durch das periodische Aufglühen und das Changieren der Farbe sichtbar. Die Belegung mit Sauerstoff (Bildung von Kupferoxiden) ist dabei für die dunkle Färbung der Oberfläche verantwortlich. Bei der anschließende Reaktion mit Aceton wird die Spirale

wegen der Abgabe des Sauerstoffs wieder blank und beginnt auf Grund der freigesetzten Reaktionsenergie zu glühen.

Entsorgung:

Das restliche Aceton wird in einem Behälter für halogenfreie Lösemittel gesammelt. Alternativ kann es auch redestilliert werden.

Katalytischer Gasentzünder

Geräte:

Druckminderer
ausgezogenes Glasrohr
Schlauch
Pinzette
Petrischale
(Becherglas (50 mL)
Glasstab)

Chemikalien:

Wasserstoff (aus Gasflasche)
Platinquarzwolle oder Platin auf Aktivkohle
(Quarzwolle
Natriumhexachloroplatinat(IV)-hexahydrat
Ascorbinsäure-Lösung (5 Gew.-%)
entionisiertes Wasser)

Sicherheitshinweise:

Wasserstoff (H₂): F+ R12 S9-16-33

Natriumhexachloroplatinat(IV)-hexahydrat (Na₂PtCl₆·6 H₂O): T R25-41-42/43 S22-26-36/39-45

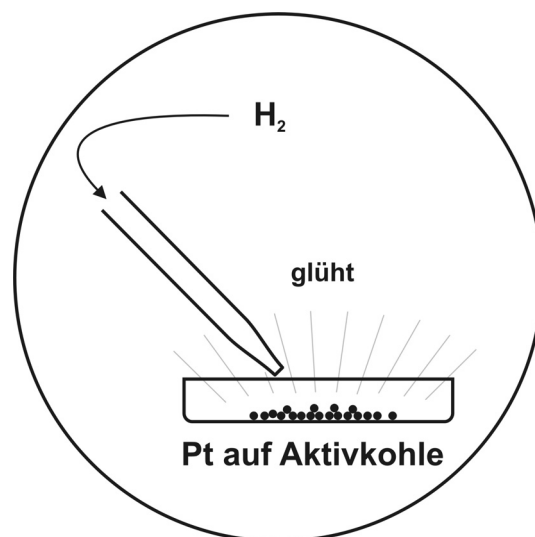
Ascorbinsäure (C₆H₈O₆): S24/25



F(+)



T



Wasserstoff ist ein hochentzündliches Gas, das mit Luft (Explosionsgrenzen in Luft 4-75 Vol.%) explosionsartig reagieren kann.

Bei der Versuchsdurchführung sind Schutzbrille und möglichst auch Arbeitshandschuhe zu tragen. Außerdem muss auf Grund des entweichenden Wasserstoffs für eine ausreichende Belüftung gesorgt sein.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung der Platinquarzwolle: Man löst 10 mg Natriumhexachloroplatinat(IV)-hexahydrat in 20 mL entionisiertem Wasser. Die Quarzwolle wird mit Aceton gewaschen, um störende Rückstände von der Oberfläche zu entfernen und gut getrocknet. Die Hexachloroplatinat-Lösung und 10 mL Ascorbinsäurelösung werden in das Becherglas gegeben. Man rührt gut um und fügt eine „Flocke“ der gereinigten Quarzwolle (etwa 0,5-0,6 g) hinzu. Nach einigen Stunden färbt sich die Lösung aufgrund des ausfallenden Platins dunkel. Die Mischung sollte im abgedeckten Becherglas *mindestens über Nacht* stehen bleiben, wobei darauf zu achten ist, dass die Quarzwolle immer von Flüssigkeit bedeckt bleibt. Anschließend wird die Wolle aus der Lösung entnommen, gut mit entionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Vor der Verwendung muss die Platinquarzwolle zur Aktivierung kurz ausgeglüht werden.

Durchführung: Wasserstoff wird aus einer Gasflasche auf Platinquarzwolle, die mit einer Pinzette gehalten wird bzw. ein Häufchen Platin-Aktivkohle in einer Petrischale geleitet,

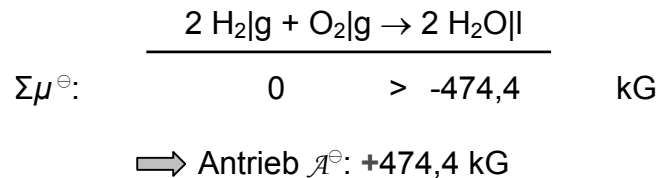
wobei sich ein Bausch Glaswolle als Rückschlagsicherung in der Glasspitze befinden sollte.

Beobachtung:

Nach kurzer Zeit beginnt der Katalysator zu glühen, und das Gas entzündet sich mit einem leisen Knall. Das Gas brennt mit ruhiger, nahezu farbloser Flamme weiter.

Erklärung:

Wasserstoff "verbrennt" mit Sauerstoff zu Wasser gemäß



Benötigte chemische Potenziale ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101.3 \text{ kPa}$):

Substance	Chemical potential μ^\ominus [kG]
H ₂ g	0
O ₂	0
H ₂ O l	-237,2

Der Antrieb der Reaktion ist positiv, d.h., sie kann prinzipiell freiwillig ablaufen. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur sehr klein, da die „Aktivierungsschwelle“ auf dem Weg von den Reaktanten zu den Produkten zu hoch ist. Diese Schwelle kann durch Entzündung mit der Flamme einer Streichholzes oder einer Kerze überwunden werden („Knallgasreaktion“). Im Gegensatz dazu eröffnet feinverteiltes Platin als Katalysator den Reaktionspartnern einen Weg über einen „Pass“ mit niedrigerer Aktivierungsschwelle. Das Wasserstoffgas entzündet sich, auch ohne dass ein Zündfunke vorhanden ist. Auf der Basis dieses Effektes entwickelte Johann Wolfgang Döbereiner im Jahre 1823 das berühmte „Döbereinersche Feuerzeug“.

Offenbar liefert die Oberfläche des Platins eine für den Ablauf der Reaktion günstige Umgebung. Es scheint, dass sowohl H₂ als auch O₂ chemisorbiert werden und dabei dissoziieren. Bei der schrittweisen Reaktion der chemisorbierten Atome (zunächst diffundiert ein H-Atom zu einem adsorbierten O-Atom, wobei sich eine oberflächenkoordinierte Hydroxylgruppe bildet, die dann mit einem zweiten H-Atom reagiert) wird Wasser gebildet. Da die reaktionsbeschleunigende Wirkung des festen Katalysators von den Oberflächenatomen ausgeht, ist eine möglichst große Oberfläche und damit ein hoher Zerteilungsgrad des Platins wünschenswert. Die sehr kleinen Teilchen des katalytisch aktiven Materials werden zur Stabilisierung auf Trägermaterialien aufgebracht, in unserem Fall auf Quarzwolle oder Aktivkohle.

Entsorgung:

Der Katalysator kann viele Male (bis zu zwei Jahre lang) benutzt werden. Anschließend muss das Platin als Schwermetallabfall entsorgt werden.