

Reaktionskinetik am Beispiel Fixiersalz (v. A. Reichert)

Einleitung:

In der Reaktionskinetik spielt die Reaktion zwischen Fixiersalz und Schwefelsäure in der Schule insofern eine wichtige Rolle, als sich mit ihr das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ebenso gut in Schülerübungen ableiten lässt, wie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. In verschiedenen Experimentierbüchern wird dabei vorgeschlagen, den Endpunkt der Reaktion dadurch zu ermitteln, dass man das Reaktionsgefäß auf ein weißes Blatt Papier stellt, auf das man ein schwarzes Kreuz zeichnet. Die Zeit wird gestoppt, wenn man das Kreuz nicht mehr sieht. Nach eigenen Erfahrungen mit Schülern erhält man nach diesem Verfahren insgesamt einigermaßen brauchbare, aber doch schlecht reproduzierbare Ergebnisse. Sie weichen außerdem bei verschiedenen Experimentiergruppen stark von einander ab, so dass eine sinnvolle Mittelwertbildung häufig nicht möglich ist. Dieses Problem lässt sich umgehen, wenn man zur Erkennung des Endpunktes die kleine Schaltung aus Abb. 1 einsetzt. Es handelt sich dabei um einen Schwellwertschalter, der über einen Photowiderstand gesteuert wird.

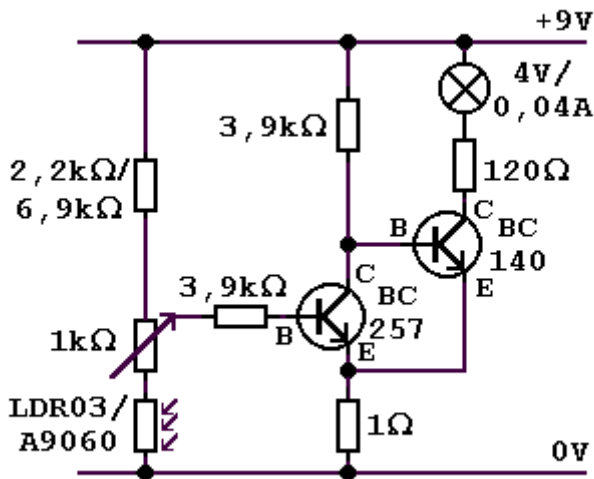


Abb.1: Schaltplan

Bauteile und Aufbau:

Die Schaltung lässt sich auf zweierlei Art verwirklichen. Entweder benutzt man die Elektronikbaukästen, die in verschiedenen Physiksammlungen vorhanden sind, oder man verlötet die Bauteile auf einer Lochrasterplatine und baut sie in ein kleines Gehäuse ein. Mit etwas Löt- und Bastelerfahrung stellt der zweite Weg kein großes Hindernis dar. Er hat auf jeden Fall den Vorteil, dass man ein kompaktes Gerät erhält, das die Schüler sehr einfach handhaben können. Außerdem ist die Gefahr dann wesentlich geringer, dass durch unsachgemäße Behandlung

während des Versuches Bauteile zerstört werden. Man benötigt folgende Teile:

Menge	Teil
2	Widerstände, 3,9 k Ω , 0,25 W
1	Widerstand, 1 Ω , 0,25 W
1	Widerstand, 2,2 k Ω /6,9 k Ω , 0,25 W
1	Widerstand, 120 Ω , 0,25 W
1	Transistor, BC 257
1	Transistor, BC 140/10
1	Fassung E 10
1	Glühbirnchen, 4V, 0,04A
1	Platine mit Lötstreifen, RM 2,64 mm, 50x90 mm
1	Gehäuse mit Batteriefach (9V Blockbatterie), 80x60x23 mm
2	Telefonbuchsen, 1 rot, 1 schwarz für 8 mm Stecker
1	Fotowiderstand, LD R07, LDR 03 oder A 9060
1	Potentiometer, 1 k Ω lin, 0,4 W
1	Mikroschalter, ein/aus
1	Knopf für 6 mm Achse, passend zum Potentiometer
1	Batterieclip für 9 V Blockbatterie
1	Schraube 3*10 mm mit Mutter
	Lötmaterial

Tabelle 1: Bauteile

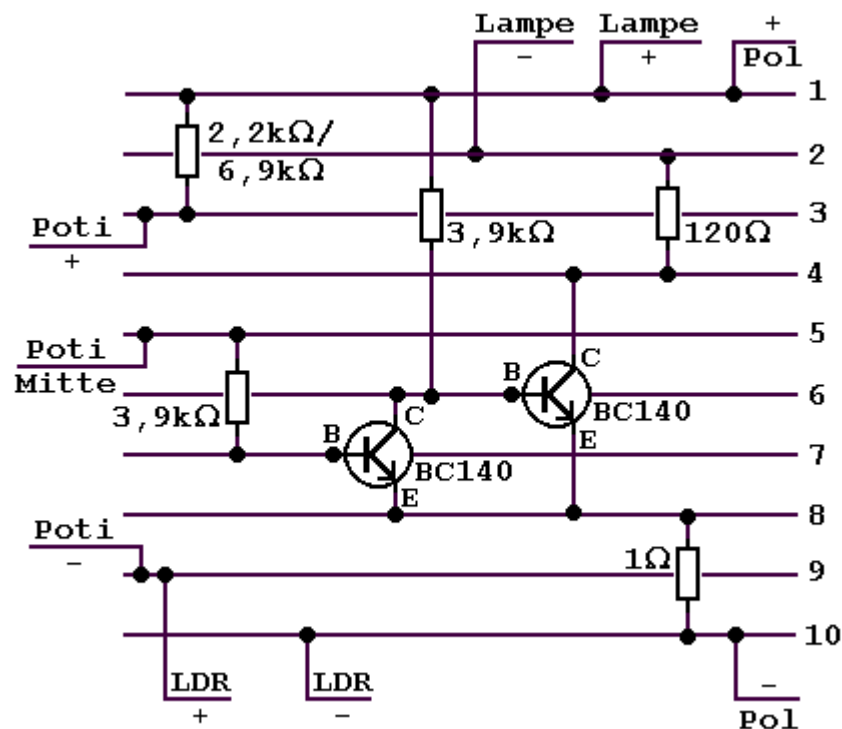


Abb.2: Verschaltung auf einer Lochrasterplatine

Abb.2 zeigt die Anordnung der Teile auf einer Lochrasterplatine. Die Größe des Vorwiderstandes für den LDR hängt vom ver-

wendeten Fotowiderstand ab. Beim LDR 03 oder LDR 05 beträgt er 2,2 k Ω , beim A9060 6,9 k Ω . Auf jeden Fall sollte die Schaltung so empfindlich sein, dass man in 20 cm Entfernung vor einer 40 W Schreibtischlampe die Kontrolllampe durch Drehen des Potentiometers gerade noch einschalten kann. Die Kontrolllampe befestigt man am Gehäuse mit einer kleinen Fassung, die ihrerseits über eine kleine Schraube am Gehäuse festgemacht wird. Das Potentiometer lässt sich direkt mit der beiliegenden Mutter verschrauben. Den Photowiderstand bringt man so auf der Platine an, dass seine lichtempfindliche Fläche in ein kleines Loch in der Stirnfläche des Gehäuses passt. Die benötigte Betriebsspannung entnimmt man einer 9 V Blockbatterie, die bei einem Gehäuse mit Batteriefach direkt im Gehäuse versenkt wird, nachdem man sie an einen Batterieclip angeschlossen hat. Den Ein/Aus-Schalter verschraubt man an einer Seitenfläche des Gehäuses. Er wird zwischen den Pluspol des Batterieclips und den Pluspol der Schaltung gelegt. Abb. 3. zeigt den fertigen Trübungsanzeiger.



Abb.3:
Fertiger Trübungsanzeiger

An der roten und schwarzen Buchse kann man ein Steuersignal entnehmen, mit dem eine elektronische Uhr nach Erreichen der eingestellten Trübung automatisch gestoppt werden kann. Dazu werden die Buchsen mit dem Stoppeingang der Uhr verbunden.

Einsatz und Betrieb:

Um mit dem Trübungsschalter die Reaktionszeiten für verschiedene Konzentrationen an Fixiersalz und verschiedene Temperaturen zu messen, benutzt man den Aufbau nach Abb.4. Als Lampe dient eine Experimentierlampe mit 30 W aus der Physiksammlung, deren Licht durch Verstellen der Kondensorlinse auf den LDR gebündelt wird. Gegebenenfalls verbindet man den Steuerausgang der Schaltung mit dem Stoppeingang einer elektronischen Uhr oder eines Messwerterfassungssystem, wie z. B. Cassy von Leybold, das an einen Computer angeschlossen wird. Als Glasgefäß bietet sich ein kleiner Standzylinder an, wobei man darauf

achten sollte, dass der Photowiderstand nicht von einer eventuell vorhandenen Schrift auf dem Zylinder verdeckt wird. Vor der ersten Messung bringt man zwischen die Lampe und den Trübungsanzeiger einen Standzylinder mit 50 ml Wasser. Dann stellt man das Potentiometer so ein, dass die Lampe gerade aufleuchtet. Soll die Lampe erst bei stärkerer Trübung erlöschen, so dreht man das Potentiometer etwas über diesen Punkt hinaus. Danach darf das Potentiometer nicht mehr verstellt werden.

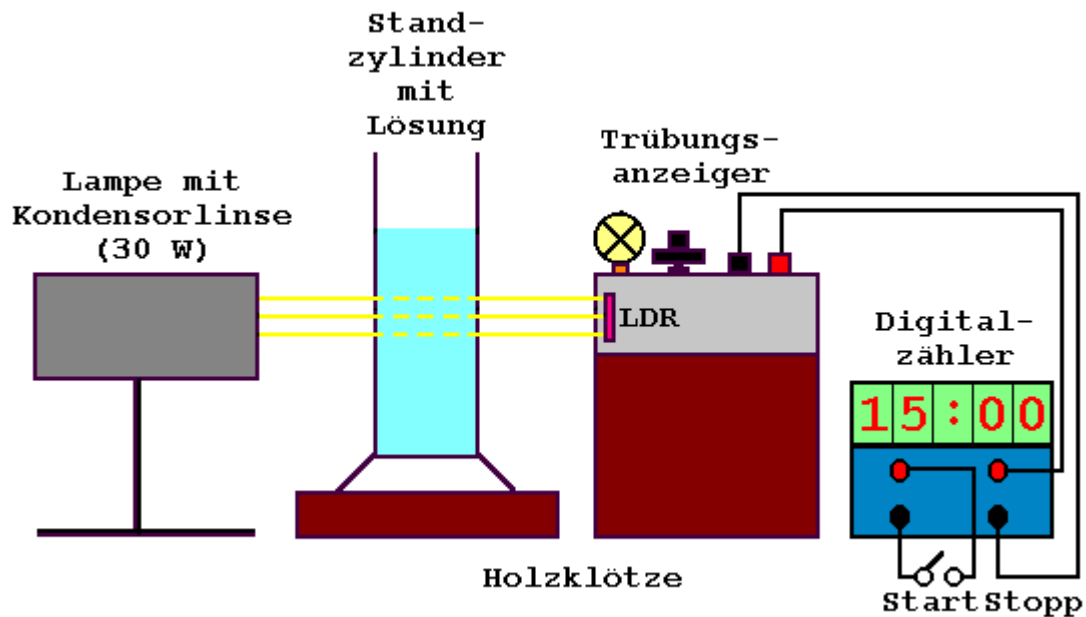


Abb.4: Versuchsaufbau

Versuch 1:

Durchführung:

Man füllt den Standzylinder statt mit Wasser mit 50 ml Fixiersalzlösung der Konzentration $c^* = 0,2 \text{ mol/l}$, gibt 5 ml Schwefelsäure der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$ hinzu, rührt um und startet die Uhr von Hand. Das gilt auch für eine elektronische Uhr. Erlischt die Lampe, so stoppt man die Uhr. Bei Verwendung einer elektronischen Uhr stoppt sie automatisch, wenn man den Steuerausgang der Schaltung an den Stoppeingang der Uhr angeschlossen hat. Den Versuch wiederholt man anschließend mit verschiedenen Konzentrationen der Fixiersalzlösung.

Ergebnisse:

Man erhält dabei Tabelle 2.

Auswertung:

Um die Versuchsergebnisse auswerten zu können, errechnet man zunächst die Konzentrationen c an Fixiersalz in den einzelnen Versuchen. Es gilt:

$$c = c^*(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / (V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) + V(\text{H}_2\text{SO}_4))$$

Außerdem benötigt man noch $1/t$, da die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zu t ist. Damit erhält man Tabelle 3, die man mit Excel auswerten kann.

V(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	V(H ₂ O) [ml]	V(H ₂ SO ₄) [ml]	t [s]
50	0	5	29
45	5	5	32
40	10	5	37
35	15	5	44
30	20	5	51
25	25	5	58
20	30	5	80
15	35	5	106
10	40	5	171

Tabelle 2: Versuchsergebnisse Versuch 1

c [mol/l]	1/t [1/s]
0,1818	0,0345
0,1636	0,0313
0,1454	0,0270
0,1273	0,0227
0,1091	0,0196
0,0909	0,0172
0,0727	0,0125
0,0545	0,0094
0,0364	0,0058

**Tabelle 3:
Konzentration in
Abhängigkeit von 1/t**

Man bekommt die Kurve in Abb.5.

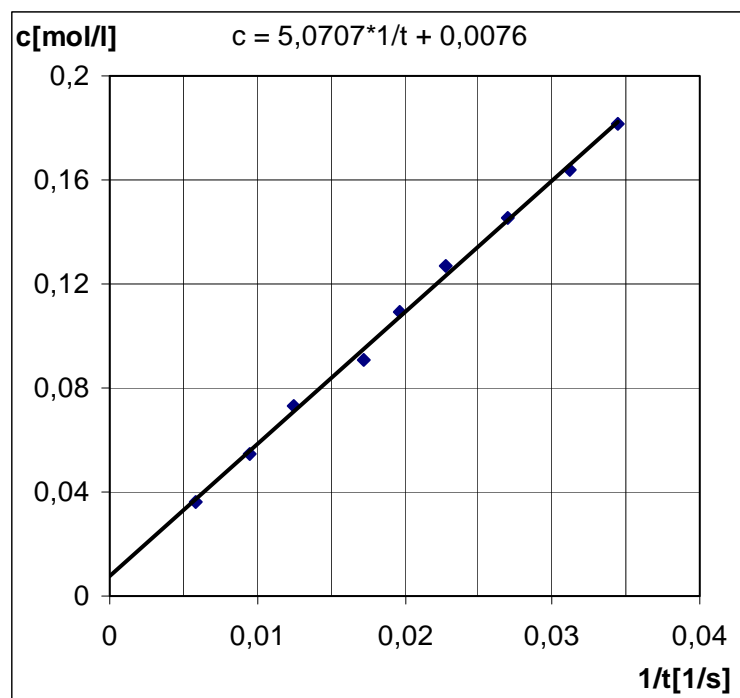
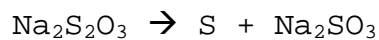


Abb.5: Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit

Auffallend ist, dass die Gerade nicht durch den Nullpunkt verläuft. Das wird allerdings verständlich, wenn man sich überlegt, dass die Konzentration an Fixiersalz während des Versuches sinkt, da es sich in Schwefel umwandelt. Entspricht die Ausgangskonzentration c der Konzentration des y-Achsenabschnittes, so würde es offensichtlich unendlich lange dauern, bis die Uhr stoppt, da dann $1/t$ gleich Null ist. Diese Konzentration ist also mindestens erforderlich, um eine endliche Zeit zu erhalten. Sie ist damit aber auch die Konzentration Δc , die an Schwefel gebildet wurde, wenn die Uhr stehen bleibt, da Fixiersalz und Schwefel nach der Reaktionsgleichung



im Verhältnis 1:1 reagieren. Somit kann man die Reaktionsgeschwindigkeiten v in den einzelnen Teilversuchen ermitteln, wobei sich die errechneten Werte jeweils auf die mittlere Versuchskonzentrationen c_m beziehen. Denn während der Reaktion sinkt die Fixiersalzkonzentration um Δc ab, weil sich Fixiersalz in Schwefel umsetzt. Es gelten folgende Beziehungen:

$$c_m = c - \Delta c/2$$

$$v = \Delta c/\Delta t = \Delta c/t$$

da die Uhr jeweils mit Null gestartet wird. Damit bekommt man für die Reaktionsgeschwindigkeiten v in Abhängigkeit von der mittleren Konzentration c_m Tabelle 4:

c_m [mmol/l]	v [mmol/l*s]
32,6	0,044
50,7	0,072
68,9	0,095
87,1	0,131
105,3	0,149
123,5	0,173
141,6	0,205
159,8	0,238
178,0	0,262

Tabelle 4:
Reaktionsgeschwindigkeiten
in Abhängigkeit von
der mittleren Konzentration

Wertet man diese Tabelle aus, so erhält man die Kurve in Abb. 6. Es ergibt sich fast eine Ursprungsgerade. Damit gilt für den Zerfall von Fixiersalz bezogen auf die Konzentration an Fixiersalz folgendes Geschwindigkeit/Konzentration-Gesetz:

$$v = k \cdot c$$

mit k als Geschwindigkeitskonstante. Für sie gilt:

$$k = 0,0015 \text{ 1/s.}$$

Es liegt eine Reaktion 1. Ordnung vor.

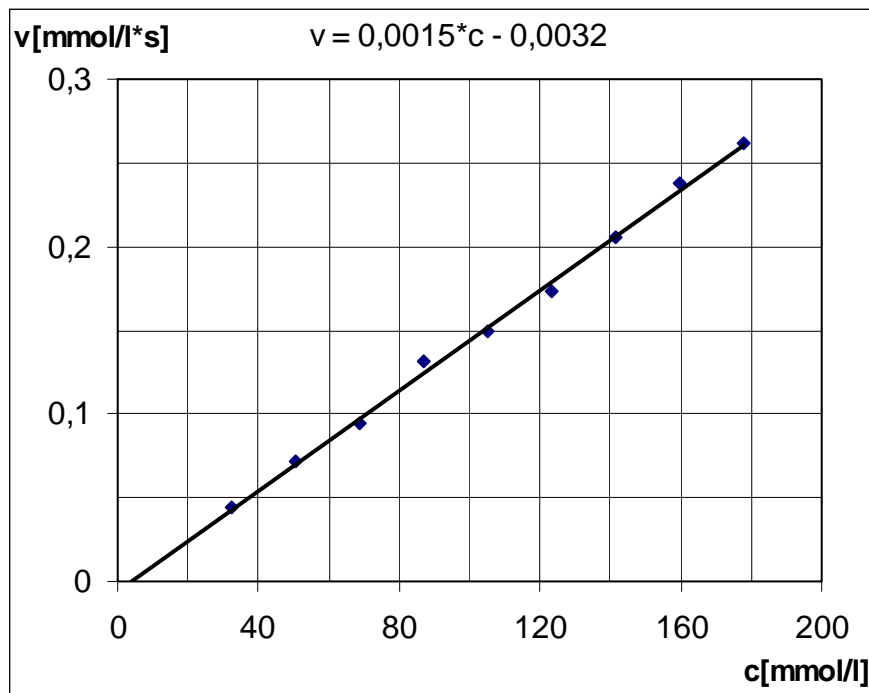


Abb.6: Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration

Versuch 2:

Durchführung:

Man wiederholt Versuch 1 mit einer festen Konzentration an Fxiersalz und variiert die Konzentration der Schwefelsäure.

Ergebnisse:

Dabei erhält man die folgende Tabelle 5:

V(Na ₂ S ₂ O ₃) [ml]	V(H ₂ O) [ml]	V(H ₂ SO ₄) [ml]	t [s]
25	25	5 (0,1 mol/l)	58
25	25	5 (0,5 mol/l)	41
25	25	3 (0,5 mol/l)	46

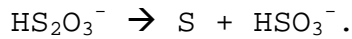
Tabelle 5: Versuchsergebnisse Versuch 2

Auswertung:

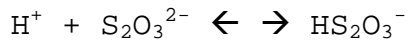
Offensichtlich hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nur in geringem Maße von der Konzentration der Schwefelsäure ab, denn bei einer Verfünffachung der Konzentration steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nur um rund 30 %. Eine genaue Abhängigkeit lässt sich nur schwer ermitteln. Die Konzentration geht etwa mit einer Potenz von ca. 0,15 in das Geschwindigkeitsgesetz bezüglich der Schwefelsäure ein, wie weitere Messungen zeigten.

Erklärung:

Die Ergebnisse der Versuche 1 und 2 lassen sich wie folgt deuten. Im geschwindigkeitsbestimmenden langsamen Schritt zerfällt ein HS₂O₃⁻-Ion in ein S-Atom und ein HSO₃⁻-Ion nach der Reaktionsgleichung



Dass die Konzentration der H^+ -Ionen auch einen geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, lässt sich mit dem Gleichgewicht



erklären. Erhöht man die H^+ -Konzentration, so verschiebt sich dieses Gleichgewicht auf die Seite der HS_2O_3^- -Ionen. Ihre Konzentration steigt und damit gemäß Versuch 1 die Reaktionsgeschwindigkeit.

Versuch 3:

Durchführung:

Man füllt in ein Reagenzglas 10 ml Fixiersalzlösung aus Versuch 1 und in ein zweites 40 ml Wasser mit 5 ml Schwefelsäure aus Versuch 1. Beide Reagenzgläser werden in einem Wasserbad bis etwa 5 °C über die gewünschte Versuchstemperatur erwärmt und dann in den Standzylinder gegeben. Nach kurzem Umrühren startet man die Uhr und stoppt die Zeit, wenn die Lampe erlischt. Danach misst man mit einem elektrischen Thermometer möglichst genau die Temperatur der Reaktionslösung.

Ergebnisse:

Man erhält Tabelle 6:

T[K]	t[s]
296	171
300	126
304	108
309	80
313	61
316	49
321	37

Tabelle 6:
Versuchsergebnisse Versuch 3

Auswertung:

Da der Versuch mit der gleichen Einstellung des Trübungsanzeigers wie in Versuch 1 durchgeführt wurde, gilt für Δc

$$\Delta c = 7,6 \text{ mmol.}$$

Damit kann man die Reaktionsgeschwindigkeiten für die einzelnen Temperaturen errechnen. Man erhält Tabelle 7. Wertet man die Tabelle mit Excel aus, so ergibt sich die Kurve in Abb. 7.

Folgerung:

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt exponentiell mit der absoluten Temperatur zu. Als Faustregel kann man sich gut merken: Steigt die Temperatur um 10 K = 10 °C, so verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in etwa. Das gilt für alle Reaktionen, wie man mit weiteren Versuchen zeigen kann. Fällt also

auf einem hohen Berg die Siedetemperatur des Wassers wegen des gesunkenen Luftdruckes auf 90 °C, so muss man dort ein Frühstücksei doppelt so lange kochen, bis es gar ist, wie auf Meereshöhe.

T[K]	v[mmol/l*s]
296	0,0444
300	0,0603
304	0,0704
309	0,0950
313	0,1246
316	0,1551
321	0,2054

Tabelle 7:
Reaktionsgeschwindigkeiten
in Abhängigkeit von der Temperatur

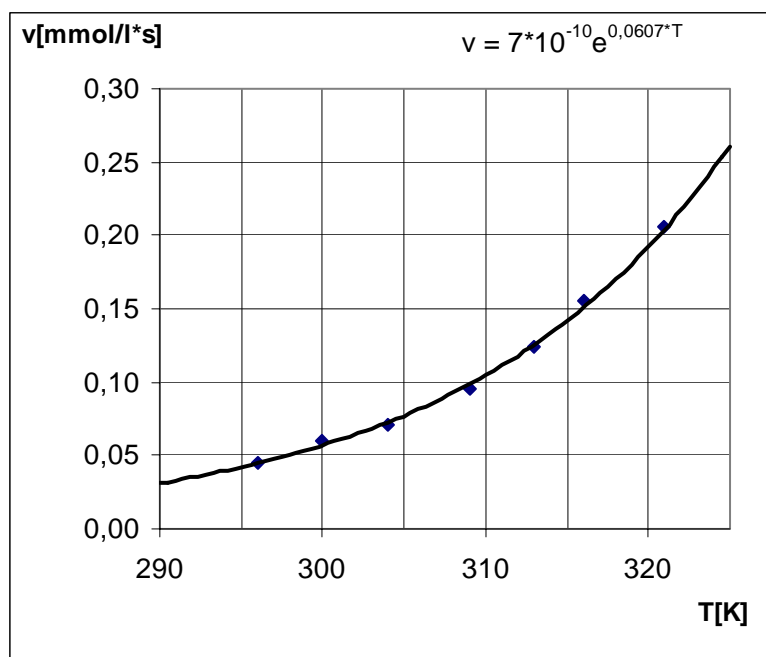


Abb.7: Reaktionsgeschwindigkeiten in
Abhängigkeit von der Temperatur

Erklärung:

Nach der kinetischen Stoßtheorie von Maxwell und Boltzmann nimmt mit steigender Temperatur die kinetische Energie der Teilchen in einem Gas bzw. einer Flüssigkeit zu. Damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem Stoß die für die Reaktion benötigte Aktivierungsenergie aufgebracht werden kann und zwar, wie man theoretisch zeigen kann, exponentiell.

Übungsaufgabe:

Aufgabenstellung:

Werten Sie die folgende Messtabelle mit Excel aus. Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstante k und vergleichen Sie sie mit dem Ergebnis aus Versuch 1. Verwendet wurden eine Fixiersalzlösung der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$ und Schwefelsäure der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$.

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) [\text{ml}]$	$V(\text{H}_2\text{O}) [\text{ml}]$	$V(\text{H}_2\text{SO}_4) [\text{ml}]$	$t [\text{s}]$
50	0	5	48
45	5	5	54
40	10	5	62
35	15	5	73
30	20	5	86
25	25	5	103
20	30	5	138
15	35	5	191

Tabelle 8: Versuchsergebnisse Übungsaufgabe

Ergebnis:

Man erhält für die Geschwindigkeitskonstante k einen Wert

$$k = 0,0016 \text{ l/s,}$$

in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus Versuch 1.