

---

# CHEMWEIGHT – Experimente mit Laborwaage und Computer

Herrn Prof. Dr. H. J. Seifert zum 60. Geburtstag gewidmet

*Verfasser: Dr. Lutz Stäudel, Prof. Dr. Holger Wöhrmann, Gesamthochschule Kassel, Fachbereich Chemie/Biologie Abteilung Chemiedidaktik, Postfach 1013 80, 3500 Kassel*

*Mit ChemWeight wird ein Programm zur Kopplung von Digital-Laborwaagen mit IBM-compatiblen Personal-Computern vorgestellt, das es erlaubt, Reaktionen mit Gasentwicklung im zeitlichen Verlauf zu verfolgen. Die wahlweise graphisch oder als Wertetabelle darstellbaren Versuchsdaten ermöglichen verschiedene Betrachtungen der gewählten Reaktionen; eine exponentielle Regressionsberechnung unterstützt die Diskussion der zugrundeliegenden Kinetik; mit den Regressionsdaten ist zudem eine Aussage über die Anfangskonzentration der eingesetzten Lösungen möglich. Als Modellreaktion wird das System Marmor/Salzsäure dargestellt.*

## 1 Einleitung

Nachdem in vielen Schulen leistungsfähige Personalcomputer auch außerhalb des Informatikbereichs zur Verfügung stehen und eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von Schülern über eigene Erfahrungen mit Kleinrechnern verfügt, stellt sich für den naturwissenschaftlichen Unterricht längst nicht mehr die Frage, ob Computer eingesetzt werden sollten, sondern allenfalls, wie sich dieser Einsatz sinnvoll gestalten läßt. In der Vergangenheit beschränkten sich die diesbezüglichen Vorschläge für den Chemieunterricht, von wenigen Ausnahmen abgesehen, auf rechnerisch-graphische Simulationen zentraler Gesetzmäßigkeiten am Bildschirm [vgl. z. B. 1]. Eine solche Reduzierung der Computeranwendung auf den Aspekt einer intelligenten Lernhilfe in der Tradition des computerunterstützten Unterrichts (CUU) der 70er Jahre greift jedoch erheblich zu kurz und wird auch dem technischen Instrument Computer nicht gerecht.

Ausgangspunkt für das vorzustellende Programm ChemWeight war – unter dem Gesichtspunkt der Anwendungsorientierung des Unterrichts – die Frage, wie charakteristische Anwendungen von Computern im Bereich der naturwissenschaftlichen Forschung aussehen [2]. Im wesentlichen lassen sich dort, neben Steuerungsfunktionen, drei Verwendungen ausmachen:

1. die Übernahme von experimentellen Variablen als Analog- oder Digitalsignale aus praktisch beliebigen Meßanordnungen, vom pH-Meter bis zur GC-MS-Kopplung,
2. die numerische Verarbeitung und Auswertung der Daten, z. B. in Form von Kurven- und Funktionsanalysen bei Spektren oder Titrationskurven bzw. Regressionsberechnungen zur Anpassung an mögliche theoretische Modelle,
3. die graphische Ergebnisdarstellung, etwa als  $(x/t)$ - oder  $(x/y)$ -Kurven bei Reaktions- und Prozeßana-

lytik, als Molekülmodell oder Kristallgitter bei Massenspektrometrie oder Röntgenstrukturanalyse.

Als schulisches Äquivalent dazu bieten sich Aktivitäten an, die sich unter dem Begriff »Computergestütztes Experimentieren« zusammenfassen lassen [3, 4].

Eine Durchsicht der in Schulen mehrheitlich zur Verfügung stehenden einfacheren Geräte und Meßanordnungen zeigt, daß in der Regel Signale im Millivoltbereich gemessen werden können; diese bedürfen vor Bearbeitung durch einen PC jedoch der Übersetzung in digitale Signale durch einen AD-Wandler oder eine vergleichbare Vorrichtung. Seit einigen Jahren haben jedoch Geräte in Labor und Schule Eingang gefunden, die Meßwerte sowohl digital anzeigen wie auch über eine entsprechende serielle Schnittstelle an einen Kleinrechner übergeben können. Zu dieser Gerätegruppe, die sich ohne besonderen Aufwand mit praktisch jedem IBM-compatiblen PC koppeln lassen, gehören neben pH-Metern und Mehrfachmeßgeräten auch die neueren Generationen von Laborwaagen (z. B. der Firmen Mettler und Sartorius). Dieser Umstand und die Aussicht, über die Waage Zugang zu interessanten kinetischen Fragestellungen zu erhalten, waren ausschlaggebend dafür, daß als erstes Produkt des Projektes »Computergestütztes Experimentieren« der Arbeitsgruppe Chemiedidaktik an der Gesamthochschule Kassel ein Softwarepaket für die Kopplung von Laborwaage und Computer entwickelt und erprobt worden ist.

## 2 Das Programmpaket ChemWeight

Das Programmpaket ChemWeight wurde in seiner Ursprungsversion 1987 von HERBERT STÄUDEL nach einer Idee des Autors LUTZ STÄUDEL erstellt. Es ist in turbo-pascal geschrieben und wurde während der nachfolgenden Erprobung mehrfach erweitert und

verbessert, insbesondere durch WOLFGANG FREES, der für die Version 4.0 federführend war.

## 2.1 Allgemeine Charakteristik

ChemWeight eignet sich zur computergestützten Verfolgung von Reaktionen, bei denen sich die Masse (bzw. das Gewicht) eines offenen Reaktionssystems ändert. Dazu kommen Reaktionen in Frage, bei denen entweder ein gasförmiger Stoff als Produkt entsteht und aus dem Reaktionsgefäß entweichen kann, oder solche, bei denen ein Gas (als Edukt) von einem offenen Reaktionssystem absorbiert wird.

Während einer frei bestimmbareren Versuchsdauer werden bis zu 3500 Meßwerte von der angeschlossenen Laborwaage übernommen und der Fortschritt der Reaktion in einer Echtzeitgraphik dargestellt.

Nach erfolgreicher Durchführung eines Experimentes gibt das in mehreren Ebenen menügesteuerte und selbsterklärende Programm entweder eine Ergebnisgraphik auf Bildschirm oder Drucker aus oder stellt mittels der Option »Zoom« ein ausgewähltes Versuchsintervall dar.

Möglich ist neben der Ausgabe einer verkürzten Wertetabelle mit 90 Wertepaaren, etwa zu Dokumentationszwecken oder für eine Auswertung »per Hand«, auch die Durchführung einer exponentiellen Regression und deren graphische Darstellung als Überlagerung der experimentellen Datenpunkte.

Bei Bedarf können die von der Waage übermittelten Meßdaten gespeichert werden, und zwar wahlweise binär oder im ASCII-Code. Damit stehen interessierende Versuchsreihen nach einmaliger Aufnahme auch für spätere Demonstrationen zur Verfügung, und zwar mit allen genannten Möglichkeiten der Auswertung.

## 2.2 Voraussetzungen, die Hardware betreffend

ChemWeight läuft auf IBM-compatiblen PC, AT und XT unter MS-DOS (ab Version 2.11). Es sind mindestens 260 KB Kernspeicher erforderlich sowie ein beliebiges Laufwerk zur Speicherung der Ergebnisse. Für verschiedene Graphik-Karten und Bildschirme stehen geeignete Emulationen zur Verfügung (Hercules, EGA/VGA, CGA, AT&T u. a.). Als Laborwaagen kommen die mit einer Schnittstelle ausgerüsteten Geräte der Firma Mettler (PE 3600 und folgende Modelle) sowie der Firma Sartorius in Frage. Der Anschluß an die rechnerseitige serielle Schnittstelle erfolgt mittels eines Kabels, das als Zubehör von den Waagenherstellern angeboten wird. Zum Ausdruck eignen sich Matrixdrucker der Epson-LQ-Serie, bei geringfügiger Abwandlung des Programms auch andere grafikfähige Drucker.

## 2.3 Aufbau und Umfang des Programmpakets

Das Programmpaket ChemWeight 4.0 umfaßt die oben genannten Graphik-Karten-Emulationen und das Hauptprogramm (als ».exe«- oder »com«-Datei). Zusätzlich wird – zur internen Datenübernahme – der residente Treiber »turbo talk« (ttalk) benötigt<sup>1</sup>.

Das Programm kann mit dem Aufruf »chemw« von Diskette oder Festplatte gestartet werden; es meldet sich mit einem erläuternden Text. Durch Betätigen der Return-Taste gelangt man zum Hauptmenü:

\*\*\* Hauptmenü \*\*\*

E : Experiment durchführen  
I : Informieren  
L : Daten lesen  
G : Bildschirmgraphik  
D : Demonstration  
Z : Zoom (Ausschnitt)  
A : Ausgabemenü  
R : Regressionsanalyse  
Q : Quit

Um ein Experiment durchzuführen, wählt man »E« im Hauptmenü und gibt nach Aufforderung Angaben zur Reaktion (Reaktionspartner und Bemerkungen) sowie die gewünschte Versuchsdauer (in s) ein. Aus dieser Zeitangabe ermittelt das Programm intern die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Datenabfragen; um innerhalb der Leistungsgrenzen üblicher PC's zu bleiben, wurde die Gesamtanzahl von Wertepaaren ( $t, m$ ) auf 3500 beschränkt. Zur späteren Speicherung der Versuchsdaten wird daher im Standardfall, unabhängig von den Zeitgrenzen, eine binäre Datei mit rd. 40 Kilobytes angelegt.

Nach entsprechender Aufforderung wird das Gefäß mit der Reaktionslösung auf die Waage gestellt und die Tara-Funktion der Waage betätigt. Danach wird der Reaktionspartner in einem zweiten Gefäß, z. B. das Marmorstück in einer Abdampfschale, neben die Reaktionslösung auf die Waagschale gestellt. Das Programm berechnet die Zuwaage, gibt sie am Bildschirm aus und fordert dann zum Start des Versuches auf. Dies geschieht z. B. durch Einlegen des Feststoffs in das Gefäß mit der Reaktionslösung bzw. durch Zusammengießen der Reaktionspartner (in diesem Fall muß das zweite leere Gefäß während der Durchführung mit auf der Waagschale verbleiben) und das gleichzeitige Betätigen der Return-Taste. Der während der Versuchsdurchführung erstellten Echtzeit-Graphik ist auch die Restzeit der Versuchsdauer zu entnehmen.

Nach Abschluß des Experiments gelangt man vom Hauptmenü wahlweise zum Ausgabe- oder zum Re-

<sup>1</sup> Turbo Talk – Residenter Treiber Version 1.0 (1986). Lauer & Wallwitz, 6200 Wiesbaden

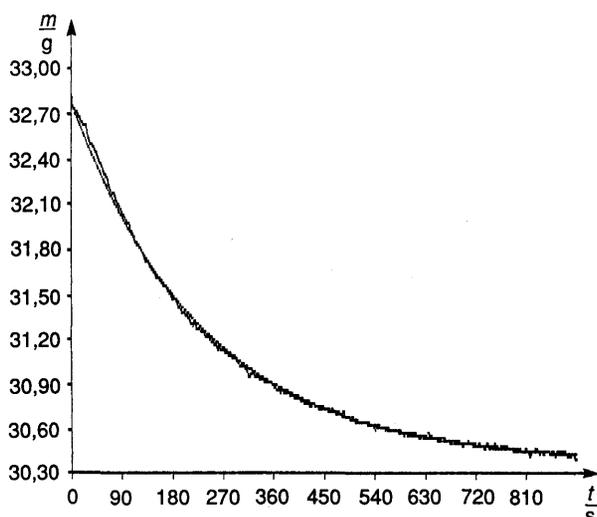


Abb. 1. Reaktion eines Marmorstücks mit Salzsäure im zeitlichen Verlauf.

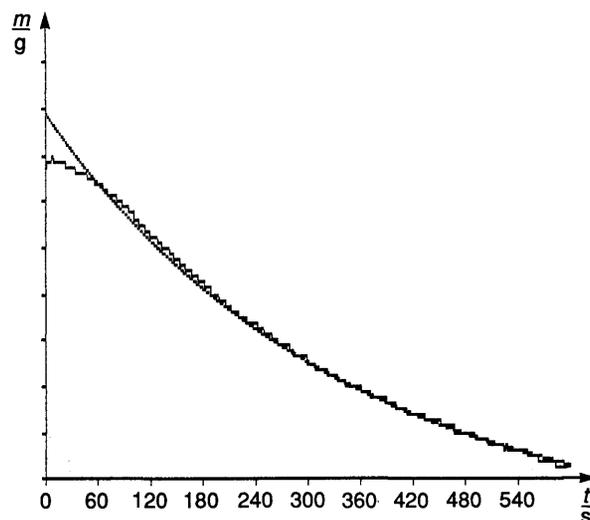


Abb. 2. Reaktion eines Marmorstücks mit polierter Oberfläche mit Salzsäure.

gressionsmenü. Die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten der Auswertung und Darstellung werden unten am Beispiel erläutert.

### 3 Reaktionsbeispiel »Calciumcarbonat und Säure«

Die Reaktion von Calciumcarbonat mit Salzsäure eignet sich aus mehreren Gründen für einen ersten experimentellen Test der Waage-Computer-Kopplung:

- \* Die Kohlenstoffdioxid-Entwicklung verläuft in einem großen Konzentrationsbereich der Säure mit merklicher Geschwindigkeit und mit entsprechend gut meßbarer Massenabnahme auf der Waage.
- \* Die Variation der Säurekonzentration bei verschiedenen Versuchen führt zu leicht auswertbaren und interpretationsfähigen Ergebnissen.
- \* Auch kann der Reaktionspartner Calciumcarbonat in mehrfacher Weise so variiert werden, daß unterschiedliche kinetische Reaktionsverläufe resultieren.

Fall 1 A: Einsatz von großen Marmorstücken (Abb. 1)

Läßt man große Marmorstücke mit Salzsäure reagieren, so liegt der Feststoff praktisch stets im Überschuß und mit im zeitlichen Verlauf gleichbleibender Oberfläche vor. Zu erwarten ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Säurekonzentration abhängt.

Fall 1 B: Marmorstücke mit polierter Oberfläche (Abb. 2)

Während sich in Vorversuchen angeätzte Oberflächen im Reaktionsverlauf nicht mehr verändern, kommt es bei polierten Oberflächen zunächst zu einer Aktivierungsphase; dabei werden die unter der obersten

Schicht liegenden (Mikro-)Kristallite freigelegt und die aktive Oberfläche vergrößert. Diese Aktivierungsphase macht sich auch kinetisch bemerkbar.

Fall 2: Marmor gekörnt im Überschuß

In Abwandlung von Fall 1 A kann Marmor in unterschiedlichem Zerteilungsgrad – bis zur Pulverisierung – überschüssig eingesetzt werden. Im Vergleich zu 1 A wird der Einfluß der vergrößerten Oberfläche deutlich. Der Aktivierungseffekt von 1 B wird bei frischem Granulat besonders gut sichtbar.

Fall 3: Äquimolare Portionen

Reaktionen mit äquimolaren Portionen Säure und Carbonat (oder festem Hydrogencarbonat, s. Abb. 3) zeigen ein ähnliches Bild wie Reaktionen des Typs 1 A; jedoch ist der zeitliche Verlauf der Kohlenstoffdioxidentwicklung nicht mehr nur von der Säurekonzentration abhängig.

### 4 Auftriebseffekte

Wie vom Arbeiten mit Analysenwaagen im Labor bekannt, sind bei genauen Wägungen stets Korrekturen für Auftriebseffekte notwendig. Handelt es sich dabei normalerweise nur um die Berücksichtigung der vom Wägegut verdrängten Luft und somit um relativ kleine Effekte, so wirkt sich eine massive Gasentwicklung über einer Waage wie bei den hier betrachteten Reaktionen ausgesprochen deutlich aus. Die Auftriebseffekte fallen dabei umso größer aus, je mehr sich die Masse eines Gases von der Masse des gleichen Luftvolumens unterscheidet. Im Fall der Kohlenstoffdioxidentwicklung gilt:  $m(\text{Luft}) : m(\text{Kohlenstoffdioxid}) = 29 \text{ g} : 44 \text{ g}$ . Damit zeigt die Waage eine zu hohe Masse des Reaktionssystems auf der Waagschale an. Der

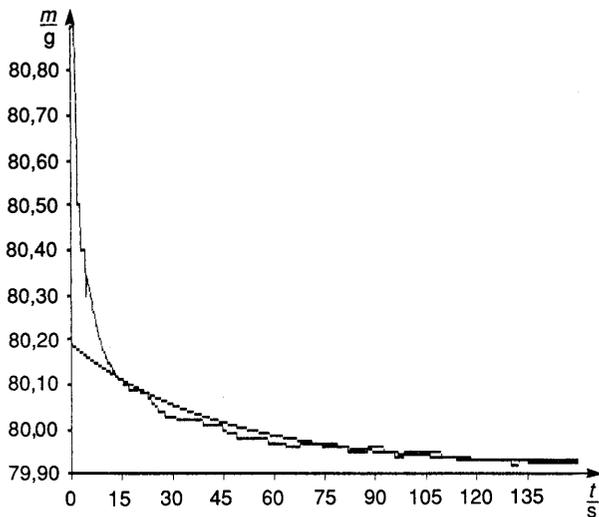


Abb. 3. Reaktion von festem pulverisiertem Natriumhydrogencarbonat mit Salzsäure,  $c = 2 \text{ mol/l}$ : Man erkennt, daß die Regressionskurve nur noch für das Ausklingen der Reaktion eine gute Beschreibung darstellt.

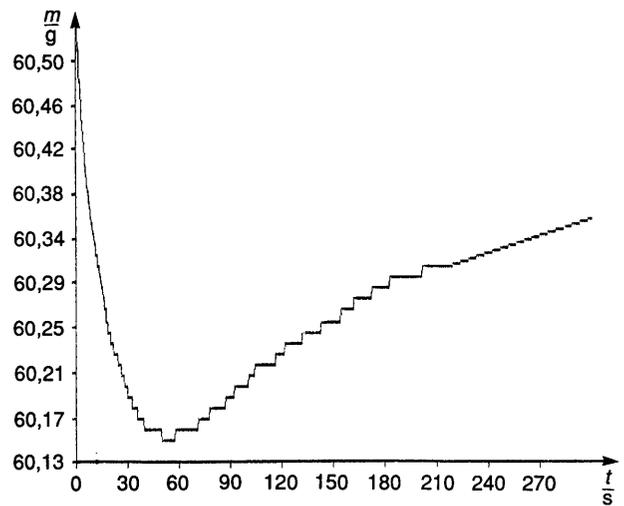


Abb. 4. Auftriebseffekte am Beispiel der Reaktion von Magnesiumband mit halbkonzentrierter Salzsäure (Becherglas mit Uhrglas).

umgekehrte Fall tritt bei Wasserstoffentwicklung ein: hier besitzt das Gas über der Waage nur ein Fünftel der Masse von Luft und führt, wie in Abbildung 4 am Beispiel der Reaktion von Magnesium mit verdünnter Säure gezeigt, zu interessanten, aber nicht mehr auswertbaren Meßdaten.

#### 4.1 Konsequenzen für die Versuchsdurchführung

Ideal für anschließende (kinetische) Betrachtungen wären demnach Reaktionen, bei denen Gase gebildet werden, deren molare Massen sich nicht oder kaum von der der Luft unterscheiden. Solche Gase sind Stickstoff (28 g/mol), Stickstoffmonoxid (30 g/mol), Kohlenstoffmonoxid (28 g/mol) und Sauerstoff (32 g/mol). Geeignete Reaktionen wären z. B. die katalytisch beschleunigte Zersetzung von Wasserstoffperoxid oder die Reaktion von Ameisensäure mit Phosphorsäure, wobei sich durch Wasserabspaltung Kohlenstoffmonoxid bildet.

Untersucht wurde daneben für den Fall der Kohlenstoffdioxidentwicklung der Einfluß der Gefäßform auf die zeitliche Veränderung der Masseanzeige sowie verschiedene Möglichkeiten der Gasabführung über dem Reaktionsgefäß. Dabei zeigte sich, daß eine apparative Elimination der Auftriebseffekte erwartungsgemäß in keinem Fall möglich ist. Als günstig haben sich flache Gefäße erwiesen, die, um Spritzverluste zu vermeiden, jedoch nur bis 2 cm unter dem Rand gefüllt werden dürfen. Für die Versuche mit Marmor und Säure wurden Kristallisierschalen aus Duran mit 10 cm Durchmesser verwendet.

Von den Versuchen mit Gasabführung ist in Abbildung 5 am Beispiel der Reaktion von Zinkgranalien

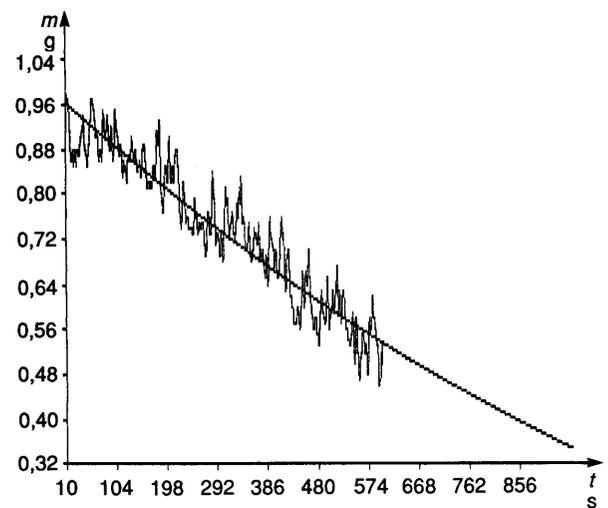


Abb. 5. Störungen durch Gasabführung beim Arbeiten unter dem Abzug am Beispiel der Reaktion von Zinkgranalien mit verdünnter Salpetersäure.

mit verdünnter Salpetersäure der Einfluß des Arbeitens unter einem Abzug dokumentiert.

Charakteristisch sind die heftigen Schwankungen der Waagenanzeige, obgleich auch solche Versuchsverläufe sich noch weiter auswerten lassen, wie die durchgezeichnete Regressionskurve (mit  $r^2 = 0.90$ ) zeigt. Wegen der für Wasserstoffentwicklung typischen und mathematisch nicht interpretierbaren Startphase wurden hier die ersten 10 Sekunden des Reaktionsverlaufs per Zoom abgeschnitten.

Insgesamt zeigten die mehr als 50 durchgeführten Versuche, daß folgende Bedingungen für die Durch-

führung von Waage-Experimenten günstig sind: eine erschütterungsarme Aufstellung der Waage und die Vermeidung von Zugluft und heftigen Luftbewegungen während der Versuchsdauer. Damit kann sich ein »steady-state« einstellen, eine Art dynamisches Gleichgewicht, bei dem sich Gasentwicklung und Gasabführung durch Strömung und Diffusion die Waage halten.

#### 4.2 Konsequenzen für die Versuchsauswertung

Wegen der oben begründeten systematischen Fehler der Waagenanzeige bei allen Gasen, deren molare Massen sich von der der Luft merklich unterscheiden, gelten für die Auswertung der Waagedaten folgende Einschränkungen:

- \* Die angezeigten Werte sind keine wahren Werte sondern durch systematische Fehler verfälschte relative und nur als solche zu behandeln.
- \* Die Werte geben jedoch während der zentralen Versuchsphase die relativen Änderungen absolut richtig wieder, insbesondere die Raten des Stoffumsatzes während der Reaktion.
- \* Nicht berücksichtigt werden dürfen die Daten aus der allerersten Versuchsphase, da sich dort der steady-state-Fall noch nicht eingestellt hat. Zu einer Veränderung des Auftriebs kommen hier zudem mechanische Schwankungen der Waage, ausgelöst durch die Manipulationen beim Reaktionsstart.

### 5 Rechnerische Auswertung und kinetische Betrachtungen

Zur rechnerischen Auswertung stellt ChemWeight ein Unterprogramm zur exponentiellen Regression zur Verfügung, das eine Funktion

$$m_t = m_0 + m_1 \cdot e^{kt}$$

den beobachteten Werten nach der Methode der kleinsten Quadrate anpaßt [6, S. 201ff.]. Ausgegeben werden die berechneten Werte  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $k$  und ein Regressionskoeffizient, der die Güte der Anpassung beschreibt. Nach Durchführung einer Regressionsberechnung kann die berechnete Funktion über die experimentellen Werte in die Graphik eingezeichnet werden.

Zur Veränderung der Anpassung kann mit  $m_0$  ein Regressionsparameter frei gewählt werden. Dies ist immer dann von Vorteil, wenn, wie bei der Kohlenstoffdioxidentwicklung, Auftriebseffekte die absoluten Werte verfälschen.  $m_0$  ist somit die (relative) inerte Masse des Reaktionssystems. Subtrahiert man  $m_0$  von allen Meßwerten  $m_t$ , so erreicht man eine Normierung, bei der die Asymptote mit der Zeitachse (bzw. mit  $y = 0$ ) zusammenfällt.

Das berechnete  $m_1$  ist entsprechend dem Gesamtstoffumsatz der Reaktion für den Fall der vollständigen Reaktion äquivalent. Durch Vergleich mit den eingesetzten Stoffportionen und stöchiometrische Umrechnung ist so eine Kontrolle des Regressionsansatzes möglich. Umgekehrt ist aus einem durch Regression erhaltenen  $m_1$  eine Berechnung der anfänglichen Stoffmenge des (nicht im Überschuß) eingesetzten Reaktanten möglich; bei bekanntem Volumen kann so auch die Konzentration der vorgelegten Säure bestimmt werden (siehe 5.3).

#### 5.1 Exponentialfunktionen als Beschreibungen von Reaktionen erster Ordnung

Die hier angebotene rechnerische Auswertung ist ausschließlich dazu geeignet, Anpassungen für Reaktionen erster Ordnung zu ermitteln. Der Zusammenhang der hier verwendeten Funktion mit anderen Darstellungen der Reaktionskinetik soll im folgenden kurz dargestellt werden.

Von erster Ordnung ist eine Reaktion dann, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich von der Konzentration eines einzigen Reaktanten abhängt und eine direkte Proportionalität  $v \sim c$  gegeben ist. Zu Reaktionsbeginn soll das Edukt in der Konzentration  $a$  vorliegen, zum Zeitpunkt  $t$  soll die Konzentration des Produktes  $x$  sein und die Restkonzentration des Eduktes genau  $(a - x)$  betragen.

Wegen  $v \sim c$

gilt  $v = dx/dt = k \cdot (a - x)$

oder  $dx/(a - x) = k \cdot dt$  und nach Integration

$$-\ln(a - x) = k \cdot t + I.$$

Die Integrationskonstante  $I$  ergibt sich für  $t = 0$  und  $x = 0$  zu

$$I = -\ln a$$

und somit folgt  $-\ln(a - x) = k \cdot t - \ln a$

und  $\ln a - \ln(a - x) = k \cdot t$

oder  $\ln [a/(a - x)] = k \cdot t$

und nach Entlogarithmierung

$$a/(a - x) = e^{kt}$$

bzw.  $(a - x)/a = e^{-kt}$

oder  $a - x = a \cdot e^{-kt}$

Diese Gleichung geht in die Regressionsgleichung

$$m_t = m_0 + m_1 \cdot e^{kt}$$

über, wenn  $(a - x)$  mit  $(m_t - m_0)$  und  $a$  mit  $m_1$  identifiziert werden (vgl. Abb. 6). Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ergibt sich dabei mit negativem Vorzeichen. Damit wird auch die Bedeutung einer Veränderung

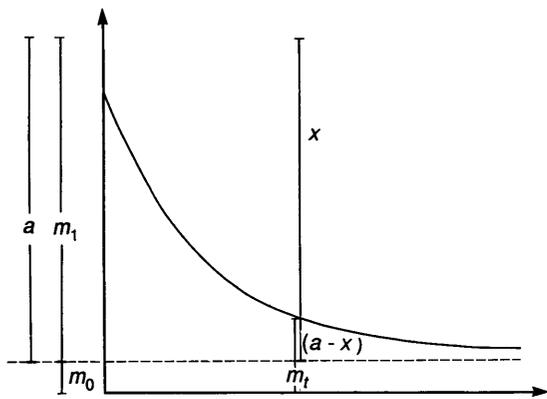


Abb. 6. Zusammenhang der Variablen der Regressionsgleichung mit den Größen der exponentiellen Beschreibung einer Reaktion erster Ordnung.

von  $m_0$  als Verschiebung des Bezugskordinatensystems auf der Ordinate deutlich, so daß  $m_t - m_0 = 0$  wird für den Fall von  $t = \infty$ .

### 5.2 Beurteilung der Anpassung bzw. der Reaktionsordnung

Ob eine berechnete Funktion tatsächlich den experimentellen Daten angepaßt ist und somit die reale Reaktion kinetisch sinnvoll modelliert, kann auf dreifache Weise überprüft werden:

- \* Zunächst stellt der vom Programm ausgegebene Regressionskoeffizient  $r^2$  ein Maß für diese Anpassung dar; je mehr dieser gegen 1 geht, desto eher kann das Vorliegen einer Reaktion erster oder pseudo-erster Ordnung angenommen werden.
- \* Zur Absicherung sollte in jedem Fall eine visuelle Abschätzung der Übereinstimmung von Meßwertverlauf und Regressionskurve vorgenommen werden (vgl. Abb. 1-5).
- \* Als dritte, unabhängige Möglichkeit bietet sich eine Betrachtung der Halbwertszeiten an. Für Reaktionen erster (bzw. pseudo-erster) Ordnung gilt nämlich, wie vom Beispiel des radioaktiven Zerfalls bekannt, daß die (reaktionsspezifischen) Halbwertszeiten unabhängig von den Ausgangskonzentrationen der jeweiligen Edukte sind: pro Halbwertszeit  $t_{1/2}$  wird stets die Hälfte der vorhandenen Teilchen umgesetzt. Es gilt ein einfacher Zusammenhang zwischen  $t_{1/2}$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ :

$$\begin{aligned} \text{Aus} & \quad a - x = a \cdot e^{-kt} \\ \text{wird mit} & \quad x = a/2 \\ & \quad 1/2 = e^{-kt} \\ \text{und} & \quad -\ln 2 = -kt \\ \text{oder} & \quad t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k. \end{aligned}$$

Die Halbwertszeitmethode ist jedoch nur dann als unabhängiges Verfahren zu betrachten, wenn man

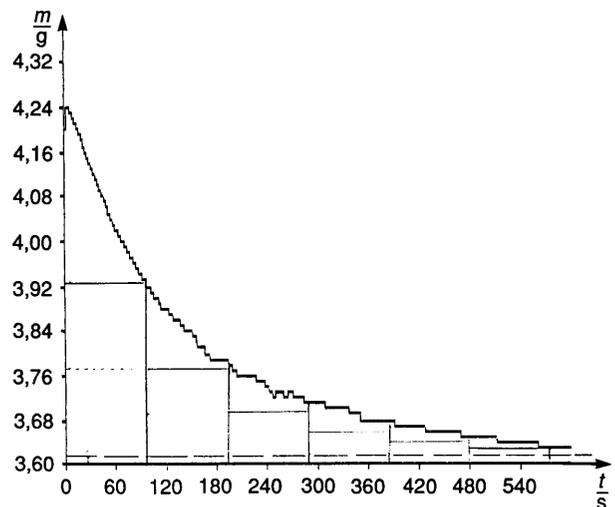


Abb. 7. Graphische Kontrolle der Reaktionsordnung mittels der Halbwertszeitmethode.

$m_1$  (bzw.  $a$ ) aus dem Reaktionsansatz berechnet, etwa durch stöchiometrische Umrechnung von Volumen und Konzentration der Säure auf die insgesamt zu erwartende Massenänderung durch entwickeltes und entweichendes Kohlenstoffdioxid.

Nach der Beziehung  $t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k$  ist für Reaktionen erster Ordnung nicht nur zu erwarten, daß sie sich nach der Halbwertszeit-Methode (vgl. Abb. 7) auswerten lassen, bei bekanntem bzw. berechnetem Endwert sollte es darüber hinaus ohne Bedeutung sein, zu welchem Reaktionszeitpunkt man mit der Auswertung beginnt. Für eine Reaktion von bestimmtem Typ sollte dabei, unabhängig von der Anfangskonzentration, immer die gleiche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gefunden werden.

Eine Untersuchung der Reaktion von Salzsäure mit Calciumcarbonat zeigt, daß nur innerhalb bestimmter Grenzen der Säurekonzentration ein Ergebnis zu erlangen ist, das einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Tatsächlich handelt es sich hierbei auch nur um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung; Reaktionen mit streng definierter Ordnung findet man ohnehin nur in der Gasphase bei hinreichender Verdünnung, und der ersten Ordnung folgen überhaupt nur radioaktive Zerfallsprozesse, wo es auf das Vorhandensein eines Reaktionspartners nicht ankommt.

Dagegen wird die Kinetik der hier betrachteten Reaktion von einer ganzen Reihe von Schritten mit sehr unterschiedlicher Charakteristik bestimmt, und nur dann, wenn deren Einfluß klein ist gegenüber den Konzentrationseffekten, erscheint die Reaktion von (pseudo-)erster Ordnung. Die wichtigsten dieser Faktoren sind:

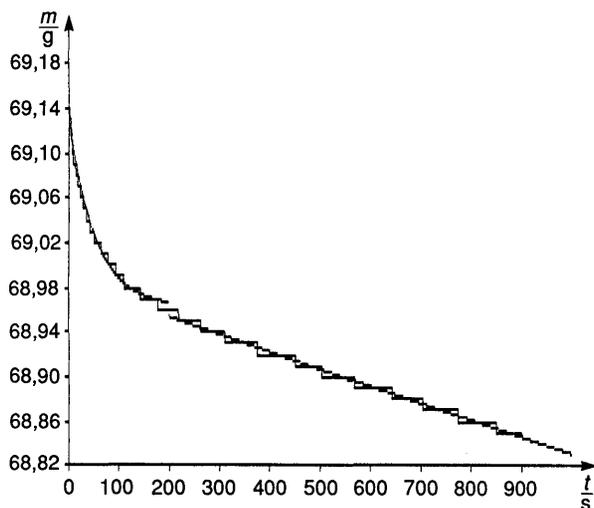


Abb. 8. Entgasung von Mineralwasser durch Zugabe von Kochsalzlösung. Die Reaktionsentwicklung zwischen 0 und 200 s wird gut durch einen exponentiellen Abfall modelliert; danach können die Meßwerte durch eine Gerade mit negativer Steigung angepaßt werden.

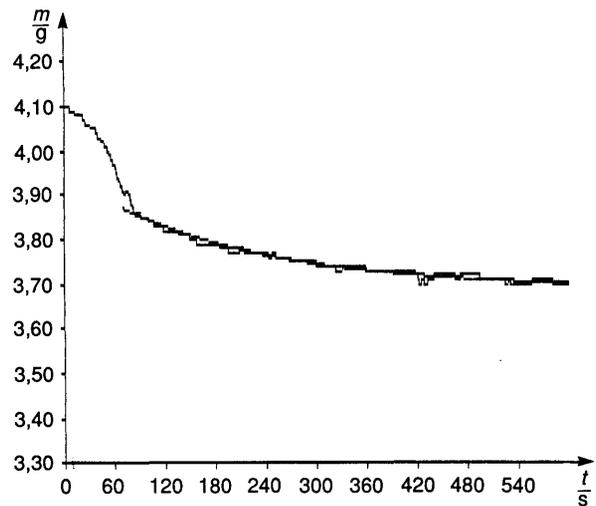


Abb. 9. Auflösung einer Vitamin-C-Tablette in Wasser.

- Transportvorgänge wie Diffusion durch die Lösung, Durchtritt durch Reaktionschicht, Abtransport der gebildeten Gasblasen und der Ionen
- die Arbeit gegen die Oberflächenspannung des Wassers bei der Bildung von Gasblasen bzw. deren Keimen.

Als Beispiel für eine Reaktion, die zunächst einem Verlauf erster Ordnung folgt, später aber ein völlig anderes Verhalten zeigt, sei die Entgasung von Mineralwasser angeführt (Abb. 8). Unter Zusatz von Kochsalzlösung zur Verminderung der Löslichkeit entweicht zunächst Kohlenstoffdioxid in größerer Menge, und zwar mit einem einfach exponentiellen Abfall; bei sehr langer Versuchsdauer (ab 200 s) ergibt sich praktisch eine Gerade, d. h. es liegt eine Reaktion pseudo-nullter Ordnung vor. Der Stoffumsatz bzw. die Entgasung ist dann nicht mehr abhängig von der Konzentration. Als Deutung bietet sich an, daß bei gegebener Temperatur die Keim- bzw. Blasenbildung mit der damit verbundenen Arbeit gegen die Oberflächenspannung des Lösemittels (bzw. die Verfügbarkeit der dazu notwendigen Aktivierungsenergie) den langsamsten Reaktionschritt bestimmen. Wie man sich leicht plausibel machen kann, spielt die Restkonzentration des Kohlenstoffdioxids in Wasser, ob physikalisch gelöst oder als Hydrogencarbonation vorliegend, dafür in weiten Grenzen kaum eine Rolle.

Bei der Regressionsberechnung wird für den Fall pseudo-nullter Ordnung  $k = 0$ , den dabei berechneten Werten  $m_0$  und  $m_1$  kommt keine sinnvolle physikalisch-chemische Bedeutung mehr zu. In diesem Fall empfiehlt es sich, eine Auswertung anhand der Wertetabelle vorzunehmen.

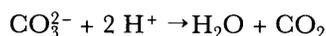
Andere Beispiele für Reaktionen mit sich ändernder (pseudo-) Ordnung sind etwa die Auflösung von Vitamin-C- oder Reinigungstabletten für »dritte Zähne«: Die jeweiligen Zerfallsphasen verlaufen rasch, daran schließt sich eine lange Nachreaktion mit exponentiellem Verlauf an (Abb. 9).

Bei Reaktionen zwischen zwei gelösten Komponenten findet man in der Regel höhere, z. T. gebrochene Reaktionsordnungen. Ausführliche Anleitungen zu einer kinetischen Auswertung, die anhand der von ChemWeight ausgegebenen Wertetabelle oder einer abgespeicherten Meßwertdatei im ASCII-Code erfolgen kann, finden sich bei LAIDLER [5] oder in den Materialien des DIFF zur Reaktionskinetik [6].

### 5.3 Berechnung der Ausgangskonzentrationen

Hat man sich vergewissert, daß eine Reaktion durch die exponentielle Funktion  $m_t = m_0 + m_1 \cdot e^{kt}$  beschrieben werden kann, so kann aus den Regressionsdaten auf die Konzentration der Reaktionslösung rückgeschlossen werden. Diese Möglichkeit einer »kinetischen Maßanalyse« erscheint didaktisch so reizvoll, daß sie hier näher ausgeführt werden soll.

Für Meßreihen mit geringer Streuung lassen sich die Regressionsdaten durch schrittweise Veränderung von  $m_0$  so optimieren, daß  $r^2$  gegen 1 geht. Wie in Abschnitt 5 beschrieben, ist das berechnete  $m_1$  dem theoretischen Gesamtstoffumsatz der Reaktion äquivalent. Aus  $m_1$  und der molaren Masse des Kohlenstoffdioxids läßt sich dessen Stoffmenge berechnen. Die Stoffmenge bzw. die Konzentration der Salzsäure ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Stoffmengenverhältnisse bei der Reaktion



und des Lösungsvolumens. Für mehrprotonige Säuren und andere Reaktionen ist die Umrechnung entsprechend abzuwandeln. Um sich verändernde Auftriebseffekte während des Reaktionsverlaufs zu eliminieren, sollte zur Anpassung der Regressionsfunktion nur das mittlere Versuchsintervall herangezogen werden.

Als Beispiel sei folgende Berechnung angeführt:

Regressionsdaten:  $m_0 = 45,54426 \text{ g}$ ;  $m_1 = 0,9644 \text{ g}$ ;  
 $k = -0,0008 \text{ s}^{-1}$ ;  $r^2 = 0,9917$ .

$$n(\text{Kohlenstoffdioxid}) = \frac{m_1}{M(\text{Kohlenstoffdioxid})} \\ = 21,69 \text{ mmol.}$$

Nach der Reaktionsgleichung gilt:

$$\frac{n(\text{Salzsäure})}{n(\text{Kohlenstoffdioxid})} = \frac{2}{1}$$

bzw.  $n(\text{Salzsäure}) = 2 \cdot 21,69 \text{ mmol} = 43,38 \text{ mmol}$ .

Mit dem Volumen der vorgelegten Säure  $V = 55 \text{ ml}$  folgt

$$c(\text{Salzsäure}) = \frac{43,38 \text{ mmol}}{55 \text{ ml}} = 0,79 \text{ mol/l.}$$

Je nach Schwankungsbreite der Meßwerte ist mit einem Fehler von  $\pm 2\%$  bis  $\pm 5\%$  zu rechnen.

## 6 Didaktische Anmerkungen

Mit Waage und Computer steht somit eine Versuchsanordnung zur Verfügung, die es erlaubt, einfache Experimente zur Kinetik durchzuführen. Zwar ist das ChemWeight-Programm bzgl. einer mathematischen Auswertung auf den Fall von Reaktionen (pseudo-)erster Ordnung beschränkt, eine weitergehende Bearbeitung der Daten durch andere Verfahren ist jedoch durchaus möglich. Auch die Orientierung der hier dargestellten Versuche auf Grenzfälle der Kinetik kann u. E. durchaus Wichtiges leisten, nämlich ein grundlegendes Verständnis der Faktoren fördern, die für reale Reaktionsverläufe bestimmend bzw. begrenzend sind.

Darüber hinaus wird ein Anwendungsfall für den Einsatz von Computern im naturwissenschaftlichen Bereich vorgestellt, der auf entsprechende Situationen im Bereich der Forschung verweist.

## Danksagung

Das Projekt »Computergestütztes Experimentieren« wurde aus Mitteln der zentralen Forschungsförderung der Gesamthochschule Kassel finanziert. Besonderer Dank gilt Frau CHRISTINE MÖLLER für die praktische Durchführung der zahlreichen Experimente mit ChemWeight<sup>2</sup>.

## Literatur

- [1] V. BÖHMER u. a.: Chemie verstehen mit dem Computer. Teil 1. - Bonn: Dümmler 1986.
- [2] L. STÄUDEL: Computeranwendungen im Chemie- und Biologieunterricht. In: A. KREMER - L. STÄUDEL (Hg.): Computer und naturwissenschaftlicher Unterricht. Reihe Soznat - Kritisches Forum Naturwissenschaft und Schule. - Marburg: RG Soznat 1987. S. 75-85.
- [3] P. MIEBACH: EDV-unterstützte physikalisch-chemische Meßtechnik. Pädagogisches Zentrum Berlin. Berlin 1989.
- [4] Phywe Systeme GmbH (Hg.): Experimentieren mit COMEX. - Göttingen 1988.
- [5] K. J. LAIDLER: Reaktionskinetik I. - Mannheim: Bibliographisches Institut 1970.
- [6] Deutsches Institut für Fernstudien an der Universität Tübingen (Hg.): Kinetik. Studienbriefe I-IV. Tübingen 1973 □

<sup>2</sup> Das Programm ist gegen Kostenerstattung (Diskette und Porto) bei den Verfassern erhältlich. Verwender werden gebeten, eventuell entdeckte Fehler sowie Erfahrungen mit Reaktionen anderer Art zurückzumelden.