

## 1 Aufgabenstellung

Die Aufgabe besteht in der reaktionskinetischen Analyse der Entfärbung von Malachitgrün in basischer Lösung mit photometrischen Mitteln:

1. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für verschiedene konstant gehaltene pH-Werte (11,7; 12,0; 12,2; 12,4; 12,6).
2. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion mit  $\text{OH}^-$ -Ionen und mit Wasser.
3. Vergleich mit der Literatur.

## 2 Grundlagen

1. Malachitgrün ist ein Triphenylmethan-Farbstoff. Die Farbigeit beruht auf einem substituierten Triphenylmethyl-Kation mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem. Einige relevante Grenzstrukturen sind in der Abb. 1(a) gezeigt. Das Kation geht in basischer Lösung in eine farblose Form über (vgl. Abb. 1(b)). Durch die Anlagerung des  $\text{OH}^-$ -Ions an das Kation wird die Deloaklisation des  $\pi$ -Elektronensystems stark eingeengt, so dass Photoabsorption nur noch im Ultravioletten Spektralbereich erfolgen kann und das Molekül farblos erscheint.

Dabei können sowohl  $\text{OH}^-$ -Ionen als auch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle die Umsetzung

bewirken. Es handelt sich grundsätzlich um eine reversible Reaktion. Die Rückreaktion benötigt aber  $H^+$ -Ionen, die in basischer Lösung (z.B. pH 12) praktisch nicht vorkommen, so dass die Rückreaktion für den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei hohem pH-Wert vernachlässigt werden kann.

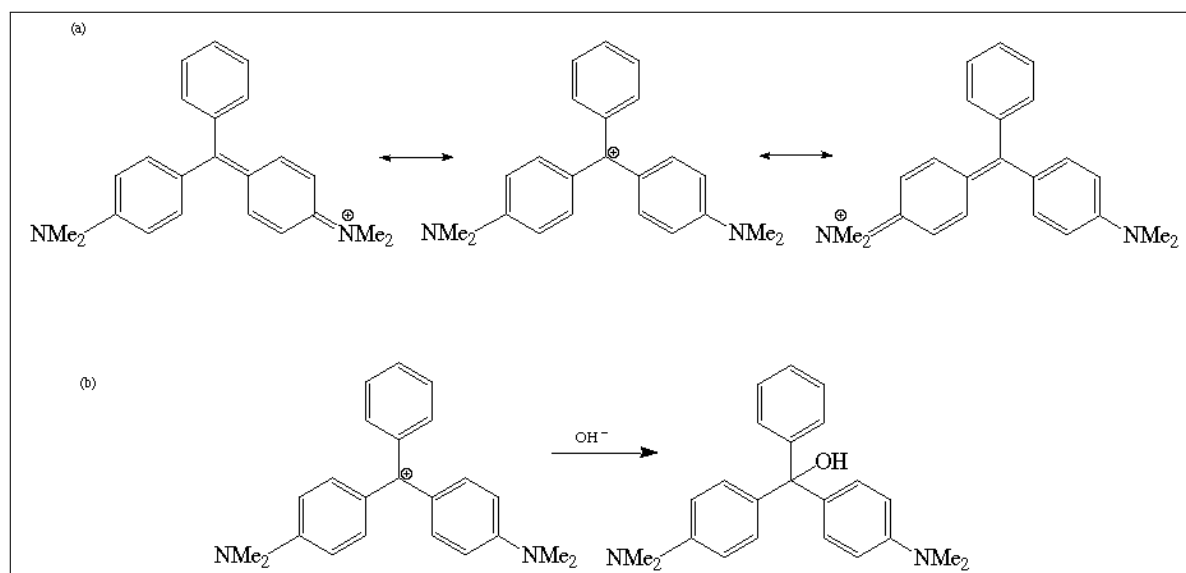


Abbildung 1: (a): einige Grenzstrukturen von Malachitgrün. (b): Entfärbung von Malachitgrün durch Bildung der Leukoform.

Bei der Bildung der Leukoform handelt es sich bei Vernachlässigung der Rückreaktion um eine Konkurrenz zweier Reaktionen zweiter Ordnung:

Reaktion mit  $OH^-$ :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{OH^-} \cdot [M] \cdot [OH^-]$$

Reaktion mit  $H_2O$ :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{H_2O} \cdot [M] \cdot [H_2O]$$

Beide Reaktionen laufen parallel mit ihren Geschwindigkeitskonstanten ab; das gesamte Geschwindigkeitsgesetz lautet also (Vernachlässigung der Rückreaktion):

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{OH^-} \cdot [M] \cdot [OH^-] + k_{H_2O} \cdot [M] \cdot [H_2O]. \quad (1)$$

Die Gleichung kann wie folgt trivial umgestellt werden:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \left( k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] \right) [M]. \quad (2)$$

Hierin ist  $[M]$  die Konzentration an Malachitgrün,  $[\text{OH}^-]$  und  $[\text{H}_2\text{O}]$  die Konzentration an Hydroxid-Ionen und Wassermolekülen in der Lösung und  $k_{\text{OH}^-}$  sowie  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion zweiter Ordnung.

Hält man durch Nutzung eines Puffers die  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration konstant, so können wir eine Konstante

$$k' = k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] + k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (3)$$

definieren, so dass Gl. 2 sich wie folgt darstellt:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k' \cdot [M], \quad (4)$$

weil die Konzentration an Wasser-Molekülen sich praktisch nicht ändert.

Dieses Geschwindigkeitsgesetz liefert folgendes Zeitprofil für die Konzentration an Malachitgrün:

$$[M] = [M]_{t=t_0} \cdot \exp(-k' \cdot (t - t_0)). \quad (5)$$

Für konstant gehaltenen pH-Wert stellt sich die Reaktion also als Prozess pseudo-erster Ordnung dar.

Bestimmt man die Konzentration an Malachitgrün als Funktion der Zeit, so lässt sich aus Gl. 5  $k'$  bestimmen.

Die Ermittlung der zugrunde liegenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{OH}^-}$  und  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  ermittelt man aus Gl. 3, indem man  $k'$  über  $[\text{OH}^-]$  aufträgt. Es ergeben sich Punkte, die um eine Gerade streuen, deren Steigung  $k_{\text{OH}^-}$  und deren Achsabschnitt  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  enthält.

Damit sind die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ermittelt.

2. Der zeitliche Ablauf der Entfärbung von Malachitgrün kann photometrisch verfolgt werden.

Ist  $I^\lambda$  die Intensität einer monochromatischen Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  nach dem Durchlaufen einer Küvette, so lautet das Lambert-Beersche Gesetz:

$$\ln \frac{I_L^\lambda}{I_M^\lambda} = \varepsilon \cdot c \cdot d. \quad (6)$$

Hier ist  $I_L$  die Intensität nach Durchlaufen der mit dem reinen Lösemittel ohne Malachitgrün gefüllten Küvette,  $I_M$  bezieht sich auf die mit Malachitgrün-Lösung der Konzentration  $c$  gefüllten Küvette. Der Ausdruck auf der linken Seite der Gl. 6 wird als *Extinktion*  $E$  bezeichnet.

Im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes ist gemäß Gl. 6 die Extinktion proportional zur Konzentration an Malachitgrün.

Misst man die Extinktion als Funktion der Zeit, so kann man die Änderung der Konzentration an Malachitgrün verfolgen. Dies ist die Grundlage der photometrischen Bestimmung reaktionskinetischer Größen.

### 3 Experimenteller Aufbau

#### Verwendete Geräte

1. Photometer JASCO V-750 mit Verbindung zu einem Messrechner (PC). Auf dem Messrechner sind die Steuersoftware des Spektrometers sowie die Analyse-Software »Igor Pro« installiert.
2. pH-Einstabmesskette mit Steuergerät (Lab850).

## Verwendete Chemikalien

1. Malachitgrün-Oxalat;
2. Kaliumhydroxid;
3. Borsäure;

## 4 Durchführung

1. Als Erstes muss das Spektrometer am Hauptschalter eingeschaltet werden. Zuverlässige quantitative Messungen sind erst möglich nach einer Aufwärmphase von ca. 30 Minuten. Während dieser Zeit können Messlösungen hergestellt werden.
2. Herstellung der Messlösungen
  - a) *Herstellung der Borat-Pufferlösungen:* Die Borat-Puffer werden aus einer 0,2-molaren Borsäure-Lösung und einer 1-molaren Kaliumhydroxid-Lösung hergestellt. Hierfür werden zunächst 1,24 g Borsäure ( $M=61,83 \text{ g/mol}$ ) und 5,61 g Kaliumhydroxid ( $M=56,11 \text{ g/mol}$ ) eingewogen und in Messkolben mit demineralisiertem Wasser auf jeweils 100 mL aufgefüllt. Zur Einstellung eines definierten pH-Wertes werden 10 mL Borsäure-Lösung vorgelegt und tropfenweise mit 1-m Kaliumhydroxid-Lösung versetzt. Der pH-Wert wird mithilfe einer pH-Messelektrode überprüft. Es wird zunächst der Puffer mit dem pH-Wert 12,6 hergestellt.
  - b) *Herstellung der Malachitgrün-Lösung.-* Es wird Malachitgrün-Oxalat verwendet. Im Feststoff liegt das Molekül als Dimer vor:  
 $(\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2)_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $M=927,02 \text{ g/mol}$ . In Lösung entstehen aus 1 Mol Feststoff 2 Mol des Triphenylmethyl-Kations. Es werden ca. 100 mL einer wässrigen Malachitgrün-Lösung der *ungefähren* Konzentration  $c \approx 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  des Kations aus Malachitgrün-Oxalat und destilliertem Wasser hergestellt.
3. *Messung des Absorptionsspektrums von Malachitgrün.-* Es werden zwei Absorp-

tionsspektren gemessen:

- a) ein Leerspektrum und
- b) ein Spektrum von Malachitgrün.

Zur Aufnahme des Leerspektrums werden zwei mit Reinstwasser gefüllte Küvetten in den Referenz- und den Probenstrahlengang gestellt. Es wird mit einer Bandbreite von 1 nm die Transmission (%T) im Wellenlängenbereich 400-800 nm gemessen. (Hinweis: wenn die Bedingungen in beiden Strahlengängen völlig identisch wären, würde man im gesamten Wellenlängenbereich eine Transmission von genau 100 % erhalten. Dies ist aber *nicht* der Fall, weil eine völlige Symmetrie beider Strahlengänge nicht machbar ist.)

Zur Aufnahme des Probenspektrums wird die Küvette im Probenstrahl mit einer Malachitgrünlösung gefüllt, deren Konzentration  $c \approx 2 \cdot 10^{-5}$  mol/L beträgt (auf die genaue Konzentration kommt es hier nicht an).

Dividieren wir die beiden Messergebnisse durcheinander, so erhalten wir

$$\frac{\frac{I_L}{I_0}}{\frac{I_M}{I_0}} = \frac{I_L}{I_M}.$$

4. Der dekadische Logarithmus des Bruches  $I_L/I_M$  wird als *Absorbanz*  $A$  bezeichnet und ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz der Konzentration der Substanz und der Schichtdicke proportional:

$$\log \frac{I_L}{I_M} = A = \varepsilon_{10} \cdot c \cdot d. \quad (7)$$

Da die Schichtdicke und der molare dekadische Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{10}$  Konstanten sind, ist die Absorbanz der Konzentration proportional.

Ändert sich die Konzentration durch eine chemische Reaktion, so ändert sich proportional auch die Absorbanz.

5. Die gemessenen Spektren müssen zum Abspeichern aus dem Aufnahme-

Programm »Spectra Measurement«in ein weiteres Programm »Spectra Analysis«transferiert werden (siehe Anhang). Dort werden die Daten als ASCII-File exportiert und auf einem Speichermedium (USB-Stick o.ä) abgespeichert.

6. Das Absorptionsspektrum wird genutzt, um das Absorbanzmaximum im gemessenen Wellenlängenbereich zu bestimmen. Dieses nennen wir  $\lambda_{\max}$ .
7. Die Pufferlösung mit pH=12,6 wird im Volumenverhältnis 1:1 mit der Malachitgrünlösung vermischt, rasch in die Küvette überführt und sofort in den Messstrahlengang gestellt. Im Referenzstrahlengang verbleibt die leere Küvette. Das Spektralphotometer wird im zeitabhängigen Modus betrieben. Messen Sie in Intervallen von 0,5 s die relative Transmission  $I/I_0$  während eines Zeitraums von 10 Minuten, ermitteln Sie jeweils hieraus die Absorbanz und tragen Sie graphisch die Absorbanz als Funktion der Zeit auf.

Zur Ermittlung der Absorbanz wird die Transmission %T durch 100 geteilt; nachfolgend wird der Kehrwert dieser Größe logarithmiert. Es ist belanglos, ob Sie den dekadischen oder den natürlichen Logarithmus verwenden.

8. Die zeitabhängigen Messungen werden für die weiter oben genannten pH-Werte wiederholt. Sie gelangen auf diese Weise zu einer Kurvenschar, die jeweils die zeitliche Änderung der Absorbanz beim durch den Puffer eingestellten pH-Wert zeigen.

## 5 Auswertung

Zur Auswertung werden die erhaltenen Zeitprofile der Absorbanz mit Hilfe einer fallenden Exponentialfunktion angepasst (»gefittet«). Sie erhalten auf diese Weise die Parameter der Funktion

$$A = A_0 \cdot \exp(-k' \cdot t).$$

Der jeweilige Wert von  $k'$  entspricht der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung beim jeweils genutzten pH-Wert (durch den Puffer eingestellt).

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erfolgt dann unter Nutzung von Gl. 3, wie weiter oben (vgl. S. 3) beschrieben. Stellen Sie hierzu  $k'$  als Funktion der  $\text{OH}^-$ -Konzentration graphisch dar.

## 6 Zusatzfragen

1. Im Abschnitt »Durchführung« wird angegeben, dass Sie eine Malachitgrün-Lösung der *ungefähren* Konzentration  $c = 2 \cdot 10^{-5}$  mol/L herstellen sollen. Warum kommt es bei der Auswertung der kinetischen Daten auf die genaue Konzentration der Malachitgrün-Lösung gar nicht an?

## 7 Anhang

### 7.1 Die Software »Spectra Manager«

1. Das Spektrometer ist mit einem Messrechner (Betriebssystem Windows 7) ausgerüstet, auf dem sich die herstellerseitig zur Verfügung gestellte Software »Spectra Manager« befindet. Ein symbolischer Link auf die Software befindet sich auf dem virtuellen Schreibtisch des Messrechners.
2. *Bevor die Software gestartet wird, muss das Spektrometer am Hauptschalter eingeschaltet werden.* Es empfiehlt sich, nach dem Einschalten des Spektrometers ca. 1 Minute zu warten, damit sich das Gerät initialisiert und erst dann das Programm durch Doppelklick auf den symbolischen Link zu starten.
3. Die Abb. 2 zeigt den linken Bereich des Spectra Manager-Hauptfensters. Hier befindet sich eine Liste mit Hilfsprogrammen, die für jeweils einen bestimmten Zweck geeignet sind. Wichtig sind im Zusammenhang mit diesem Experiment vor allem die Unterprogramme »Spectra Measurement« und »Time Course Management«.
4. Doppelklick auf »Time Course Management« öffnet das entsprechende Un-



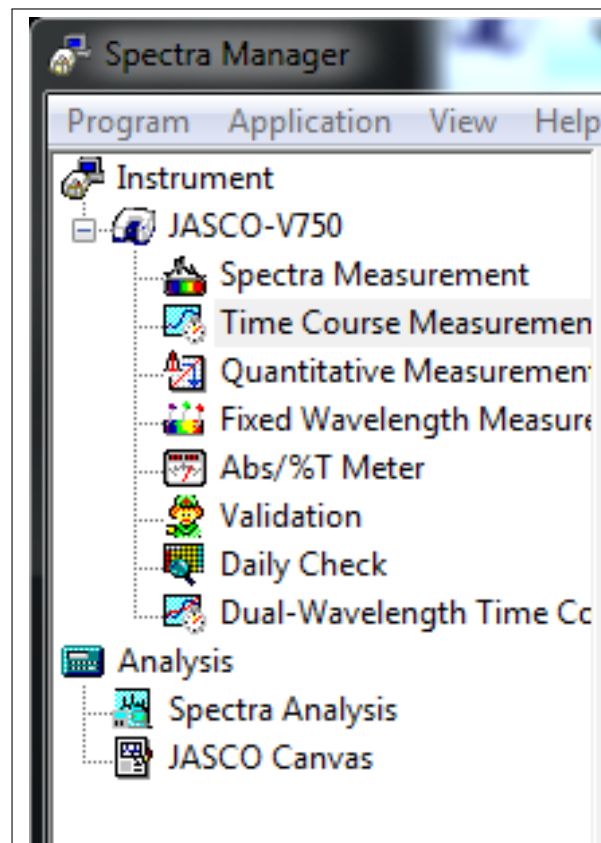


Abbildung 2: Die Steuersoftware »Spectra Manager« (linker Fensterbereich)

terprogramm, vgl. Abb. 3.

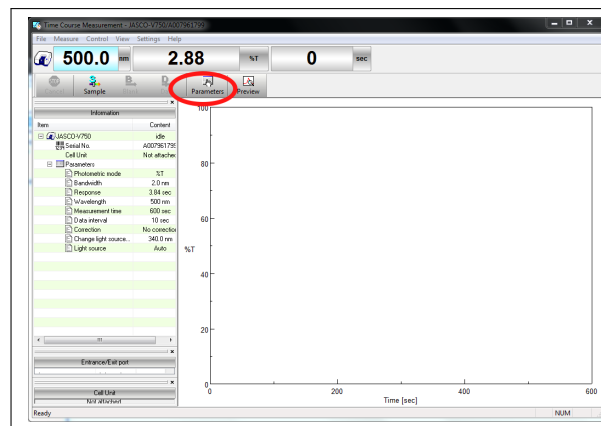


Abbildung 3: Das Programm »Time Course Measurement«, das zur Messung photometrischer Zeitreihen verwendet wird.

- In dem Programm »Time Course Management« befindet sich eine Symbolleiste mit dem Icon »Parameters«. Ein Mausklick auf dieses Symbol öffnet eine Dialogbox, die in Abb. 4 gezeigt ist.

Hier werden die für das Erstellen des Zeitprofils notwendigen Parameter eingestellt, insbesondere der photometrische Messmodus (wir wählen %T), die Messwellenlänge (wir wählen die Maximum der Farbstoffabsorption), die Repetitionsrate und die Zahl der Messungen.

### Einige Größen in Zusammenhang mit der Lichtabsorption.-

Die im Zusammenhang mit Photoabsorptionsmessungen verwendeten Größen werden in der Literatur leider nicht einheitlich verwendet.

Die wichtige Messgröße  $A = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I}$  wird nach DIN als das »Spektrale (dekadische) Absorptionsmaß« bezeichnet, bzw. kurz als die Absorption. Die Größe hat als logarithmische Größe die Dimension 1 und daher keine Einheit. In Gebrauch ist auch noch die ältere Bezeichnung »Extinktion« (engl. extinction), die besonders im Deutschen noch verwendet wird. Häufig wird die Extinktion als umfassenderer Begriff betrachtet, der auch solche Schwächungen mit einschließt, die *nicht* aus der Photoabsorption

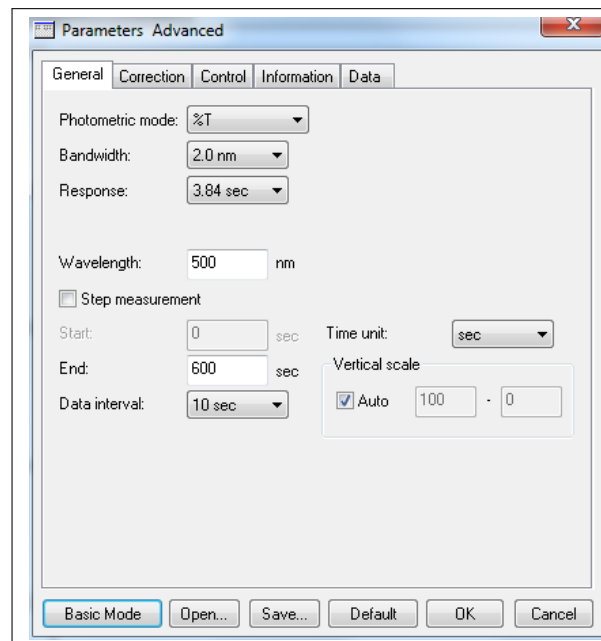


Abbildung 4: Dialogbox zum Setzen von Parametern für zeitabhängige photometrische Messungen.

stammen, insbesondere Streuprozesse.

Aus der physikalischen Messtechnik stammt die Bezeichnung optische Dichte / optical density (o.D.).

In Analogie zum englischen Wort »absorbance« wurde auch der Begriff »Absorbanz« im Deutschen vorgeschlagen, konnte sich jedoch nicht durchsetzen.

Die Größe  $T = \frac{I}{I_0} \cdot 100$  in % wird als »%Transmission« (%T, engl. % transmittance), bzw., wenn nicht mit 100 multipliziert Transmission (T) angegeben, manchmal auch als »Transmissionsgrad«  $\tau$  bezeichnet.

Als »Absorption« wird gerne auch die Größe  $1 - T$  bezeichnet. Andere Autoren benennen  $1 - T$  als Absorptionsgrad.