

Physikalisch-chemisches Praktikum

für Fortgeschrittene

Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie

Block III: Kinetik

Blitzlichtphotolyse

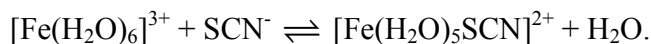
1. Aufgabe

Bestimmen Sie eine Untergrenze für die Lebensdauer der Zwischenstufen, die mit dem vorhandenen Versuchsaufbau untersucht werden können.

Bestimmen Sie die Bildungsgeschwindigkeit eines Produkts durch Relaxationsmessungen.

2. Methoden

Blitzlichtphotolyse eines $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ -Komplexes in einer Mischung im Gleichgewicht:



3. Theoretische Grundlagen

Blitzlichtphotolyse, Stoßwellen- und Stopped Flow-Methoden sowie Drucksprung-, Temperatursprung- oder elektrische Felddichte-Methoden sind Techniken, die es erlauben, schnelle chemische Reaktionen und kurzlebige Substanzen zu untersuchen. Die Entwicklung einiger dieser Versuchsmethoden wurde 1967 durch die Vergabe des Nobelpreises für Chemie ausgezeichnet (M. Eigen, R. G. W. Norrish and G. Porter: "for their studies of extremely fast chemical reactions, effected by disturbing the equilibrium by means of very short pulses of energy"). Die moderne Pikosekunden-Laser-Blitzlichtphotolysetechnik liefert Informationen über die Kinetik chemischer Ereignisse, die im Pikosekundenbereich der Zeitskala stattfinden. Die all diesen Methoden zugrunde liegende Idee ist, das chemische System durch eine äußere Einwirkung in einen Nicht-Gleichgewichts-Zustand zu bringen. Wenn die Dauer dieser

Einwirkung gering ist, verglichen mit der Halbwertszeit des nachfolgenden Übergangs vom Nicht-Gleichgewichtszustand in einen neuen Gleichgewichtszustand, kann die Reaktionskinetik untersucht werden. Zum Beispiel kann so die Konzentration von kurzlebigen Substanzen zeitabhängig durch Absorptionsspektroskopie verfolgt werden.

In diesem Versuch wird zuerst das Gleichgewicht zwischen Produkt und Reaktanden, die in einer wässrigen Lösung nebeneinander existieren, gestört. Dann wird die Geschwindigkeit der Wiederherstellung des Gleichgewichts untersucht. Das Gleichgewicht wird hier durch Blitzlichtphotolyse des Produkts gestört, was einen Zerfall in die Reaktanden zur Folge hat. Da die Wiederherstellung des Gleichgewichts einige zehntel Millisekunden benötigt, sollte die Blitzdauer um mindestens eine Größenordnung kürzer sein. Das Absorptionsmaximum des Produkts liegt bei 400 nm (violette Licht), andere Komponenten in der Mischung absorbieren nicht in diesem Bereich. Die Menge des Lichts, die von der Reaktionsmischung bei dieser Wellenlänge absorbiert wird, ist also größtenteils von der Produktkonzentration abhängig. Die hier angewandte Methode wird auch als *kinetische Spektroskopie* bezeichnet.

Das Schema des Versuchsaufbaus ist in Abb. 1 dargestellt. Ein kollimierter (parallel gerichteter) Lichtstrahl geht durch eine Absorptionszelle in einen Monochromator. Die Wellenlänge, die durch den Monochromator bestimmt wird, ist auf 400 nm eingestellt. Der Lichtstrahl trifft dann auf die Photokathode eines Photovervielfachers. Die Größe des Stroms, der durch den Photovervielfacher fließt, ist abhängig von der Intensität des Lichts. Der Strom wird in der Set-Top-Box in eine Potentialdifferenz umgewandelt und diese zeitabhängige Potentialdifferenz wird schließlich von einem Oszilloskop gemessen. Die Absorptionszelle besteht aus Quarz, um die Absorption des Blitzes, der von einer Photoblitzlampe erzeugt wird, im Material zu verringern.

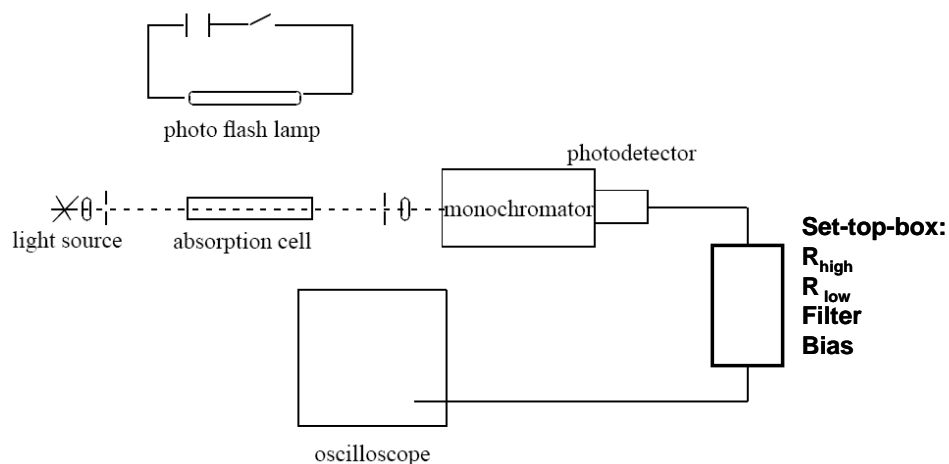


Abb. 1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

3.1 Erzeugung des Photolyseblitzes

In Abb. 2 ist die Schaltung zur Erzeugung des Photolyseblitzes dargestellt. Ein Kondensator mit der Kapazität C kann mit einer Spannung V durch eine Hochspannungsquelle aufgeladen werden. Der geladene Kondensator kann über zwei mit Edelgas gefüllte Blitzlampen kurzgeschlossen werden. Wenn die Spannung auf dem Kondensator größer ist als das Ionisierungspotential des Edelgases, wird der Kondensator über die Blitzlampen entladen, was zu den Lichtblitzen führt. Die Blitzlampen in diesem Versuch sind mit Xenongas gefüllt, das von allen Gasen den höchsten Wirkungsgrad bei der Umwandlung elektrischer Energie in Lichtenergie aufweist. Leider verursacht Xenon sehr lang dauernde Blitze, aufgrund von emittierenden Xe-Ionen. Man kann diese Nachglühdauer verringern, wenn die angeregten Ionen ihre Energie durch Stöße mit Wänden oder anderen Molekülen abgeben können. Bei einigen Blitzlampen wird daher die Wandoberfläche durch einen Quarzstab in der Röhre vergrößert.

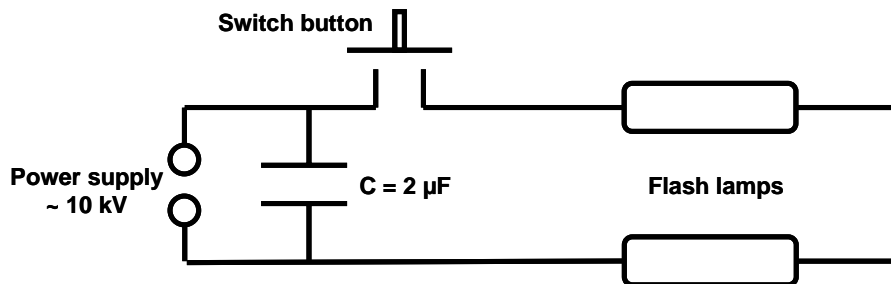


Abb. 2 Schaltung für die Erzeugung des Photolyseblitzes

3.2 Nachweis der Absorption

Der optische Aufbau des Spektrometers KR-1 ist in Abb. 3 dargestellt.

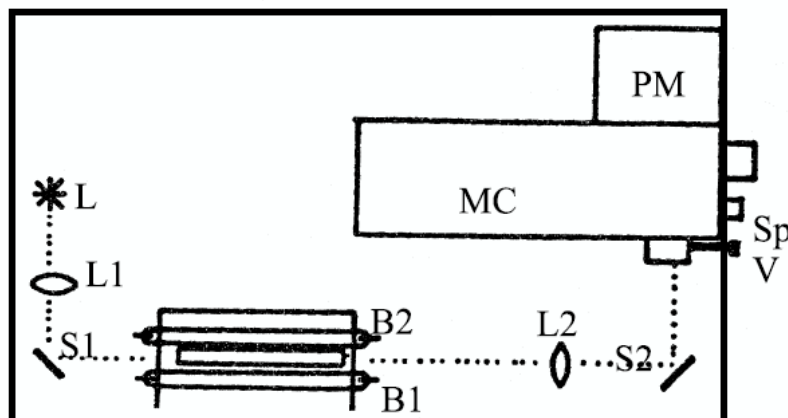


Abb. 3 Spektrometer KR-1

Der von der Halogenlampe L emmitierte, kollimierte Lichtstrahl geht durch die Absorptionszelle zum Monochromator MC. Der Eingangsspalt Sp des Monochromators ist verstellbar. Die Spaltbreite sollte normalerweise etwa 1 mm betragen. Der Weg des Lichtstrahls kann durch eine Blende V unterbrochen werden. Der Monochromator wählt vom Strahl eine schmale Bande um 400 nm aus. Diese Lichtwelle trifft dann auf die Photokathode des Photovervielfachers PM.

Der Photovervielfacher wird bei der Messung der Intensität des Lichts aus der Absorptionsmessung verwendet. Es handelt sich dabei um eine Verstärkungseinheit, die das vom eintreffenden Licht erzeugte Signal mit einem Faktor 10^5 multiplizieren kann. Mit dieser Verstärkung ist ein Einzelphotonennachweis möglich. Eine Skizze des Photovervielfachers wird in Abb. 4 gezeigt.

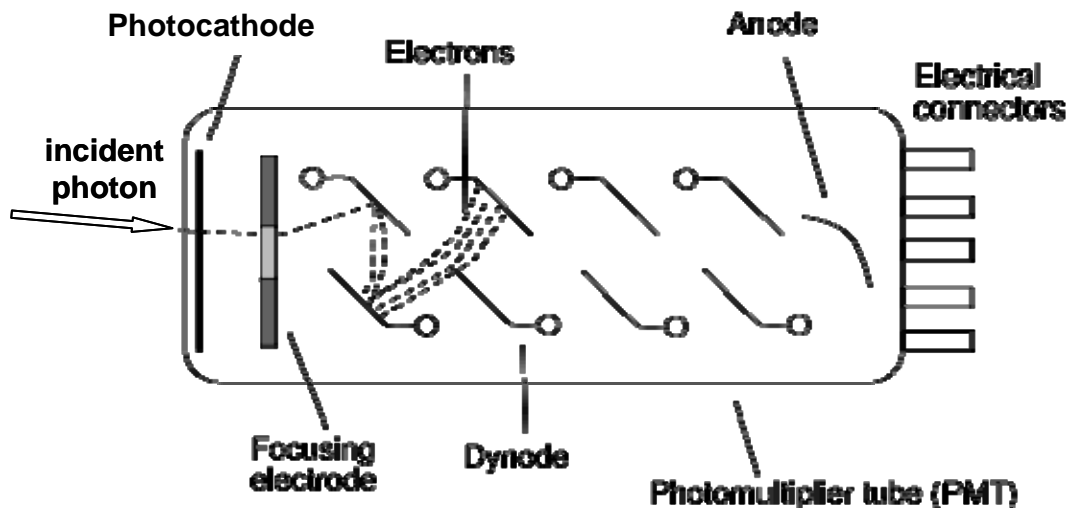


Abb. 4 Schematische Zeichnung eines Photovervielfaches (übernommen aus [1]).

Der Photovervielfacher besteht aus einer evakuierten Glasröhre, die eine Photokathode und eine Anode, die durch ein Dynodensystem getrennt sind, beinhaltet. Trifft ein Photon der Frequenz ν auf die Photokathode, wird aus dieser ein Elektron abgegeben, wenn die Energie des Photons größer als die Austrittsarbeit Φ ist; es gilt dabei $h \cdot \nu \geq \Phi$, wobei h die Planck-Konstante ist. Dieser Effekt wird äußerer photoelektrischer Effekt genannt. Die Erklärung des Photoelektrischen Effekts wurde 1921 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet (A. Einstein: "for his services to Theoretical Physics, and especially for his discovery of the law of the photoelectric effect"). Da die durch die Photonen angeregten Elektronen im Kathodenmaterial

gestreut werden können, verursacht nicht jedes Photon der entsprechenden Energie den Austritt eines Elektrons. Der Wirkungsgrad dieses Prozesses wird als Quantenausbeute bezeichnet und ist definiert als Verhältnis der Anzahl der abgegebenen Elektronen zur Anzahl der eingestrahnten Photonen. Die Quantenausbeute ist abhängig vom Kathodenmaterial und liegt üblicherweise im Bereich von 10-20 %. Die Empfindlichkeit des Kathodenmaterials hängt von der Lichtenergie (oberhalb der Austrittsarbeit) ab. Bei einer bestimmten Energie ist der Elektronenstrahl allerdings proportional zur Lichtintensität (Anzahl der eingestrahnten Photonen). Die herausgelösten Photoelektronen werden durch eine Potentialdifferenz zwischen der Photokathode und der ersten Dynode beschleunigt. Die Beschleunigungsenergie ist dabei 20-30 mal größer als die Austrittsarbeit. Wenn das beschleunigte Elektron auf das Dynodenmaterial trifft, können folglich 2 oder 3 Sekundärelektronen emittiert werden. Diese werden wiederum auch durch eine Potentialdifferenz zwischen der Austrittsdynode und der nachfolgenden Dynode beschleunigt und lösen im Mittel wieder dieselbe Anzahl Sekundärelektronen heraus. An der letzten Diode werden Z^n Elektronen detektiert, wobei Z die mittlere Anzahl der herausgelösten Elektronen und n die Anzahl der Dynoden ist. Da es sich hierbei um einen statistischen Vorgang handelt, kann die Verteilung der Elektronenausbeute durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden. Die Abweichung des Signals vom Mittelwert beträgt $\pm\sqrt{Z}$. Dies ist auch der Hauptanteil des so genannten Signalrauschens. Die an der Anode gemessenen Elektronenströme liegen, abhängig von der Eingangslichtintensität und der angelegten Spannung, zwischen 10^{-9} und 10^{-4} Ampere.

3.3 Umwandlung des Photovervielfacherstroms in eine Potentialdifferenz

Der Strom, der durch den Photovervielfacher fließt, wird in der Set-Top-Box (siehe Abb. 5) in eine Potentialdifferenz umgewandelt. Die Set-Top-Box enthält eine Bias-Einheit, zur Kompensation des starken konstanten Stroms, der den Photovervielfacher durchfließt, sowie eine Filtereinheit, die der Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses dient.

Die Intensität des Streulichts des Blitzes reicht aus, um die Verwendung eines niedrigen Belastungswiderstandes (560 Ω) zu erlauben und ohne Filterung ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Ein solches Vorgehen beeinflusst die Dauer des Ausgangssignals nicht und sollte bei der Messung des Blitzprofils angewendet werden. Im Gegensatz dazu ist die Amplitude der Änderungen der konzentrationsabhängigen Lichtintensität sehr klein. Man muss deshalb einen hohen Belastungswiderstand (10 k Ω) in der Bias-Einheit verwenden und das Signal filtern, um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern.

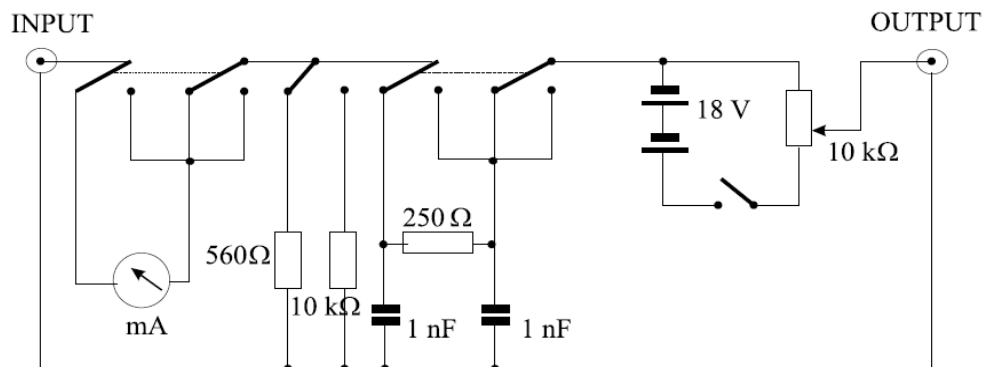


Abb. 5 Schematischer Aufbau der Set-Top-Box

4. Durchführung der Experimente

In diesem Versuch sollen Sie eine Untergrenze für die Lebensdauer der Zwischenstufen, die mit dem vorhandenen Versuchsaufbau untersucht werden können, und die Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ durch Relaxationsmessungen bestimmen. Dafür muss folgendes experimentell ermittelt werden: 1) Das Profil des Photolyseblitzes bei 400 nm; 2) Die Geschwindigkeit der Wiederherstellung der Gleichgewichtskonzentration des Komplexes nach dessen teilweiser Photolyse bei verschiedenen pH-Werten der Lösung.

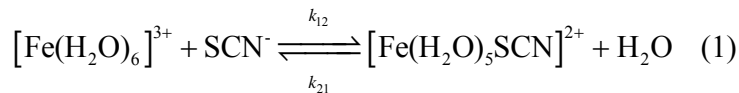
Experimentelle Bestimmung des Profils des Photolyseblitzes

Die Intensität des Photolyseblitzes bei 400 nm ist um etwa drei Größenordnungen höher, verglichen mit den Änderungen in den Absorptionsspektren. Demzufolge sind Absorptionsmessungen nur möglich, wenn das Nachglühen des Blitzes erloschen ist. Ein geeignetes Kriterium zur Bestimmung der Dauer des Blitzes ist dessen Halbwertsbreite (Blitzdauer bei der Hälfte der maximalen Amplitude). Diese charakteristische Zeit kann zur Abschätzung der Größenordnung der Stromstärke bei der Entladung verwendet werden.

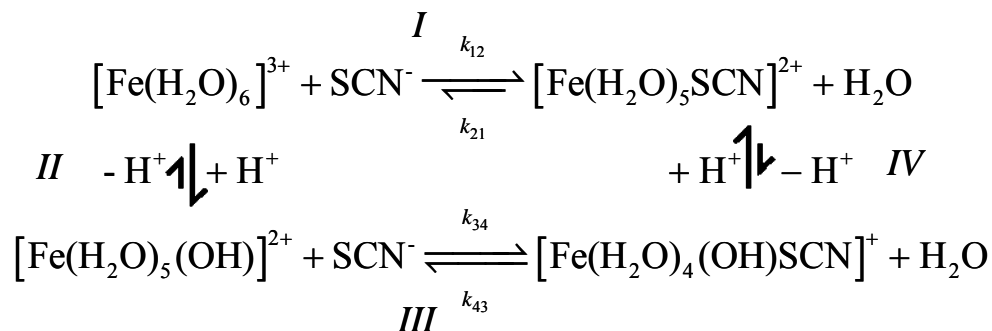
Relaxationsmessungen der Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes

M. Eigen zeigte, dass man bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht eine exponentiell abfallende Kurve für die Relaxation erhält, d.h. man beobachtet eine Reaktion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante k_{obs} . Wenn der genaue Reaktionsmechanismus bekannt ist, kann man mit dieser Konstante k_{obs} , den Konzentrationen und den Gleichgewichtskonstanten die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte der Reaktion bestimmen. In diesem

Versuchen Sie die Wiederherstellung der Gleichgewichtskonzentration des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$, nach dessen Photolyse in $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - und SCN^- -Ionen, ermitteln. Diese Fragestellung wurde bereits von D.M. Goodall et al.^[2] untersucht. Die einfachste Beschreibung des Gleichgewichts zwischen den Komponenten in wässriger Lösung ist durch folgende Gleichung gegeben:



Gleichung (1) kann jedoch die Reaktionskinetik nicht zufrieden stellend beschreiben, da die Gleichgewichtskonstante auch noch vom pH-Wert abhängig ist. Dies wird in folgendem Reaktionsschema deutlich:



Die Gleichgewichtskonstante K_C der Reaktion *I* bei 25 °C ist:

$$K_C = \frac{k_{12}}{k_{21}} = \frac{[\text{FeSCN}]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]} = 139 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

$[\text{FeSCN}]^{2+}$ bezeichnet hier die Konzentration von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$; $[\text{Fe}^{3+}]$ ist die Konzentration von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Die Gleichgewichtskonstante K_{OH} der Reaktion *II* bei 25 °C beträgt:

$$K_{OH} = \frac{[\text{FeOH}]^{2+} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 1.89 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad (3)$$

$[\text{FeOH}]^{2+}$ ist dabei die Konzentration von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$.

Der Protonentransfer in Reaktion *IV* ist viel schneller im Vergleich zu Reaktion *III*.

Für Reaktion *III* folgt also:

$$\frac{d[\text{FeSCN}]^{2+}}{dt} = k_{34} \cdot [\text{FeOH}]^{2+} \cdot [\text{SCN}^-] \quad (4)$$

Die Gleichgewichtskonstante K^{IV} der Reaktion IV bei 25 °C ist:

$$K^{IV} = \frac{[\text{Fe(OH)SCN}]^+ \cdot [\text{H}^+]}{[\text{FeSCN}]^{2+}} = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad (5)$$

$[\text{Fe(OH)SCN}]^+$ bezeichnet hier die Konzentration von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+$. Die Geschwindigkeit der Hinreaktion bei Bildung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+$ kann formuliert werden als:

$$\left(\frac{d[\text{FeSCN}]^{2+}}{dt} \right)_f = k_{12} \cdot [\text{Fe}]^{3+} \cdot [\text{SCN}^-] + k_{34} \cdot [\text{FeOH}]^{2+} \cdot [\text{SCN}^-] \quad (6)$$

Die Konzentration $[\text{FeOH}]^{2+}$ kann man aus Gl. (3) erhalten:

$$[\text{FeOH}]^{2+} = \frac{K_{OH} \cdot [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]} \quad (7)$$

Gl. (6) kann man nun umformulieren zu:

$$\left(\frac{d[\text{FeSCN}]^{2+}}{dt} \right)_f = \left(k_{12} + \frac{k_{34} \cdot K_{OH}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot [\text{Fe}]^{3+} \cdot [\text{SCN}^-] \quad (8)$$

Die Geschwindigkeiten für Bildung und Zerstörung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ sind durch die Gleichgewichtskonstante K_C miteinander verbunden. Man kann deshalb die Geschwindigkeit der Rückreaktion schreiben als:

$$\left(\frac{d[\text{FeSCN}]^{2+}}{dt} \right)_d = -\frac{1}{K_C} \cdot \left(k_{12} + \frac{k_{34} \cdot K_{OH}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot [\text{FeSCN}]^{2+} \quad (9)$$

Die Relaxationsgeschwindigkeit ist dann der Unterschied zwischen Gl. (8) und (9):

$$\frac{d[\text{FeSCN}]^{2+}}{dt} = \left(k_{12} + \frac{k_{34} \cdot K_{OH}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot \left([\text{Fe}]^{3+} \cdot [\text{SCN}^-] - \frac{[\text{FeSCN}]^{2+}}{K_C} \right) \quad (10)$$

Bezeichnet man die Abweichung von der Gleichgewichtskonzentration mit x , ergibt sich:

$$[\text{FeSCN}]^{2+} = x + [\text{FeSCN}]_{eq}^{2+}, \quad [\text{Fe}]^{3+} = [\text{Fe}]_{eq}^{3+} - x \quad \text{und} \quad [\text{SCN}^-] = [\text{SCN}^-]_{eq} - x, \quad \text{wobei}$$

$K_C = \frac{[\text{FeSCN}]_{eq}^{2+}}{[\text{Fe}]_{eq}^{3+} \cdot [\text{SCN}^-]_{eq}}$ ist. Da die Abweichung von der Gleichgewichtskonzentration gering ist,

kann man alle Terme mit x^2 vernachlässigen und Gl. (10) wie folgt formulieren:

$$\frac{dx}{dt} = - \left(k_{12} + \frac{k_{34} \cdot K_{OH}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot \left([\text{Fe}]_{eq}^{3+} + [\text{SCN}^-]_{eq} + \frac{1}{K_C} \right) \cdot x \quad (11)$$

Damit ist die Relaxationsgleichung der Reaktion:

$$k_{obs} = \left(k_{12} + \frac{k_{34} \cdot K_{OH}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot \left([\text{Fe}]_{eq}^{3+} + [\text{SCN}^-]_{eq} + \frac{1}{K_C} \right) \quad (12)$$

Wenn die Relaxationskonstante k_{obs} bei verschiedenen $[\text{H}^+]$ bekannt ist, kann man die Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{34} aus dem Kurvenverlauf von k_{obs} als Funktion von $\frac{1}{[\text{H}^+]}$ aus dem entsprechenden Achsenabschnitt und der Steigung erhalten. Da die Gleichgewichtskonstanten K_C und K^{IV} bekannt sind, können die Geschwindigkeitskonstanten k_{21} und k_{43} nun berechnet werden.

Durchführung des Versuchs

Bei diesem Versuch erhält man nur dann Ergebnisse von ausreichender Genauigkeit, wenn die vom Versuchsaufbau zugelassene Messgenauigkeit voll ausgeschöpft wird.

Beachten Sie, dass an zwei Stellen im Spektrometer Hochspannung anliegt: am Photovervielfacher und an den Blitzlampen. Bei Verwendung zu hoher Spannungen besteht potentiell Gefahr für Sie und die Apparatur. Drehen Sie deshalb zuerst die Regler des Gain-Potentiometers des Photovervielfachers und des HV-Potentiometers der Blitz-Versorgungseinheit nach links bis zum Anschlag.

Warten Sie 10-15 Sekunden nach dem Blitz, bevor Sie die Blitzlampenkammer öffnen! Der Blitz heizt das Xenongas in der Lampe stark auf, was eine starke Erhöhung des Innendrucks verursacht. Tragen Sie unbedingt eine Schutzbrille, wenn die Blitzlampenkammer geöffnet ist.

Detaillierte Anweisungen wie mit der Apparatur umzugehen ist, finden sie am Versuchsplatz. Die grobe Vorgehensweise wird unten beschrieben. Befestigen Sie die leere Quarzküvette vorsichtig in den Halterungen und schließen Sie die Schutzabdeckung. Schalten Sie die Messanordnung ein,

bereiten Sie alles vor und nehmen Sie das Blitzprofil bei 400 nm auf. Die Vorspannung der Set-Top-Box sollte den niedrigen Belastungswiderstand nutzen und der Filter sollte ausgeschaltet sein.

Substanz	Konzentration	Menge in Lösung L					Einheit
		L1	L2	L3	L4	L5	
FeCl ₃ in 0.2 M HClO ₄	2.5 · 10 ⁻² M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	ml
KSCN	2.5 · 10 ⁻² M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	ml
HClO ₄	0.2 M	4.5	7.0	9.5	14.5	24.5	ml
NaClO ₄	1.0 M	24.0	23.5	23.0	22.0	20.0	ml
[H ⁺]							
		0.02	0.03	0.04	0.06	0.10	M

Die oben gezeigte Tabelle gibt die Zusammensetzungen der Lösungen an. Alle Ansätze müssen in Messkolben mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt werden. Die Zugabe von NaClO₄ gewährleistet eine stabile Ionenstärke ($J = 0.5 \text{ mol/l}$). Es ist nicht notwendig, die Lösungen zu entgasen, sie sollten jedoch frisch hergestellt und gut temperiert (25 °C) sein. Die Menge jeder angesetzten Lösung muss ausreichen, um zwei Messungen durchführen zu können. Beachten Sie, dass wegen der teilweise irreversiblen Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ nach der Photolyse die gleiche Mischung nicht mehr für Wiederholungsmessungen verwendet werden kann.

Im Experiment messen Sie die zeitabhängige Stromstärke des Photovervielfachers. Dieser Strom wird in der Set-Top-Box in eine Potentialdifferenz umgewandelt, die dann vom Oszilloskop gemessen wird. Die Amplitude der Veränderungen der konzentrationsabhängigen Lichtintensität, und folglich des Photovervielfacherstroms und der Potentialdifferenz auf dem Oszilloskop, ist sehr gering im Vergleich zur vollen Lichtintensität auf der Photokathode. Man muss deshalb einen hohen Belastungswiderstand in der Bias-Einheit verwenden und das Signal filtern, um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern. Die Vorspannung der Set-Top-Box sollte auf hohen Belastungswiderstand eingestellt und der Filter sollte eingeschaltet sein.

Die Lichtabsorption in einem Medium kann durch eine empirische Formel beschrieben werden. Im so genannten Lambert-Beer'schen Gesetz wird die Beziehung zwischen der Lichtabsorption und den Eigenschaften des Mediums, welches das Licht durchquert, ausgedrückt:

$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$ [3] I ist dabei die Intensität des Lichts nach der Durchquerung des Mediums; I_0 ist die Intensität des einfallenden Lichts; ε ist der Extinktionskoeffizient; c ist die Konzentration der absorbierenden Substanz im Medium; d ist die Schichtdicke. Wenn die Konzentration c sehr gering ist, kann man auch $10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$ schreiben, was mit Hilfe von Taylor-Reihen $10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \approx 1 - \varepsilon \cdot c \cdot d$ ergibt. Es gilt deshalb $\Delta I = I_0 - I \approx I_0 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot d$, das heißt $\Delta I \sim c$. Da die Intensität des Lichts proportional zur Potentialdifferenz auf der Photozelle ist, kann man auch schreiben $U \sim c$. Das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich der Konzentrationen ist

$$\ln \frac{c(t) - c_\infty}{c_0 - c_\infty} = -k \cdot t. \quad c_0 \text{ ist dabei die Konzentration bei } t=0; \quad c(t) \text{ ist die Konzentration am}$$

Zeitpunkt t ; c_∞ die Gleichgewichtskonzentration, wenn $t \rightarrow \infty$; k ist die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung. Man kann diese Gleichung umformulieren zu:

$$\ln \frac{U(t) - U_\infty}{U_0 - U_\infty} = -k \cdot t, \text{ wobei } U(t) \text{ die Potentialdifferenz auf der Photozelle zum Zeitpunkt } t \text{ ist.}$$

Um diese Gleichung verwenden zu können, muss man den Wert von U_0 , die Potentialdifferenz bei $t=0$, bezüglich der Potentialdifferenz U_∞ im Gleichgewichtszustand, wenn $t \rightarrow \infty$ geht, kennen. Die Kurve $U(t)$ muss daher auch den Bereich, in dem die Potentialdifferenz (d.h. die Konzentration) mit der Zeit einen konstanten Wert erreicht hat, mit einschließen! Es ist empfehlenswert den Wert von U_∞ auf Null zu setzen und die Gleichung wie folgt zu vereinfachen:

$$\ln \frac{U(t)}{U_0} = -k \cdot t \quad (13).$$

Beachten Sie im Umgang mit Chemikalien die geltenden Arbeitsschutzvorschriften! Entsorgen Sie ihre Abfälle nur in den entsprechend gekennzeichneten Behältern. Reinigen Sie ihren Arbeitsplatz sorgfältig am Ende des Versuchs. Schalten Sie die Messanordnung aus und drehen Sie die Regler des Gain-Potentiometers des Photovervielfachers und des HV-Potentiometers der Blitz-Versorgungseinheit nach links bis zum Anschlag.

- a) Messen Sie das Blitzprofil bei 400 nm. Schreiben Sie die Durchlaufgeschwindigkeit auf den Ausdruck.
- b) Bereiten Sie die Lösungen für das Experiment vor.
- c) Messen Sie die Konzentrations-Wiederherstellungs-Kurven für jede Lösung. Schreiben Sie die Identifikationsnummer der Lösung und die Durchlaufgeschwindigkeit auf die Ausdrucke.

5. Ergänzende Fragen

- 1) Um möglichst viele Reaktionen anregen zu können, ist die Verwendung von Blitzröhren erwünscht, die in einem großen, kontinuierlichen Bereich des Spektrums emittieren. Dies kann z.B. durch einen relativ hohen Fülldruck erreicht werden, während bei geringem Gasdruck die Spektrallinien des Gases beobachtet werden können. Erklären Sie diesen Effekt.
- 2) Um aus der Lichtintensität die Konzentrationen zu erhalten, verwendet man das Lambert-Beer'sche Gesetz $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$. Ist dieses Gesetz auch gültig, wenn die Absorptionsbande der untersuchten Substanz schmaler ist, als die vom Monochromator definierte Bandbreite?
- 3) Warum verringert sich die Potentialdifferenz am Photovervielfacher, wenn die Intensität des auf die Photokathode einfallenden Lichts erhöht wird?
- 4) Wie kann man mit Hilfe der in Abb. 6 dargestellten Kurve zeigen, dass die Photolyse von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ teilweise irreversibel ist?
- 5) Wie stark würden die Werte k_{12} und k_{34} , die mit Gl. (12) und den Konzentrationen von $[\text{Fe}]^{3+}$ and $[\text{SCN}^-]$ bestimmt wurden, beeinflusst werden, wenn man die analytischen Konzentrationen dieser Ionen verwenden würde?
- 6) Ist die Gegenwart des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})(\text{SCN})_2]^+$ unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vernachlässigbar? Bei seiner Bildung in der Reaktion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^{2+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})(\text{SCN})_2]^+$ beträgt die Gleichgewichtskonstante 20.4 l/mol.
- 7) In diesem Versuch wird die Ionenstärke konstant gehalten, da die Reaktionsgeschwindigkeiten der Ionen von der Ionenstärke J abhängig sind. Welche Beziehung besteht zwischen diesen Größen? Schätzen Sie den Einfluss des so genannten kinetischen Salzeffekts auf den Wert von k_{obs} ab. Berücksichtigen Sie dabei die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Ionenstärke, die sich aus der Debye-Hückel-Theorie ergibt:

$$\log K(J) = \log K_0(J=0) - \frac{A \cdot \sqrt{J}}{1 + B \cdot \sqrt{J}} + C \cdot J, \text{ wobei gilt:}$$

Konstante	A	B	C	$\log K_0$
K_C	3	1.7	0.148	3.0294
K_{OH}	2.04	2.4	-0.01	-2.712

6. Auswertung

- Messen Sie die Halbwertsbreite des Signals mit Hilfe des experimentell ermittelten Profils des Photolyseblitzes. Schätzen Sie die Größenordnung der Stromstärke bei der Entladung ab. ($V = 9 \text{ kV}$; $C = 2 \text{ } \mu\text{F}$)
- Bestimmen Sie eine Untergrenze für die Lebensdauer der Zwischenstufen, die mit dem vorhandenen Versuchsaufbau untersucht werden können.
- Berechnen Sie für jede Lösung die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} mit Hilfe der experimentell ermittelten Abhängigkeit der Konzentration des Komplexes von der Zeit. Diese Berechnungen müssen auf zwei Wegen durchgeführt werden:

Eine schematische Darstellung der experimentellen Kurve wird in Abb. 6 gezeigt. Der Punkt U_0 bei $t = 0$ kann beliebig gewählt werden. Wenn $t = k_{obs}^{-1}$ vereinfacht sich Gl. (13) zu $\ln(U/U_0) = -1$. Deshalb ist $U \approx U_0 / 2.72$ zum Zeitpunkt $t = k_{obs}^{-1}$. Notieren Sie diesen Wert der Geschwindigkeitskonstante k_{obs} als "check point"-Wert.

Ermitteln Sie nun graphisch die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} aus der Auftragung von $\ln(U/U_0)$ als Funktion von t für etwa 10 Werte von $\ln(U/U_0)$. Geben Sie den resultierenden Wert für k_{obs} zusammen mit seinen Fehlergrenzen an.

- Schätzen Sie graphisch und mit Hilfe der Abhängigkeit der für die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} erhaltenen Werte vom pH-Wert die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{34} (Gl. (12)) ab. Geben Sie die Werte zusammen mit ihren Fehlergrenzen an. Vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit den Referenzwerten $k_{12} = 130 \pm 40 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $k_{34} = 1.3(\pm 0.2) \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.^[2]
- Schätzen Sie, unter Verwendung der berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{34} , die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_{21} und k_{43} ab. Geben Sie die resultierenden Wert von k_{obs} zusammen mit ihren Fehlergrenzen an.

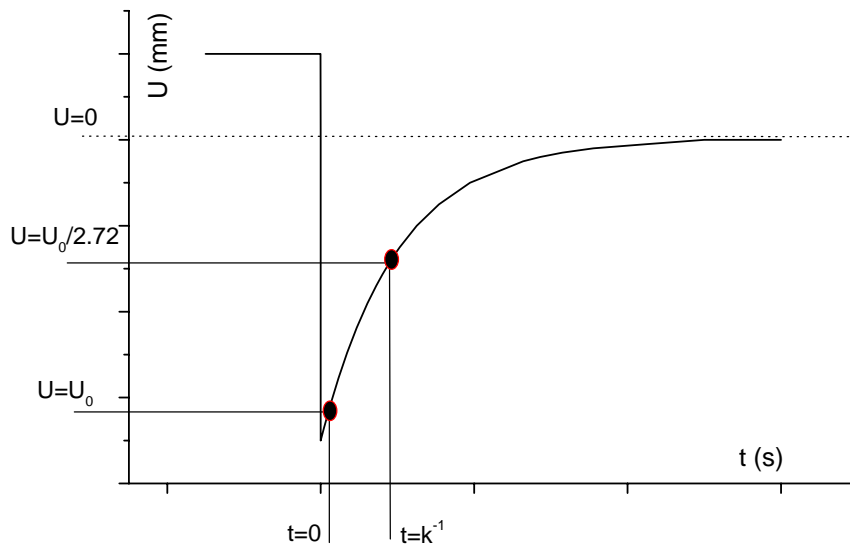


Abb. 6 Skizze der Auftragung $U(t)$.

7. Präsentation der Ergebnisse

Bitte fügen Sie in Ihren Bericht folgende Tabellen ein:

Tabelle 1. Experimentelle Werte der Geschwindigkeitskonstante k_{obs}

Lösung L	k_{obs} "check point"	$k_{obs} \pm \Delta k_{obs}$
L1		
L2		
L3		
L4		
L5		

Tabelle 2. Auswertungstabelle

Geschwindigkeitskonstante	Berechneter Wert	Referenzwert
$k_{12} \pm \Delta k_{12}$		$130 \pm 40 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{34} \pm \Delta k_{34}$		$1.3(\pm 0.2) \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{21} \pm \Delta k_{21}$		
$k_{43} \pm \Delta k_{43}$		

8. Fehleranalyse

Zur Erinnerung:

- Experimentelle Unsicherheiten müssen auf eine signifikante Stelle gerundet werden.
- Bei Berechnungen müssen die Unsicherheiten der Zwischenergebnisse mit zwei signifikanten Stellen weitergeführt und am Ende auf eine signifikante Stelle gerundet werden.
- Die letzte signifikante Stelle im Endergebnis muss bei der gleichen Nachkommastelle enden wie die der Unsicherheit.

Bei diesem Versuch müssen einige Werte und ihre Fehlergrenzen durch grafische Auswertung abgeschätzt werden.

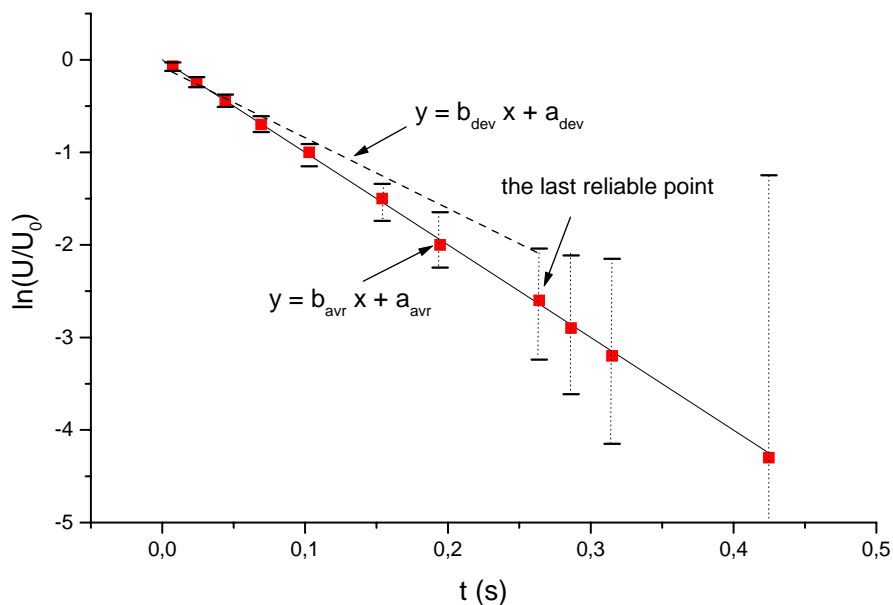


Abb. 7 Grafische Abschätzung der Werte und Fehlergrenzen von k_{obs}

Die Auftragung von $\ln(U/U_0)$ gegen t ist in Abb. 7 dargestellt. Die Fehlergrenze von

$\ln(U/U_0)$ ist $\Delta \ln(U/U_0) \equiv \Delta \ln(x)$, wobei $x = U/U_0$ ist. Außerdem ist

$$\Delta \ln(x) = \frac{\partial \ln(x)}{\partial x} \cdot \Delta x = \frac{\Delta x}{x}, \text{ wobei } \Delta x = \frac{\Delta U}{U_0} \text{ und } \Delta U \text{ die Fehlergrenzen von } U \text{ sind. Folglich ist}$$

$$\Delta \ln(U/U_0) = \frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta U}{U_0} \cdot \frac{U_0}{U} = \frac{\Delta U}{U}. \text{ In diesem Versuch ist } U_0 \text{ etwa 50-80 mm und } \Delta U \text{ etwa 3}$$

mm. Beachten Sie, dass $\Delta \ln(U/U_0) = \Delta U/U$ nur dann einen vernünftigen Wert ergibt, wenn

$U \succ \Delta U$ ist. Mit anderen Worten, Sie sollten nicht den Bereich, in dem $U \approx U_0$ verwenden. Wie in Abb. 6 gezeigt, kann man die k_{obs} -Werte folgendermaßen erhalten: $k_{obs} = b_{avr} \pm (|b_{avr} - b_{dev}|)$. Überprüfen Sie ob $|b_{avr}| \succ |b_{avr} - b_{dev}|$ gilt. Wenn nicht, müssen Sie die Herkunft des Fehlers begründen.

Es kann vorkommen, dass die experimentell bestimmten Werte von k_{obs} , aufgetragen gegen $1/[H^+]$, stark von einer geraden Linie abweichen. In diesem Fall sollten Sie sehr vorsichtig bei der grafischen Abschätzung der Werte und Fehlergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{34} sein. So müssen Sie die zwei Koeffizienten m und b einer linearen Abhängigkeit $y = m \cdot x + b$ (y und x sind experimentelle Werte) ermitteln. Es ist ratsam, die Methode der kleinsten Quadrate zu verwenden, um diese Koeffizienten abzuschätzen:

$$m = \frac{N \sum_{i=1}^N y_i x_i - \sum_{i=1}^N y_i \sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2} \quad b = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}, \text{ wobei } N \text{ die Anzahl, der}$$

experimentell ermittelten Wertepaare (y_i, x_i) ist.

Die Fehlergrenzen dieser Koeffizienten können mit Hilfe folgender Gleichungen abgeschätzt werden:

$$\Delta b = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 \sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}} \quad \Delta m = \sqrt{\frac{N \cdot \sigma_y^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}}, \text{ wobei } \sigma_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - m \cdot x_i - b)^2}{N - 2}$$

Ansonsten können Sie für diese Arbeit auch ein geeignetes Computerprogramm verwenden.

9. Literatur

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Photomultiplier>
- [2] D.M. Goodall, P.W. Harrison, M.J. Hardy, C.J. Kirk. "Relaxation kinetics of ferric Thiocyanate", *J. Chem. Educ.* 1972, 49, 675-678.
- [3] P.W. Atkins. "Physical Chemistry", 3th ed., Oxford University Press, Oxford 1987.

Dieses Skript wurde von Dr. I. Shenderovich im SS 2006 korrigiert. Kommentare und Verbesserungen sind erwünscht (Übersetzung ins Deutsche von D. Mauder).