

Versuch K2 – Photometrische Messung

Aufgaben:

1. Messung der Extinktion von Mangan(III)-oxalat bei verschiedenen Wellenlängen.
2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls des komplexen Mangan(III)-oxalations bei 18°C, 25°C und 33°C.
3. Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors A.

Stichworte zur Vorbereitung:

- | | |
|------------------------------------|--|
| - Extinktion | - Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit |
| - Transmission | - <i>Arrhenius</i> sche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit |
| - <i>Lambert-Beers</i> ches Gesetz | - Analyse kinetischer Ergebnisse |
| - Geschwindigkeitsgleichung | |
| - Reaktionsmechanismus | |
| - Reaktionsordnung | |

Literaturhinweise:

- Wedler : Kap. 1.5 ; 3.4.1
- Atkins : Kap. 16.2 ; 25

Kontrollfrage:

1. Von welchen Parametern hängt der molare Extinktionskoeffizient ab?
(Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitsgleichung und Reaktionsgleichung bzw. Reaktionsmechanismus)
Welche Theorien gibt es, um den präexponentiellen Faktor A sowie die Aktivierungsenergie durch die molekularen Eigenschaften eines Systems zu erklären?

Grundlagen:

Durchstrahlt ein Lichtbündel unzerlegten (weißen) Lichtes, dessen Spektralbereich sich vom Ultravioletten bis zum Infraroten erstreckt, einen homogenen Körper, so besitzt es bei seinem Austritt häufig eine andere spektrale Zusammensetzung als bei seinem Eintritt, da die verschiedenen Anteile des weißen Lichtes durch den Körper verschieden stark absorbiert werden. Liegen die Absorptionsgebiete in Teilen des sichtbaren Spektrums, so erscheint ein Körper gefärbt. Die Energie des absorbierten Lichtes wird, soweit keine Fluoreszenz oder photochemische Effekte auftreten, in Wärmeenergie umgewandelt.

Tritt homogenes (monochromatisches) Licht von der Intensität I durch eine kleine Schicht des Körpers hindurch, so ist der relative Intensitätsverlust in dieser Schicht $-\frac{dI}{I}$ der Dicke dx der durchstrahlten Schicht proportional:

$$(K\ 5-1): \quad \frac{dI}{I} = -\mu \cdot dx. \quad (\text{Lambertsches Gesetz})$$

Integration über die ganze absorbierende Schicht von der Stelle $x = 0$ (Intensität I_0) bis zur Stelle x (Intensität I) liefert

$$(K\ 5-2): \quad \ln \left[\frac{I_0}{I} \right] = \mu \cdot x.$$

μ nennt man den Absorptionskoeffizienten. Unter Verwendung von dekadischen Logarithmen lautet Gleichung (K 5-2):

$$(K\ 5-3): \quad \lg \left[\frac{I_0}{I} \right] = k \cdot x,$$

wobei die Größe $E = \lg \left[\frac{I_0}{I} \right]$ als Extinktion und k allgemein als dekadischer Extinktionskoeffizient bezeichnet wird. Speziell bei Lösungen gefärbter Substanzen in einem farblosen Lösungsmittel ist k der Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen absorbierenden Molekülen, d.h. deren Konzentration proportional zu setzen:

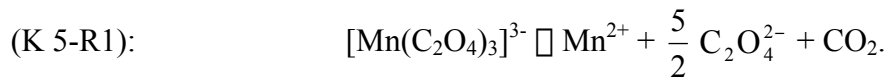
$$(K\ 5-4): \quad k = \varepsilon \cdot c \quad (\text{Beersches Gesetz})$$

wobei ε als molarer dekadischer Extinktionskoeffizient zu bezeichnen ist. Kombiniert man beide Gesetze, so erhält man

$$(K\ 5-5): \quad E = \lg \left[\frac{I_0}{I} \right] = \varepsilon \cdot c \cdot x.$$

Die Schichtdicke x wird in cm, die Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben. ε ist bei gegebenen äußeren Bedingungen (Temperatur, Wellenlänge des Lichtes) eine stoffspezifische Größe. Das *Lambert-Beersche* Gesetz gilt von vereinzelt Ausnahmen abgesehen nur für verdünnte Lösungen. Abweichungen treten vor allem dann auf, wenn bei Konzentrationsänderungen die gelösten Partikel eine Umwandlung erfahren, sei es durch Dissoziation, Assoziation oder Beteiligung an einem anderen Lösungsgleichgewicht. Hierfür können sowohl *van der Waals'sche* als auch elektrostatische Kräfte maßgebend sein. Die Photometrie ist eine von vielen Methoden, die Geschwindigkeit von Reaktionen zu bestimmen. In diesem Versuch soll der Zerfall des Mangan(III)-oxalations untersucht werden.

Der Zerfall des braunefärbten komplexen Mangan(III)-oxalations erfolgt nach der Bruttogleichung



Da mit Ablauf der Reaktion langsam eine Entfärbung der Lösung eintritt, kann man diesen Ablauf photometrisch verfolgen. Obwohl der Reaktionsmechanismus relativ kompliziert ist, verläuft die Reaktion näherungsweise nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Aus

$$(K\ 5-6): \quad \frac{dc}{dt} = -k \cdot c$$

ergibt sich durch Integration von $t = 0$ (Konzentration c_0) bis t (Konzentration c_t)

$$(K\ 5-7): \quad \ln \left[\frac{c_0}{c_t} \right] = k \cdot t.$$

Durch Einsetzen des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes erhält man:

$$(K\ 5-8): \quad \ln \left[\frac{E_0}{E_t} \right] = k \cdot t.$$

Untersucht man die Geschwindigkeitsgleichung und die Geschwindigkeitskonstante irgend-einer Reaktion bei verschiedenen Temperaturen, so findet man, daß sich die Geschwindigkeitsgleichung normalerweise nicht, wohl aber die Geschwindigkeitskonstante wesentlich ändert. *Arrhenius* stellte empirisch für die Temperaturabhängigkeit von k folgende Gleichung auf:

$$(K\ 5-9): \quad k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

Der präexponentielle Faktor A ist näherungsweise temperaturunabhängig und E_A eine Energie, die sogenannte Aktivierungsenergie der Reaktion.

Versuchsaufbau:

Die Messung der Extinktion erfolgt mit einem Filterphotometer PL4 der Firma Zeiss. Als Lichtquelle dient eine Quecksilber-Dampf-Lampe, dessen Intensität in den Emissionslinien des Quecksilbers besonders ausgeprägt ist. Mit speziellen Filtern kann jeweils das Licht einer dieser Linien selektiv durch die Probe geleitet werden. Die Intensität des Signals, die in einer Photozelle hinter der Probe bestimmt wird, hängt also primär von der Intensität der Lampe bei der entsprechenden Wellenlänge, der Durchlässigkeit des Filters und der Empfindlichkeit des Detektors für das Licht der jeweiligen Wellenlänge ab. Außerdem kann eine Reflexion der Küvettenfenster und eine Absorption des Lösungsmittels den Lichtstrahl schwächen. Alle diese Effekte müssen durch den Abgleich des Photometers vor jeder Messung erfaßt werden.

Der Vergleich der Intensität I_0 des Lichtstrahls, der durch die Küvette mit dem reinen Lösungsmittel geht, mit der Intensität I des Lichtstrahls, der die Probe durchläuft, liefert je nach Rechenvorschrift die Transmission oder Extinktion der Probe. Um bei quantitativen Messungen möglichst genaue Werte zu erhalten, wählt man die Konzentration und die Schichtdicke der Probe so, daß ca. 10-90% des eingestrahnten Lichtes absorbiert werden.

Versuchsdurchführung:

1. Man informiere sich am Arbeitsplatz über die Bedienung des Photometers.
2. Das Photometer wird eingeschaltet und der Küvettenhalter mit dem Umwälzthermostaten auf 18°C temperiert. Eine 2cm Küvette wird mit dest. Wasser gefüllt und in den Küvettenhalter gestellt.
3. Die Ausgangslösungen sind:

0.02M KMnO_4	(Lösung 1)
0.2M MnSO_4	(Lösung 2)
0.2M Oxalsäure	(Lösung 3)

Aufgabe 1

Man gibt zunächst in einem Meßkolben die Lösungen 2 und 3 im Verhältnis 1:7 (2ml + 14ml) zusammen und temperiert die Mischung in einem Thermostaten für 5-10min auf 18°C. Danach werden zu diesen 16ml Lösung 4ml der Lösung 1 hinzugegeben, wobei sich der braune Mangan(III)-oxalatkomplex bildet. Man schüttelt gut um, spült eine weitere 2cm Küvette mit der zu messenden Lösung vor und füllt sie dann mit der Lösung. Die Küvette wird nun ebenfalls in den Küvettenhalter des Photometers gesetzt.

Die Extinktion der Probe wird bei den zur Verfügung stehenden Wellenlängen nach der Anleitung am Arbeitsplatz gemessen. Dazu muß vor jeder Messung die mit dest. Wasser gefüllte Küvette in den Strahlengang gebracht werden, um die 0% und 100% Stellung bei den jeweiligen Filtern festzulegen.

Es ist möglich, daß sich während der Messung Gasblasen in der Küvette bilden. Diese müßten ggf. entfernt werden.

Achtung: Die Küvetten sind sehr sorgsam zu behandeln. Die polierten Fenster dürfen nicht berührt werden. (Eine Quarz-Küvette kostet z.Zt. ca. 100DM.)

4. Aufgabe 2

Die Extinktionen der zeitabhängigen Meßreihen werden bei 623nm bestimmt. (Warum?)

Das Zusammengeben und Temperieren der Lösungen wird wie in Aufgabe 1 durchgeführt. Die 0% und 100% Stellung des Photometers wird erneut festgelegt. Die Reaktion wird gestartet (Stoppuhr benutzen!), indem 4ml der Lösung 1 zu der Lösung im Thermostaten gegeben wird. Umschütteln und Spülen der Küvette muß schnell geschehen. Es wird nun alle 60s die Extinktion des Mangan(III)-oxalatkomplexes bestimmt. Man mißt, solange $E > 0,1$ ist.

Diese Meßreihe wird bei 18°C, 25°C und 33°C durchgeführt. Beide Thermostaten sind auf die jeweils gewünschte Temperatur einzustellen. Für die Auswertung ist es wichtig, daß die Temperatur während einer Meßreihe konstant ist und genau notiert wird. Während den Messungen bei 25°C und 33°C muß besonders auf die Bildung von Gasblasen geachtet werden, da sie die Ergebnisse verfälschen (Lichtverluste durch Streuphänomene).

Hinweise zur Auswertung:

Trägt man jetzt $-\ln[E_t]$ als Funktion der Zeit t auf, so ergibt sich die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante aus dem Anstieg der Geraden $m = k$. Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor A werden nach der *Arrhenius*-Gleichung bestimmt.

Literaturwerte:

- Gmelin, D5