

# **Physikalische Chemie: Kinetik**

Prof. Thiemann  
SS 2002

## **Protokoll**

### Versuch 2

« Die pH-Abhängigkeit der Solvolysengeschwindigkeit  
von Malachitgrün »

# **Inhalt:**

## **1. Theorie**

## **2. Zusatzfragen**

*Bau eines UV-Spektralphotometers*

*Zusammenhang von Durchlässigkeit, Absorption und Extinktion (Lambert-Beersches Gesetz)*

*Isosbestische Punkte*

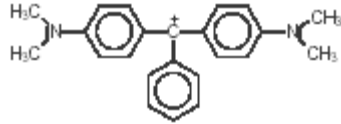
## **3. Geräte und Reagenzien**

## **4. Versuchsdurchführung**

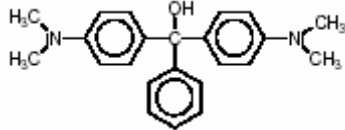
## **5. Aufgaben/ Auswertung**

## 1. Theorie

In wässrigen Lösungen reagiert das Kation des Malachitgrüns [A]



mit OH<sup>-</sup>-Ionen des H<sub>2</sub>O zu der entsprechenden Carbinolbase [B]



OH<sup>-</sup> katalysiert diese Reaktion. Bei entsprechend großer OH<sup>-</sup>-Konzentration liegt das Reaktionsgleichgewicht auf der Seite der Carbinolbase [B].

In alkalischer Lösung (pH ≥ 10) gilt somit folgende Reaktionsgleichung:



Außerdem reagiert [A] mit H<sub>2</sub>O, allerdings mit kleinerer Reaktionsgeschwindigkeit nach:



**k**<sub>1</sub> und **k**<sub>2</sub> sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion (2.1) und (2.2). In verdünnter Lösung erhält man für den Zerfall an Malachitgrün [*c* = Konzentration von Malachitgrün]:

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= k_1 \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot c + k_2 \cdot c \\ &= [k_1 \cdot c_{\text{OH}^-} + k_2] \cdot c \end{aligned} \quad (2.3)$$

Bleibt die OH<sup>-</sup>-Konzentration während der Reaktion konstant, dann gilt:

$$k = k_1 \cdot c_{\text{OH}^-} + k_2 \quad (2.4)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (2.5)$$

Durch bestimmte Integration zwischen den Grenzen *c* und *c*<sub>0</sub> und *t* und *t*<sub>0</sub> ergibt sich wieder der einfache Ansatz (*c*<sub>0</sub> = Konzentration an Malachitgrün zur Zeit *t*<sub>0</sub>):

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k(t - t_0) \quad (2.6)$$

Da Malachitgrün [A] eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Bereich besitzt, die Carbinolbase [B] jedoch farblos ist, lässt sich die Konzentrationsabnahme an Malachitgrün spektralphotometrisch verfolgen. Für die Lichtabsorption gilt das vertraute Lambert-Beersche Gesetz:

$$E = \lg \frac{I'}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.7)$$

mit E = Extinktion  
I' = Intensität des Lichtstrahls des reinen Lösungsmittels  
I = Intensität des Lichtstrahls der Lösung  
ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient  
d = Schichtdicke der Küvette

Durch Einsetzen von (2.7) in (2.6) erhält man direkt das Geschwindigkeitsgesetz, ausgedrückt in den Messgrößen  $E$  und  $E_0$ :

$$\lg \frac{E}{E_0} = -\frac{k}{2,303}(t - t_0) \quad (2.8)$$

Gleichung (2.8) gilt streng genommen nur unter der Voraussetzung, dass bei derjenigen Wellenlänge, bei der  $E$  gemessen wird, ausschließlich die Substanz **[A]** und nicht auch die Substanz **[B]** absorbiert. Um zu prüfen, ob diese Voraussetzung erfüllt ist, müssen die Absorptionsspektren der reinen Substanzen **[A]** und **[B]** aufgenommen werden. Das Absorptionsspektrum von **[A]** im sichtbaren Bereich kann direkt ermittelt werden. Das von **[B]** kann nur indirekt ermittelt werden, da **[B]** erst im Verlauf der Reaktion gebildet wird. Zu diesem Zweck nimmt man die Veränderung des Spektrums der Reaktionslösung in Abständen von ca. 10 Min. nacheinander auf.

Es ergibt sich folgende Extinktion der Reaktionslösung bei jeder Wellenlänge:

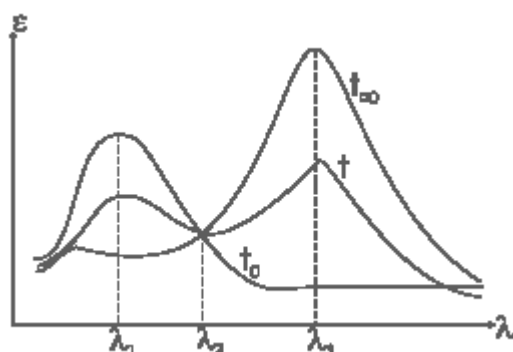
$$E = \varepsilon_A \cdot c \cdot d + \varepsilon_B (c_0 - c) \cdot d \quad (2.9)$$

mit  $\varepsilon_A$  = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von **[A]**  
 $\varepsilon_B$  = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von **[B]**  
 $c_0$  = Anfangskonzentration von **[A]**

Geht man davon aus, dass im betrachteten Bereich des Spektrums die reinen Stoffe **[A]** und **[B]** praktisch nur eine ausgeprägte Absorptionsbande bei den zugehörigen Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_3$  aufweisen, so erhält man zur Zeit  $t = 0$  ein Spektrum mit nur einer Bande bei  $\lambda_1$ .

Nachdem die Reaktion angelaufen ist, reagiert ein Teil von **[A]** ab, während die gleiche Menge von **[B]** neu gebildet wird. Dadurch wird die Bande bei  $\lambda_1$  erniedrigt, während bei  $\lambda_3$  eine neue Bande entsteht. Nach genügend langer Zeit würde die Bande bei  $\lambda_1$  ganz verschwinden, und die Bande  $\lambda_3$ , die vom reinen Endprodukt **[B]** herrührt, erreicht ihr Maximum bei vollständigem Umsatz von **[A]** nach **[B]**.

Man erhält schematisch folgende Kurvenschar:



Man kann erkennen, dass sich alle drei hier dargestellten Kurven in einem Punkt bei der Wellenlänge  $\lambda_2$  schneiden. Diesen Punkt nennt man **Isosbestischen Punkt**. Die Existenz dieses Punktes lässt sich nach Umformung von Gleichung (2.9) verstehen:

$$E = d[c(\varepsilon_A - \varepsilon_B) + c_0 \varepsilon_B] \quad (2.10)$$

Da sowohl  $\varepsilon_A$  als auch  $\varepsilon_B$  mit der Wellenlänge variieren, und entsprechende Werte zwischen 0 und einem Maximalwert annehmen, muss es eine Wellenlänge  $\lambda_2$  geben, bei der  $\varepsilon_A$  und  $\varepsilon_B$  gleich groß sind. Nach (2.10) muss bei dieser Wellenlänge die Extinktion von **[A]** und **[B]** den gleichen Wert besitzen. Dieser Isosbestische Punkt wird deshalb an dieser Stelle diskutiert, weil seine Existenz eine Kontrolle dafür ist, dass aus dem Ausgangsstoff **[A]** nur ein Endprodukt **[B]** entsteht [allerdings erhält man einen gleichen Isosbestischen Punkt, wenn mehrere Endprodukte in einem gleichen Konzentrationsverhältnis zueinander gebildet werden]. Man würde aber keinen solchen Isosbestischen Punkt erhalten, wenn beispielsweise der Stoff **[A]** nach einer Reaktion 1. Ordnung in das Produkt **[B]** und gleichzeitig nach einer Reaktion 2. Ordnung in das Produkt **[C]** umgewandelt würde.

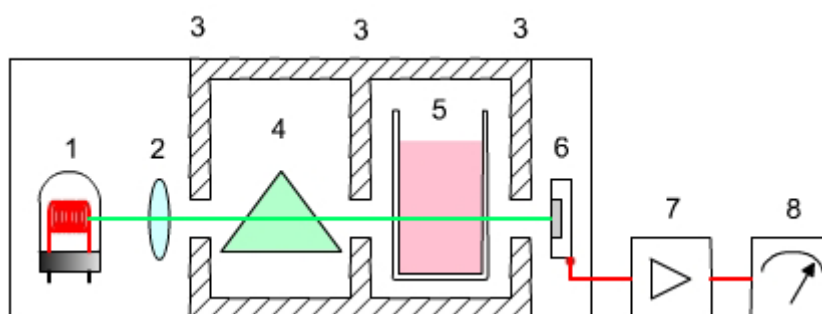
Das gleiche gilt hier für den Fall, dass das Produkt **[B]** in einer Folgereaktion weiterreagieren würde.

Ersieht man aus der Schar der aufgenommenen Absorptionsspektren, dass die zu Beginn getroffene Annahme gilt, dass nämlich die Substanz **[B]** bei  $\lambda_1$  nicht absorbiert, dann erhält man aus (2.8) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  für eine bestimmte vorgegebene OH-Konzentration. Wiederholt man die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten für andere OH-Konzentrationen und trägt die so gefundenen, zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  gegen die Konzentration an OH-Ionen auf, so lassen sich nach ( 2.4 ) die zugehörigen Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  berechnen.

## 2. Zusatzfragen

### Bau eines UV-Spektralphotometers:

Ein Photometer besteht grundsätzlich aus einer Lichtquelle, einer Vorrichtung zur Erzeugung von gebündeltem, monochromatischem Licht, einem Probenraum mit Küvettenhalter, einem Detektor mit Verstärker und einem Anzeigegerät:



### Grundsätzlicher Aufbau eines Photometers:

1) Lichtquelle 2) Optik 3) Blenden 4) Monochromator 5) Probenraum mit Küvettenhalter 6) Detektor 7) Verstärker 8) Anzeige

Die Lichtquelle (1) sendet einen Lichtstrahl durch das zu messende Medium in der Messzelle (5), und der Photoempfänger (6) misst die Intensität des verbleibenden Lichts. Im Verstärker (7) wird das elektrische Signal verstärkt und als Messwert ausgegeben.

### Zusammenhang von Durchlässigkeit, Absorption und Extinktion (Lambert-Beersches Gesetz)

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes kann man einen Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit, der Absorption und der Extinktion herstellen.

Lambert-Gesetz: Die absorbierte Lichtmenge ist unabhängig von der Intensität der Lichtquelle.

Beersches Gesetz: Die Absorption ist proportional zur Zahl der absorbierenden Moleküle.

$$\text{Transmission (Durchlässigkeit): } T = \frac{I}{I_0} \qquad T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

$$\text{Absorption: } A = I_0 - I \qquad A\% = (I_0 - I) \cdot 100$$

$$I = I_0 - A$$

$$\text{Extinktion: } E = \log \frac{1}{T} \qquad E = \varepsilon \cdot c \cdot d = \log \frac{I_0}{I} = \lg A$$

$$\rightarrow \lg T = -A$$

Bei der Herleitung des Lambert - Beer'schen Gesetzes wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Die einfallende Strahlung ist streng monochromatisch.
2. An der Küvette treten keine Absorptions- oder Reflexionsverluste auf.
3. Das verwendete Lösungsmittel ist vollkommen transparent.
4. Zwischen Extinktionskoeffizient und Konzentration besteht ein linearer Zusammenhang.

In der Praxis lassen sich diese Punkte nicht immer erfüllen. Hinreichend monochromatisches Licht erhält man nur bei Verwendung von Lasern. Diese Lichtquellen sind jedoch nicht für den gesamten

interessierenden Spektralbereich verfügbar. Man ist daher auf den Einsatz mehr oder weniger breitbandiger Lichtquellen angewiesen. Fällt dabei die Wellenlänge des Lichtes nicht auf das Absorptionsmaximum, sondern auf eine Flanke, so kann sich  $\epsilon$  innerhalb der eingestrahlten Bandbreite schon erheblich ändern und die Grundvoraussetzung für das Lambert - Beer'sche Gesetz ist nicht mehr erfüllt.

Der Einfluss von Küvette und Lösungsmittel kann dadurch behoben werden, dass man eine Kontrollmessung mit Küvette und Lösungsmittel ohne gelösten Stoff durchführt.

Bei zu hoher Konzentration des gelösten Stoffes kann es zu Wechselwirkungen der Moleküle untereinander kommen. Beispielsweise zeigen viele Moleküle eine Neigung zur Dimerenbildung. Diese Dimeren haben ein unterschiedliches spektrales Verhalten und verfälschen damit die Messung.

#### Isosbestischer Punkt

Das Auftreten isosbestischer Punkte zeigt die Einheitlichkeit einer Reaktion an. Insbesondere kann man dadurch ausschließen, dass die Fragmentierung über eine Zwischenstufe verläuft, die sich anreichert und selbst wieder Licht absorbiert.

### **3. Geräte und Reagenzien**

#### Geräte:

- registriertes Spektralphotometer [UV/VIS]
- Quarzküvette [d = 1 cm]

#### Reagenzien:

**Malachitgrün:**  $C_{48}H_{50}N_4O_4 \cdot 2C_2H_2O_4$  [c =  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/l]

Symbol: Xn

R-Sätze: 21/22 - Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.

S-Sätze: 24/25 - Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

**Borsäure:**  $H_3BO_3$  [c = 0,2 mol/l]

Dichte: 1,44 g/cm<sup>3</sup>

keine R- und S-Sätze

**Kaliumhydroxid:** KOH [c = 1 mol/l]

Dichte: 2,04 g/cm<sup>3</sup>

Symbol: C

R-Sätze: 22-35 - Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Verursacht schwere Verätzungen.

S-Sätze: 26-36/37/39-45 - Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall der Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

**Kaliumchlorid:** KCl [c = 1 mol/l]

Dichte: 1,98 g/cm<sup>3</sup>

Keine R- und S-Sätze

### **4. Versuchsdurchführung**

Zunächst stellt man eine wässrige Lösung von Malachitgrün her [c =  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/l].

Je 2 ml dieser Lösung werden für Aufgabe 2.2.1 mit 2 ml H<sub>2</sub>O, für Aufgabe 2.2.2 und 2.2.3 mit je 2ml Pufferlösung des geforderten pH-Wertes möglichst schnell vermischt. Von der angemischten Messlösung werden einige ml in die Quarzküvette gefüllt. Die Extinktion der Lösung wird mit dem Spektralphotometer gemessen.

## 5. Aufgaben/ Auswertung

Aufgabe 2.2.1: Aufnahme des Absorptionsspektrums einer Malachitgrünlg. in H<sub>2</sub>O, daraus werden längstwelligstes Absorptionsspektrum und der dazugehörige dekadische Extinktionskoeffizient bestimmt.

Aufgabe 2.2.2: Es wird ein Absorptionsspektrum einer Malachitgrünlg. In einer Pufferlösung mit dem pH-Wert 10,5 sofort nach dem Ansetzen und dann etwa 5 Mal nacheinander in einem Abstand von 10 min. aufgenommen. Aus der erhaltenen Kurvenschar bestimme man die Lage des Isosbestischen Punktes.

Aufgabe 2.2.3: Das Spektralphotometer wird auf die Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums von Malachitgrün fest eingestellt. Im Anschluss dran verfolgt man die Abnahme der Extinktion von Malachitgrünlösungen, die bei pH-Werten von 10,0; 10,3; 10,6; 11,0; 11,3 hergestellt wurden.

### Auswertung:

**Aufgabe 2.2.1** → 2 ml Malachitgrün und 2 ml H<sub>2</sub>O

längstwelligstes Absorptionsmaximum:  $\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$

dazugehörige Absorption:  $A = 2,19 \rightarrow E = 2,19$

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d} \quad \varepsilon = \frac{2,19}{1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 1,46 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

dazugehöriger dekadischer Extinktionskoeffizient:  $\varepsilon = 1,46 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

**Aufgabe 2.2.2** → 2 ml Malachitgrün und 2ml Pufferlösung pH = 10,5

Lage des Isosbestischen Punktes:  $\lambda_2 = 281 \text{ nm}$

**Aufgabe 2.2.3** → je 2 ml Malachitgrün und 2ml Pufferlösung unterschiedlicher pH-Werte (10,0; 10,3; 10,6; 11,0; 11,3)

$$k = -2,303 \cdot \lg \frac{E}{E_0} \cdot (t - t_0)^{-1} \quad t_0 = 0 \text{ und } t = 10 \text{ min}$$

$pH = 10$

→  $pOH = 4 \rightarrow c_{OH^-} = 10^{-4} \text{ mol/l}$

$E_0 = 2,2$

$E = 1,76 \rightarrow k = 0,022 \text{ min}^{-1}$

$pH = 10,3$

→  $pOH = 3,7 \rightarrow c_{OH^-} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

$E_0 = 2,21$

$E = 1,71 \rightarrow k = 0,026 \text{ min}^{-1}$

$pH = 10,6$

→  $pOH = 3,4 \rightarrow c_{OH^-} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

$E_0 = 2,11$

$E = 1,49 \rightarrow k = 0,035 \text{ min}^{-1}$

$pH = 11$

→  $pOH = 3 \rightarrow c_{OH^-} = 10^{-3} \text{ mol/l}$

$E_0 = 2,04$

$E = 1,04 \rightarrow k = 0,067 \text{ min}^{-1}$

→ Je alkalischer die Ausgangslösung, desto schneller die Reaktion.

$pH = 11,3$

→  $pOH = 2,7 \rightarrow c_{OH^-} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$E_0 = 2,06$

$E = 0,8 \rightarrow k = 0,095 \text{ min}^{-1}$

*Bestimmung von  $k_1$  und  $k_2$ :*

mit der Gleichung  $k = k_1 \cdot c_{OH^-} + k_2$ , welche sich in der Form einer Geradengleichung der Form

$y = mx + b$  befindet:

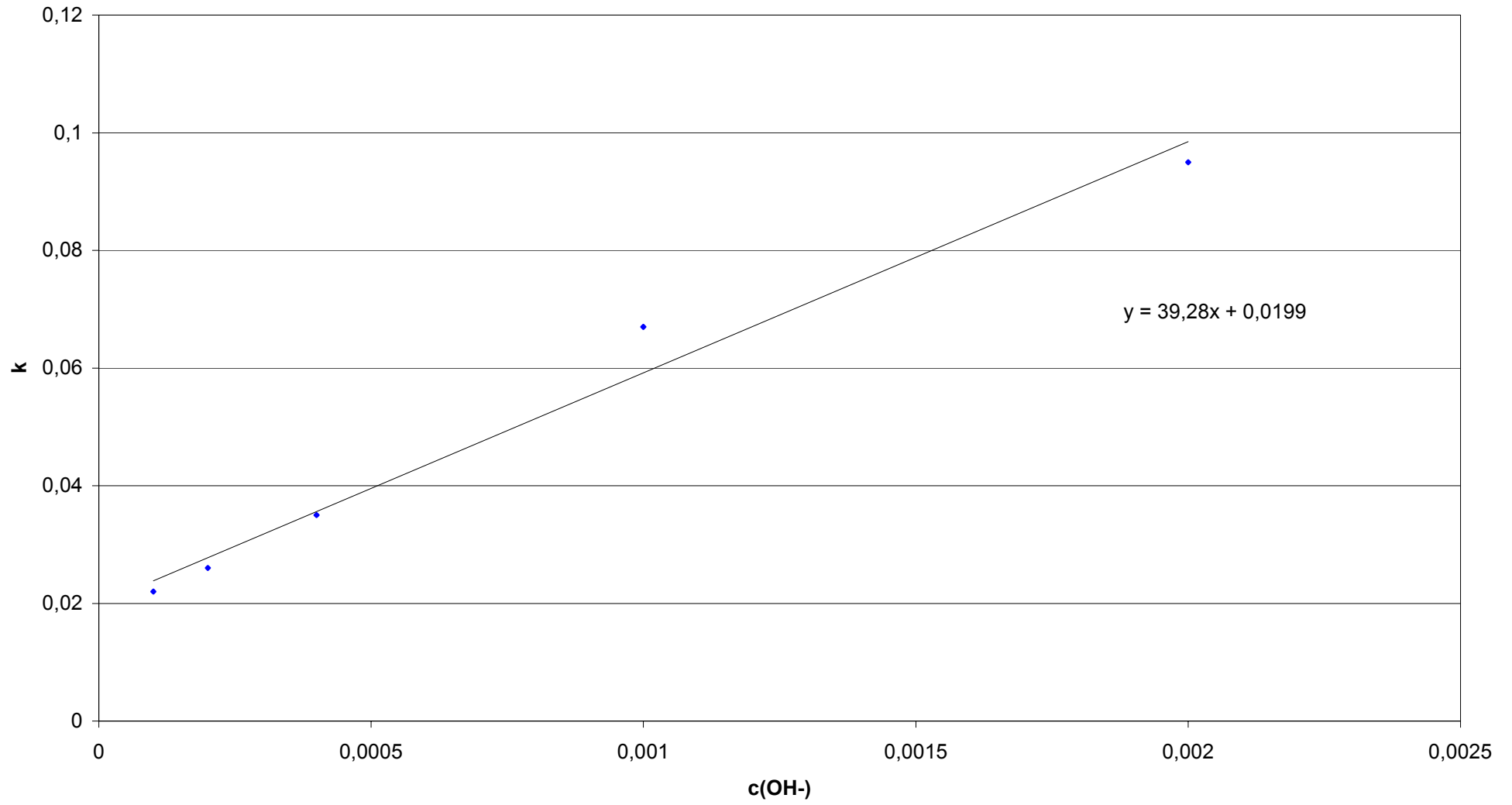
$$\begin{array}{ll} k_1 = m & k = y \\ k_2 = b & c_{OH^-} = x \end{array}$$

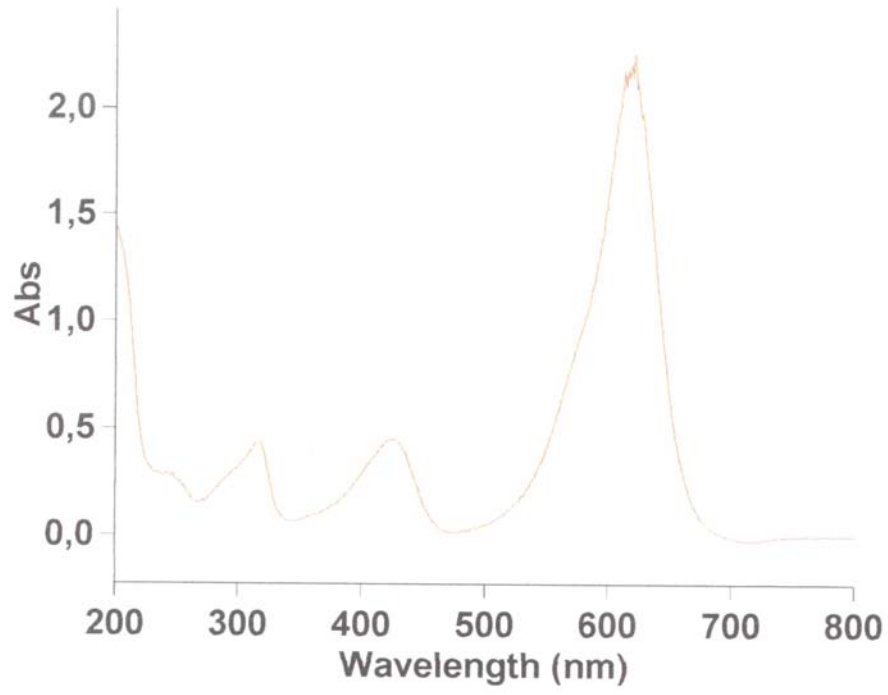
Wir haben die errechneten  $k$ - und  $c_{OH^-}$  - Werte in ein Diagramm aufgetragen. Wenn wir durch die erhaltenen Punkte eine Ausgleichsgerade legen erhalten wir für diese folgende Geradengleichung:

$$y = 39,28x + 0,0199$$

aus dieser Gleichung folgt, dass  $k_1 = 39,28$  und  $k_2 = 0,0199$  sind.

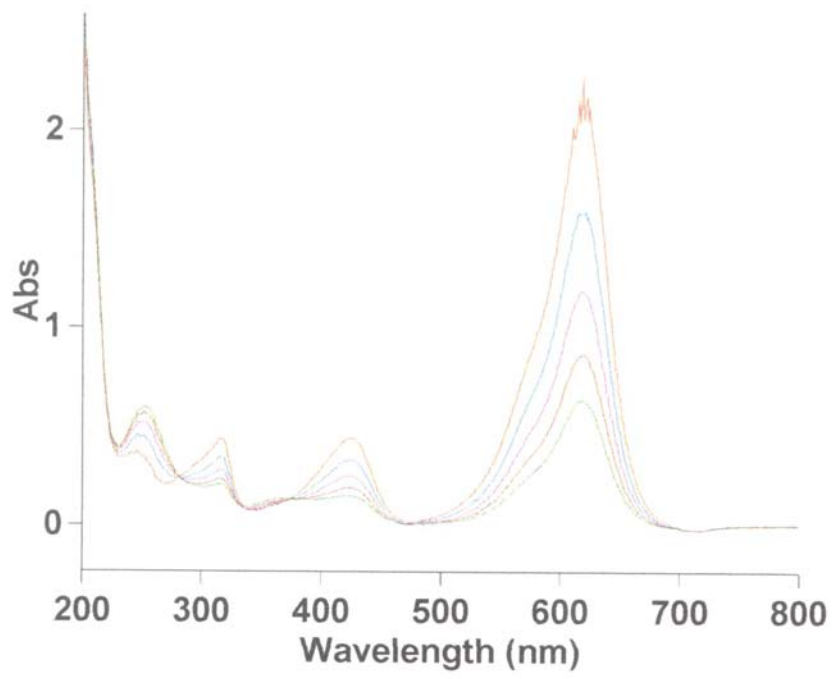
Diagramm zur "Berechnung" von k1 und k2

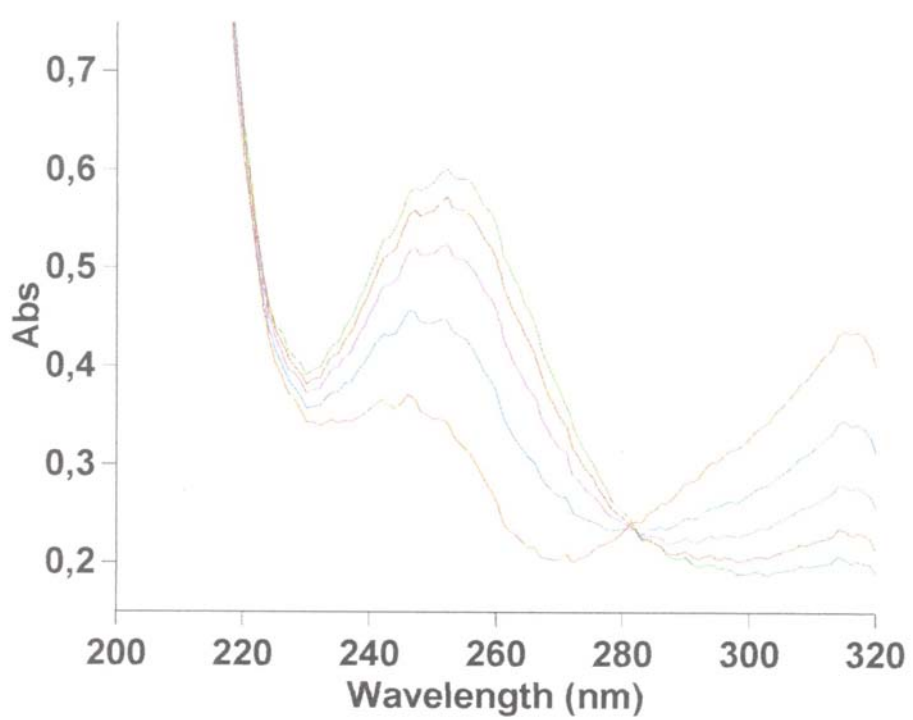




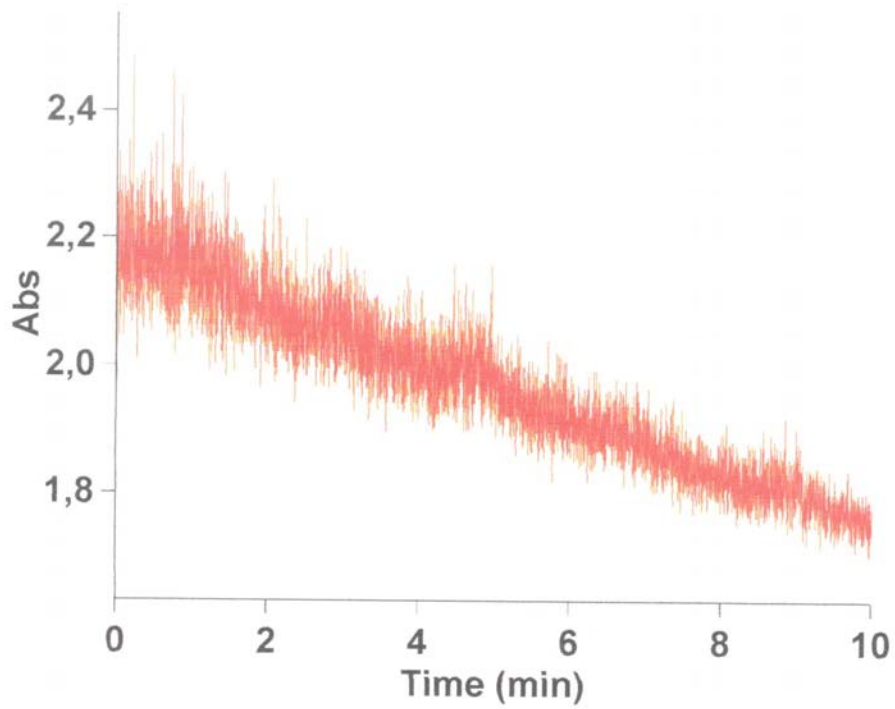
617 nm

2,19 = A





Punkt: 280,98 nm  
0,24 = A

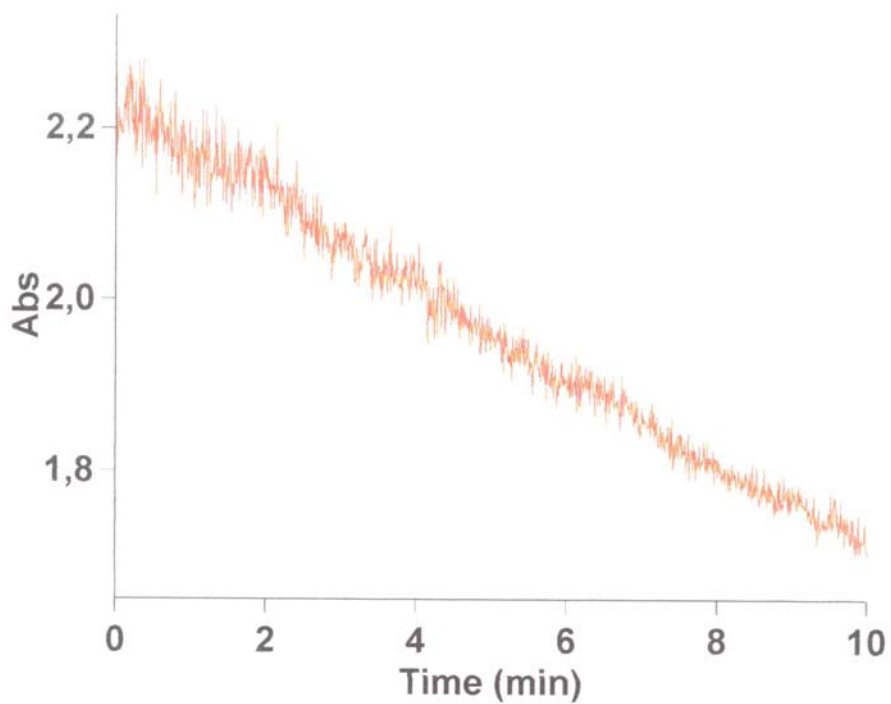


### Kinetics Report Mo 22 Apr 02:29:13 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\Kinetik 10,0  
Software version: 01.00(6)  
Operator:

$t = 0$  2,2

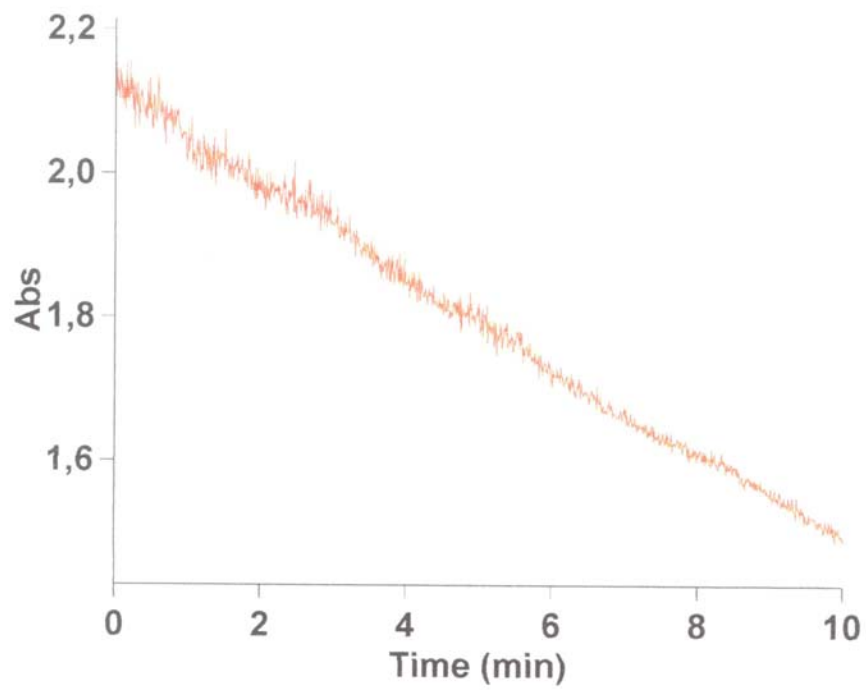
$t = 10 \text{ min}$  1,76



### Kinetics Report Mo 22 Apr 02:47:30 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\kinetik 10,3  
Software version: 01.00(6)  
Operator:

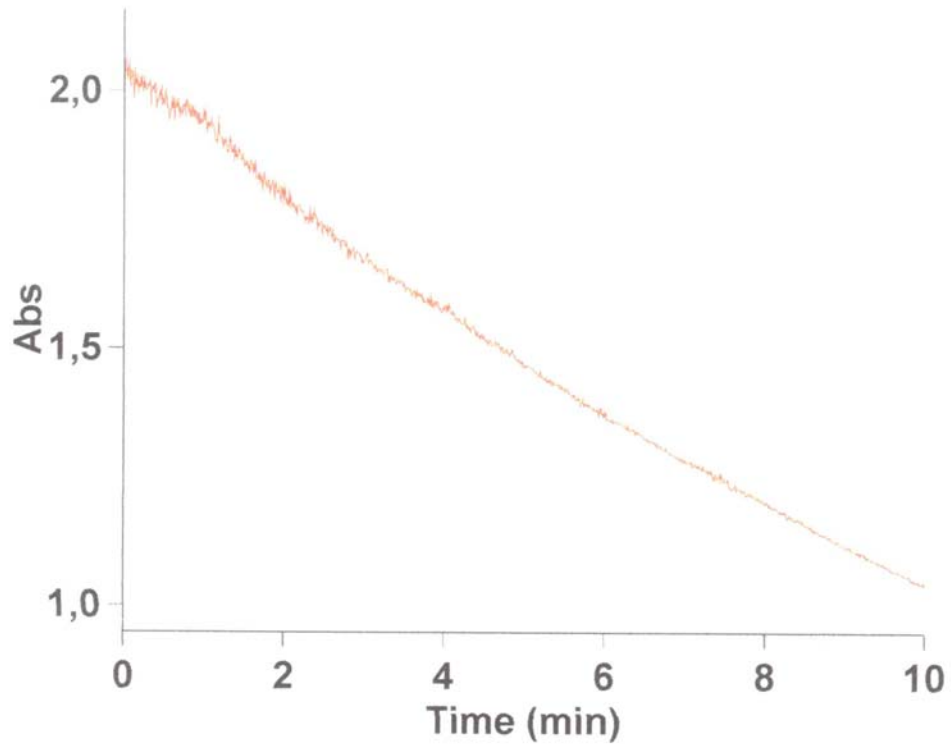
$t = 0$       2,21  
 $t = 10 \text{ min}$       1,71



### Kinetics Report Mo 22 Apr 03:02:56 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\10,6  
Software version: 01.00(6)  
Operator:

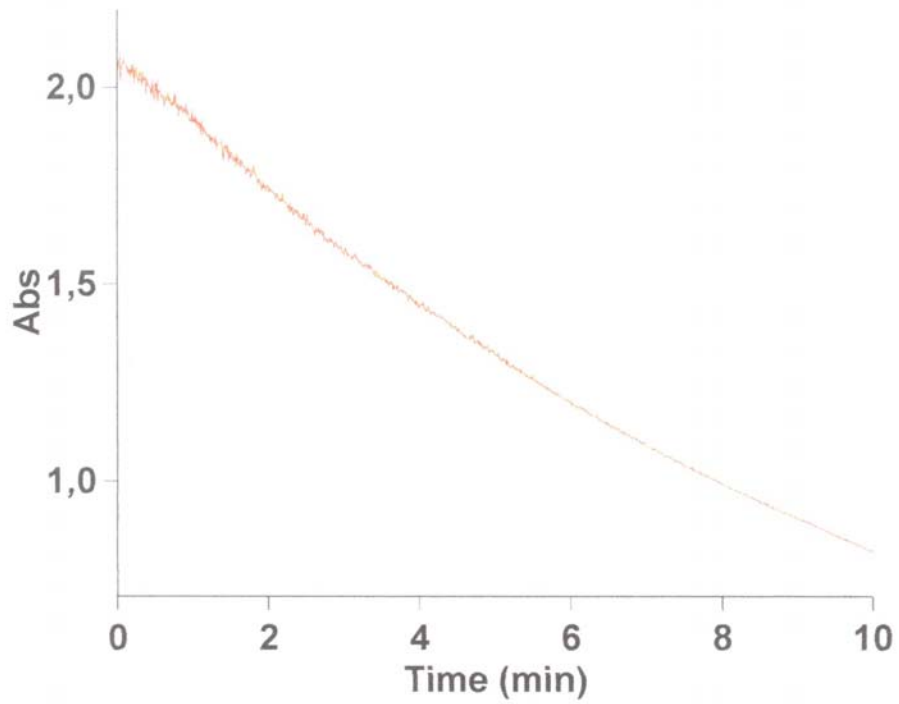
$t=0$  2,11  
 $t=10\text{min}$  1,49



### Kinetics Report Mo 22 Apr 03:16:24 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\11.0  
Software version: 01.00(6)  
Operator:

1,04  
1,04



### Kinetics Report Mo 22 Apr 03:29:31 PM 2002

Batch: C:\Eigene Dateien\AG Thiemann\Gruppe 12(22.4.)\11,33  
Software version: 01.00(6)  
Operator:

$t = 0$  2,06  
 $t = 10 \text{ min}$  0,8