

23. Mai 2000	Physikalisch-Chemisches Praktikum		Versuch Nr. 2
Thema:	pH-Abhängigkeit einer Solvolysereaktion		
Aufgabenstellung:	1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Malachitgrün mit OH ⁻ -Ionen. 2. Ermittlung von isosbestischen Punkten im Absorptionsspektrum des Reaktionsgemisches.		
Material:	Zweistrahlphotometer Beckman 25 mit Schreibfedern, 2 Küvetten (QS, 10 mm Schichttiefe, mit Etui), 2 Meßpipetten (5 ml), Vollpipetten (1 ml und 10 ml), Becherglas (25 ml), 2 Bechergläser (100 ml), 1 Glasstab, 1 Spatel, Kleenex-Tücher, 1 Peleusball.		
Substanzen:	Malachitgrün, 5 Flaschen Pufferlösungen mit den pH-Werten 11,0, 11,2, 11,5, 11,8 und 12,0		
Ablauf:	<ol style="list-style-type: none"> 1: Einschalten des Zweistrahlphotometers und des Schreibers. 2: Herstellen einer wäßrigen Malachitgrünlösung M, deren Konzentration so gewählt ist, daß 1 ml M + 10 ml Wasser eine Extinktion von ca. 0,9 bei 617 nm ergeben. (Diese Stammlösung kann jedoch <u>nicht</u> auf eine Extinktion von 9 eingestellt werden! Warum?). 3: Aufnahme des Absorptionsspektrums einer wäßrigen Malachitgrünlösung (1 ml M + 10 ml Wasser) zwischen 750 nm und 200 nm. WICHTIG: Lösungsmittelabsorption ist jeweils im Referenzkanal zu kompensieren; Ablauf wie auf dem Beiblatt zum Versuch beschrieben. 4: Aufnahme des Absorptionsspektrums einer wäßrigen Lösung der Carbinolbase. Dabei ist die Carbinolbase durch vollständige Umwandlung von M zu erzeugen (1 ml M + 10 ml Pufferlösung pH 12). Die Spektren 3 und 4 sind mit unterschiedlichen Schreiberfarben übereinander zu registrieren. 5: Registrierung der Extinktion eines Reaktionsgemisches (1 ml M + 10 ml Pufferlösung mit pH 11) bei 617 nm (Absorptionsmaximum von M) gegen die Zeit. Man beginne die Registrierung möglichst schnell. Wiederholung dieses Versuchs unter Verwendung von 4 anderen Pufferlösungen mit $11 < \text{pH} \leq 12$. 6: Man verdünne jeweils 10 ml Pufferlösung mit 1 ml Wasser und bestimme den entsprechenden pH-Wert. (Bedienung des pH-Meters: siehe Beiblatt zu Versuch Nr. 10). Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k, k_1 und k_2 (s. Theorie). 7: Bestimmung von isosbestischen Punkten zwischen 400 und 210 nm an folgendem Reaktionsgemisch: 1 ml M (frisch angesetzt, Extinktion der mit 10 ml Wasser verdünnten Lösung bei 315 nm ca. 0,25) + 10 ml Pufferlösung mit pH 11. Dazu ist in kurzen zeitlichen Abständen das Absorptionsspektrum des genannten Reaktionsgemisches unter den jeweils gleichen Meßbedingungen ca. 4 mal zu registrieren (die Spektren sind mit verschiedenen Schreiberfarben übereinander zu schreiben). 		
Lernziel: - Transmission, Extinktion, Absorption - Lambert-Beersches Gesetz - Solvolyse - Funktionsweise eines Absorptionsspektrometers	Diskussionspunkte: - Reaktionsordnung und Reaktionsmolekularität - Bedingungen, unter denen ein isosbestischer Punkt zu erwarten ist - Spektren konjugierter organischer Verbindungen - Spektren und Farbe	Auswertung: - Angabe der Absorptionsmaxima von Malachitgrün und der Leukobase in Wasser (Wellenlänge und Extinktion) - Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten - Bestimmung der Lage der isosbestischen Punkte der Reaktion - Meßtemperatur - Gemessene pH-Werte für die verdünnten Pufferlösungen	

Beiblatt zu Versuch Nr. 2

Bedienung des Spektralphotometers Modell 25 (Beckman Instruments)

- Drücken der Tasten "POWER" am Spektralphotometer (blaue Taste) und Schreiber sowie "UV" an der linken Seite des Photometers (10 min Aufheizzeit).

Spektralphotometer:

- Spaltstellung "NORMAL"
- Taste "ABS" drücken (alle anderen Tasten nicht drücken)

Registriergerät:

- "ZERO SUPP OFF" eindrücken (muß immer gedrückt bleiben)
- Filzschreiber einsetzen.

Nullpunktausgleich:

Spektralphotometer:

- Lampenwahlschalter auf "VISIBLE" stellen
- Wellenlänge mit dem Handrad auf 750 nm einstellen
- Mit dem Drehknopf "BASELINE ADJUST" Digitalanzeige auf 0.000 einstellen.
- Taste "SPAN 1A" drücken.

Meßparameter zum Versuchsablauf:

- Die Taste "PEN OFF" darf während der Registrierung des Spektrums nicht gedrückt werden.
- Zur genauen Einstellung der Wellenlänge muß folgende Prozedur angewendet werden: Mit dem Handrad eine Wellenlänge etwa 5 nm größer als die Startwellenlänge des Spektrums einstellen. Am Schreiber die Tasten Wavelength "DRIVE" und "5 nm/min" einstellen. Die Taste "START" einmal betätigen (Der Wellenlängenvorschub beginnt). Die Taste "START" noch einmal drücken und gedrückt halten. Wenn am Spektrometer die Startwellenlänge des Spektrums erreicht ist, die Taste "START" loslassen. Die Taste "DRIVE" betätigen, um die Wellenlänge zu arretieren. Den Schreiber etwa 0,5 inch vor den Startpunkt des Spektrums auf dem Papier per Hand einstellen und einen Papiervorschub von "CHART" 0,5 in/min einstellen. Den Papiervorschub durch Drücken der Taste "START" einstellen. Die Taste "START" noch einmal drücken und gedrückt halten. Wenn der Schreiber den Startpunkt des Spektrums auf dem Papier erreicht hat, die Taste "START" loslassen.

Punkt 3 und 4

- Startwellenlänge (siehe oben) des Spektrums 750 nm
- "SPAN 1A"
- "DRIVE"
- "WAVELENGTH" 100 nm/min
- "CHART" 2 in/min
- "START"
- Bei **340 nm** muß die Registrierung des Spektrums durch Drücken der Taste "START" unterbrochen und der Lampenwahlschalter von "VISIBLE" auf "UV" umgestellt werden. Dabei muß kontrolliert werden, daß die Digitalanzeige für beide Lampen den gleichen Wert liefert. Gegebenenfalls ist die Anzeige durch Drehen am Knopf "BASELINE ADJUST" zu korrigieren. Anschließend durch Drücken der Taste "START" die Registrierung des Spektrums fortsetzen.

- Sollen mehrere Spektren übereinander registriert werden, muß das Papier mit dem Handrad "PAPIERVORSCHUB" zurückbefördert und die obige Prozedur wiederholt werden.

zu *Punkt 5:*

- Vergleichsküvette mit der entsprechend verdünnten Pufferlösung (10 ml Puffer + 1 ml Wasser) verwenden; Nullpunktsabgleich bei ca. 750 nm.
- Wellenlänge 617 nm (es genügt die Einstellung mit dem Handrad von hohen zu niedrigen Wellenlängen); die Wellenlänge muß bei allen pH-Werten konstant gehalten werden.
- Lampe "VISIBLE"
- "SPAN 1A"
- "CHART" 0,5 bis 1,0 in/min, je nach pH-Wert (hoher pH-Wert - großer Papiervorschub)
- "DRIVE"-Taste darf nicht gedrückt sein.
- Beginn der Registrierung durch "START"
- Für eine sinnvolle Auswertung muß die Extinktion über etwa 3 - 4 Halbwertszeiten registriert werden, d.h. Abfall der Extinktion auf etwa 1/10 des Startwertes.

zu *Punkt 7:*

- Nullpunktsabgleich bei 750 nm
- Lampe "UV" ("BASELINE ADJUST" bei 350 nm kontrollieren)
- Startwellenlänge 340 nm
- "SPAN 0,5 A"
- "WAVELENGTH" 100 nm/min
- "CHART" 5 in/min
- "DRIVE"
- "START"

Theorie zu Versuch Nr. 2:

pH-Abhängigkeit einer Solvolysereaktion-

1. Lambert-Beersches Gesetz

Die Lichtabsorption eines Materiebereichs läßt sich durch die Intensität der eintretenden Strahlung I_0 und die der hindurchtretenden Strahlung I beschreiben. Ein quantitatives Absorptionsmaß ist die **Extinktion E** (bzw. optische Dichte), der dekadische Logarithmus des Verhältnisses I_0 / I :

$$E = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1)$$

Die Extinktion ist von der Dicke d des Materiebereichs und von der molaren Konzentration c der in dem Materiebereich vorliegenden Spezies abhängig, und zwar ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$E = \varepsilon c d \quad (2)$$

Hierin bezeichnet ε ("molarer dekadischer Extinktionskoeffizient") eine von der Wellenlänge λ des Lichtes abhängige Stoffkonstante; Gleichung (2) gilt daher nur für Strahlung von hinreichender spektraler Reinheit. Infolgedessen ist die Funktion $\varepsilon(\lambda)$, das **Absorptionsspektrum**, eine charakteristische Eigenschaft absorbierender Spezies und $E(\lambda)$ ein Maß für deren Konzentration.

Mit der **Transmission T** einer Lösung bezeichnet man das Verhältnis I / I_0 ($\cdot 100\%$, für die Angabe in Prozent). Die Extinktion kann somit als negativer dekadischer Logarithmus der Transmission bezeichnet werden ($E = -\lg(T)$).

Die **Absorption A** der Lösung ergibt sich aus $A + T = 1$.

2. Auftreten eines isosbestischen Punktes

Da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Konzentration der Edukte abhängt, eignet sich die absorptionsspektroskopische Konzentrationsmessung zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten, wenn sich das Absorptionsspektrum der Produkte von dem der Edukte hinreichend unterscheidet.

In besonderen Fällen kann es vorkommen, daß sich die Absorptionsspektren von Edukt und Produkt im Reaktionsgemisch bei einer bestimmten Wellenlänge schneiden. Wenn die Lage dieses Schnittpunktes während der Reaktion unverändert bleibt, wird dadurch ein "isosbestischer Punkt" definiert (s. **Abb. 1**). Isosbestische Punkte können daher nur auftreten, wenn die Produkte in einem festen Mengenverhältnis entstehen; sie treten also nicht auf, wenn Parallelreaktionen unterschiedlicher Reaktionsordnung ablaufen, oder wenn Folgereaktionen der Produkte eine Rolle spielen. Das Auftreten isosbestischer Punkte zeigt daher eine einfache Stöchiometrie des Reaktionsablaufs an.

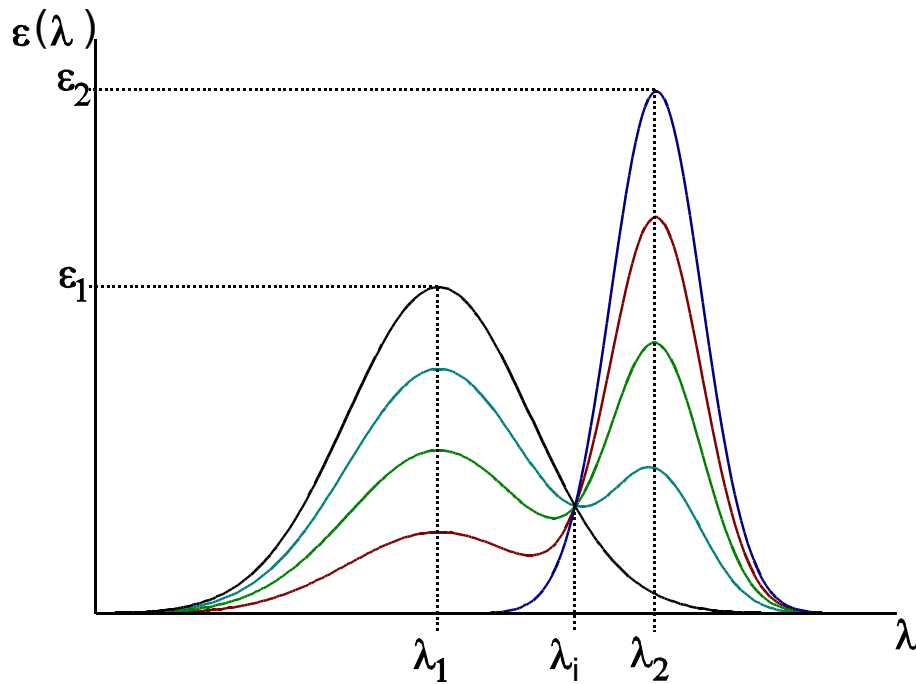


Abb. 1: Änderung des Absorptionsspektrums während einer chemischen Reaktion bei Auftreten eines isosbestischen Punktes.

Bei Mischungen verschiedener absorbierender Spezies ergibt sich das beobachtete Absorptionsspektrum als Summe der Spektren der einzelnen Komponenten:

$$E_{\text{ges}} = d \sum_i \varepsilon_i c_i \quad (3)$$

wobei ε_i den von der Wellenlänge abhängenden Extinktionskoeffizienten der Komponente i und c_i deren Konzentration bezeichnet.

Am isosbestischen Punkt ist definitionsgemäß E_{ges} während der Reaktion konstant, d.h. der Summenausdruck in (3) muß ebenfalls konstant sein, d.h.

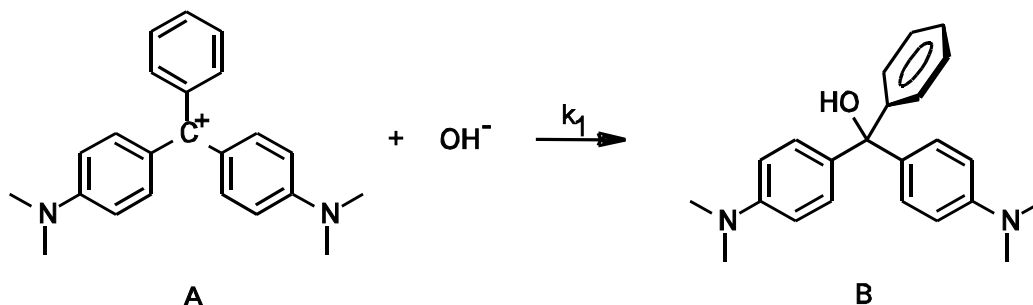
$$\frac{dE}{dt} = 0 = d \sum \varepsilon_i \frac{dc_i}{dt} = d \sum \varepsilon_i \nu_i \frac{d\left(\frac{\xi}{V}\right)}{dt} \quad (4)$$

(ν_i : stöchiometrische Koeffizienten, ξ : Reaktionslaufzahl, t : Reaktionszeit). Für eine allgemeine Reaktion muß demnach bei konstantem Reaktionsvolumen V am isosbestischen Punkt gelten:

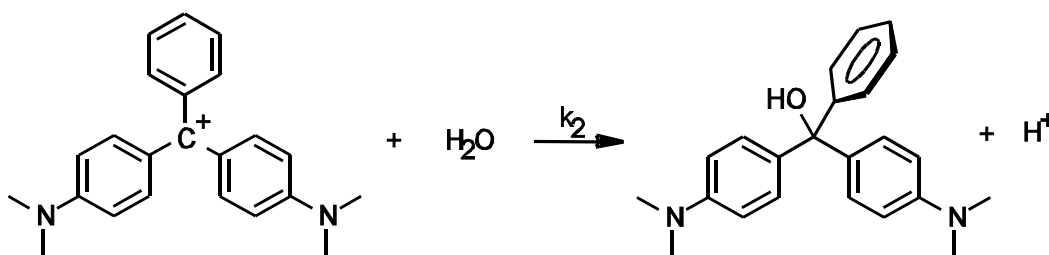
$$\sum \nu_i \varepsilon_i = 0 \quad (5)$$

3. Kinetik der Solvolysereaktion des Malachitgrüns

Ein isosbestischer Punkt wird bei der absorptionspektroskopischen Verfolgung der Hydrolyse von Malachitgrün (**A**) zu Carbinolbase (**B**) beobachtet. Bei pH-Werten über 10 verläuft die Reaktion quantitativ nach



und



Am isosbestischen Punkt ist nach (5) für diese Reaktion $-v_A = v_B$ und damit $\varepsilon_A = \varepsilon_B \equiv \varepsilon_i$.

Bezeichnet man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion n mit k_n und setzt $c = [A]$, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{dc}{dt} = \left(k_1 [\text{OH}^-] + k_2 [\text{H}_2\text{O}] \right) c \quad (6)$$

In einer verdünnten und gepufferten wäßrigen Lösung sind die Größen $[\text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{OH}^-]$ konstant und daher der Ausdruck

$$k = k_1 [\text{OH}^-] + k_2 [\text{H}_2\text{O}] \quad (7)$$

eine nur noch von der Temperatur abhängige Konstante. Ist c_0 die Konzentration von A bei Beginn der Reaktion ($t_0 = 0$), so erhält man durch Intergration von (6)

$$\ln \left(\frac{c}{c_0} \right) = -k t \quad (8)$$

4. Auswertung der experimentellen Daten

Nach (3) tragen zur Lichtabsorption der Lösung sowohl die A- als auch die B-Moleküle bei. Wenn c_0 gleich der Gesamtkonzentration von A und B ist, kann man die Extinktion der Lösung durch

$$E = (\varepsilon_A c + \varepsilon_B (c_0 - c))d \quad (9)$$

ausdrücken.

Bei quantitativem Ablauf der beiden gegebenen Reaktionen nimmt die Extinktion einen stationären Endwert

$$E_\infty = \varepsilon_B c_0 d \quad (10)$$

an. Mit dieser Abkürzung erhält man durch Einsetzen von (9) in (8)

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_B) c_0 d}{E - E_\infty} \right) \quad (11)$$

Zur Anwendung dieser Beziehung wählt man zweckmäßigerweise eine Wellenlänge, für die $\varepsilon_A \gg \varepsilon_B$. Gemessene Extinktionswerte kann man dann auf ihren Anfangswert

$$E_0 = \varepsilon_A c_0 d \quad (12)$$

beziehen, und k -Werte nach

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{E_0}{E} \right) \quad (13)$$

aus experimentellen Daten bestimmen. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 erhält man unter Verwendung von (7), indem man k -Werte für verschiedene, fest vorgegebene Hydroxidionen-Konzentrationen ermittelt.