

|  |              |
|--|--------------|
| Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie |              |
| Versuch Nr.: 5   | Version 2019 |
| Kurzbezeichnung: <b>Komplexzerfall</b>                         |              |

# Zerfallsgeschwindigkeit eines Komplexes (Trioxalatomanganat(III)ions)

---

## Aufgabenstellung

Die Geschwindigkeitskonstante **k** des Zerfalls des komplexen Mangan(III)oxalations ist durch eine photometrische Verfolgung der Reaktion bei **zwei** verschiedenen Konzentrationen zu ermitteln.

## Grundlagen

Folgende Frage ist zusätzlich zu beantworten:

- Wann treten Abweichungen vom Beerschen Gesetz auf?
- Warum fällt manchmal ein brauner Feststoff aus? Wie kann dies verhindert werden?
- Warum bilden sich manchmal Gasblasen in der Lösung? Um welches Gas handelt es sich?

Tritt homogenes Licht der Intensität **I** durch eine dünne Schicht einer Lösung, so wird der relative Intensitätsverlust durch das Lambertsche Gesetz wiedergegeben:

$$\frac{dI}{I} = -k * dx \quad (1),$$

wobei **k** einen Proportionalitätsfaktor und **dx** die Dicke der Schicht bedeuten.

Wird die Konzentration der Lösung geändert, so ändert sich auch der relative Intensitätsverlust und zwar proportional der Konzentration **c**. Drücken wir die Konzentrationsabhängigkeit in der Gleichung (1) aus, so folgt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$\frac{dI}{I} = -\chi * c * dx \quad (2),$$

wobei  $\chi$  wieder ein Proportionalitätsfaktor ist.

Die Integration über die gesamte Schichtdicke (**x = d**) ergibt:

$$I = I_0^* * e^{-\chi * c * d} \text{ oder } I = I_0 * 10^{-\epsilon * c * d} \text{ mit } \epsilon = \chi / \ln(10) \quad (3),$$

wenn man von den natürlichen zu dekadischen Logarithmen übergeht. Hierbei wird  $\epsilon$  als Absorptionskoeffizient bezeichnet und hängt stark von der Wellenlänge ab.

Man verwendet die Transmission **T** und die Absorbanz **A**,

$$\mathbf{T} = \frac{I}{I_0}, \mathbf{A} = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{\mathbf{T}} \quad (4),$$

wobei aus (3) folgt, dass die Konzentration der Absorbanz (Extinktion) proportional ist:

$$\mathbf{c} = \frac{1}{\epsilon \cdot d} * \log \frac{I_0}{I} = \frac{\mathbf{A}}{\epsilon \cdot d} \quad (5),$$

Kann man einen Zerfall als eine Reaktion 1. Ordnung auffassen, so kann die Konzentrationsänderung **dc** wiedergegeben werden durch die Beziehung:

$$\frac{dc}{dt} = -\mathbf{k} * \mathbf{c} \quad (6).$$

Daraus ergibt sich Integration:

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}_0 * e^{-\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}} \text{ oder } \mathbf{k} * \mathbf{t} = \ln(10) * \log \frac{\mathbf{c}_0}{\mathbf{c}} \quad (7).$$

Die Geschwindigkeitskonstante **k** ist stark temperaturabhängig, was durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben wird:

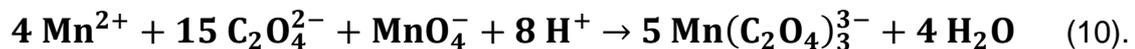
$$\mathbf{k} = \mathbf{A} * e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8).$$

Wird das integrierte Zeitgesetz (7) in Gleichung (5) eingesetzt erhält man:

$$\mathbf{k} * \mathbf{t} = 2,3 * \log \frac{\mathbf{A}_0}{\mathbf{A}_t} \quad (9)$$

mit **A<sub>0</sub>** als Absorbanz zu Beginn des Versuches und **A<sub>t</sub>** nach Ablauf der Zeit **t**.

Im vorliegenden Versuch wird die Absorption des Trioxalatomanganat(III)ions ( $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ) gemessen. Dieses thermisch instabile Ion wird unmittelbar vor der Messung durch folgende Reaktion erzeugt:



### Versuchsaufbau

Bechergläser (2x 50 ml, 3x 25 ml), 3 Mikroliterpipetten (1,75 ml, 0,5 ml und 0,25 ml), Thermometer, Glasstab, Einwegspektrophotometer (Spekol 1200) mit 2 Küvetten

wässrige Lösungen von 0,1 M  $\text{KMnO}_4$ , 0,1 M  $\text{MnSO}_4$  und 0,1 M Oxalsäure, aqua dest.(VE-Wasser).

## Durchführung

### Vorbereitung der Messung

Das Messgerät Spekol 1200 wird gestartet und mit dem angeschlossenen Computer gekoppelt.

Das Spekol ist mittels Kippschalter auf der Rückseite des Gerätes einzuschalten und der sich dann automatisch durchführende Selbsttest ist abzuwarten. Es wird im Display des Spekols dann kurz „Test ok“ angezeigt. Die Kopplung des Spekols mit dem PC erfolgt durch folgende Einstellungen im erscheinenden Menü:

1. Taste **F4** drücken und die Anzeige „Deutsch“ mit **ENT** bestätigen.
2. nach Drücken der Taste **F2** stehen 2 Programme zur Auswahl, mit **F2** wird „Kinetik“ gestartet.
3. Die Zusatzfunktionstaste **F** wird gedrückt und mit der Taste **ENT** bestätigt, ein Diagramm baut sich auf.
4. In der Leiste wird „Protokoll“ (Taste **F2**) ausgewählt.
5. Die Zusatzfunktionstaste **F** wird gedrückt und auf „online“ (Taste **F1**) gestellt.
6. Im Spekoldisplay muss „**Spekol** ↔ **PC**“ erscheinen.

Auf dem Computer wird das Aufnahmeprogramm für Messungen wie folgt gestartet:

1. Falls noch nicht erfolgt, ist auf dem Desktop das Icon „**Start -Spekol 1200**“ anzuklicken.  
Im neu geöffneten Fenster ist die erforderliche Anmeldung durch einen Praktikumsmitarbeiter vorzunehmen!
2. Danach ist das Programm „**Aspect Plus**“ zu starten.
3. In der Menüleiste ist **Messung** und dann **Geräteinitialisierung** anzuklicken.

### Aufnahme der Zeitkurve

1. Es wird auf den Button **Messparameter einstellen** (4. Symbol von rechts) geklickt und im neuen Fenster über das Menü **Datei**, dann **Öffnen** die Datei „**zer-Exti.par**“ geöffnet.
2. Dieses Fenster wird durch klicken auf **X** (oben rechts) wieder geschlossen.
3. VE-Wasser wird in die 1. Küvette eingefüllt, in den Strahlengang des Spekols gebracht und auf den Button **Referenzmessung** (5. Symbol von rechts) geklickt. Das Doppelklacken des Spekols abwarten und die Küvette wieder entfernen.
4. Mit Hilfe der entsprechenden Pipetten werden  
**1,8 ml Oxalsäurelösung** und **0,52 ml Mangansulfatlösung** aus den Vorratsflaschen entnommen und in ein Becherglas pipettiert. Anschließend wird zu diesem Gemisch auch noch  
**0,18 ml KMnO<sub>4</sub>-Lösung** einpipettiert und dadurch die ablaufende Reaktion in Gang gebracht.
5. Diese Reaktionslösung wird schlierenfrei verrührt, möglichst **schnell** in die 2. Küvette gefüllt, in den Strahlengang gebracht und auf den Button **Probemessung** (6. Symbol

von rechts) geklickt. Von nun an wird automatisch alle 30 s die Extinktion gemessen und in einem Diagramm angezeigt.

6. Nach maximal 78 Werten sollte die Messung beendet sein.
7. Die Temperatur der Lösung ist im Protokoll zu vermerken!
8. Die Speicherung der Originalmessdaten erfolgt durch Klicken auf **Datei**, dann **Datei Speichern unter** ... in der oberen Menüleiste. Die Benennung der Datei (anstelle des \* vor der Endung .dat) ist die Zahlenfolge des Datums (ohne Punkte) und die Messreihe (z.B. 060515m1 oder m2 für die Messreihe 2). Die Datei wird in das Verzeichnis „Z:\STUDENT\Komplex“ gespeichert. Falls dieses nicht schon ausgewählt ist, so ist das Verzeichnis „pcprakt (\jobstore.[...]) (Z:)“ zu suchen und dort unter „STUDENT“ das Verzeichnis „Komplex“ auszuwählen.
9. Anschließend werden die Messdaten im **ASCII-Format** unter Anklicken von **Datei** und **Export** in der oberen Menüleiste in das Verzeichnis „Z:\STUDENT\Komplex“ (falls nicht, so ist dieses, wie im 8. Punkt beschrieben, auszuwählen). Der Dateiname ist, bestehend aus dem Datum ohne Punkte v (v für vormittags und der Angabe der 1. oder 2. Messreihe, z.B. 220415v1 bzw. v2, bei Versuchswiederholungen dann 3 usw.), einzugeben und zu speichern.
10. Die 2. Messreihe ist mit halber Konzentration, wie ab dem 4. Punkt beschrieben, durchzuführen.
11. Am Ende des Versuches:
  - 11.1. ist das Programm „**Aspekte Plus**“ zu beenden,
  - 11.2. die Windows-Oberfläche runterzufahren (über **Start** und **Beenden**, dort **Herunterfahren** auswählen und mit **Ok** bestätigen.) und
  - 11.3. sind die gespeicherten Messdaten mit Hilfe des Emailprogramms „**Outlook**“ an den Praktikumsassistenten (zastrow@uni-greifswald.de) und an die eigene Mailadresse (unter CC...eintragen!) zu versenden!

## Auswertung

Die beiden Messreihen werden mit verschiedenen Symbolen in einem Diagramm **log A** gegen **t** eingetragen. Die graphische (mittels *linearer Regression*) und die rechnerische Auswertung (über Anfangswert und plausiblen Endwert) erfolgt unmittelbar nach Gleichung (9): Die Geschwindigkeitskonstanten werden aus der Steigung ermittelt und in **s<sup>-1</sup>** angegeben. Dabei ist der Anstieg mit mindestens drei signifikanten Stellen anzugeben.

## Literatur

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, P.W. Atkins & J. de Paula, 4. Aufl., Wiley-VCH 2008, Kap. 10