

| | |
|--|-----------------------|
| Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende | |
| Versuch Nr.: W 09 | Version 2019 (221019) |
| Kurzbezeichnung: Komplexzerfall | |

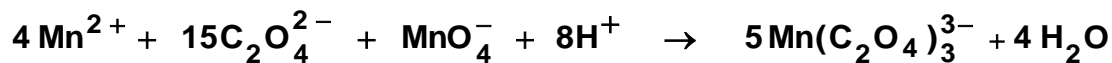
Zerfallsgeschwindigkeit eines Komplexes, des Trioxalatomanganat(III)ions

Aufgabenstellung

Ermitteln Sie auf der Grundlage von UV/Vis-Messungen die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante (inkl. Messunsicherheit) des Zerfalls von $\text{Mn}(\text{Ox}_3)^{3-}$.

Grundlagen

Das thermisch instabile $\text{Mn}(\text{Ox}_3)^{3-}$ - Ion wird unmittelbar vor der Messung durch folgende Reaktion erzeugt:



Es zerfällt anschließend unter Reduktion des Mn(III) durch das Oxalat zum Mn(II) nach



Zur reaktionskinetischen Auswertung einer solchen Reaktion auf der Basis von UV/Vis-Messungen wertet man nun UV-Spektren des Reaktionsgemisches bei unterschiedlicher Reaktionsdauer aus.

Zur Erläuterung betrachten wir zunächst die Konzentrationsabhängigkeit der Intensität und abgeleiteter Größen, wenn nur eine Komponente eine UV-Absorption zeigt:

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

$$\frac{dI}{I} = -k_L dx \quad (1)$$

wobei k_L 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-BEER'sche Gesetz:

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

wobei χ wieder ein Proportionalitätsfaktor ist.

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

$$I = I_0 \cdot e^{-\chi cd} \quad \text{oder} \quad I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda)cd} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \chi / \ln(10) \quad (3)$$

wenn man den natürlichen durch den dekadischen Logarithmen substituiert. Hierbei wird $\varepsilon(\lambda)$ als Absorptionskoeffizient bezeichnet und hängt stark von der Wellenlänge ab.

Man definiert die Transmission T und die Absorbanz (Extinktion) E ,

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad E = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = \varepsilon(\lambda)cd \quad (4)$$

Die erhaltene Beziehung

$$\boxed{E(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cd} \quad (4a)$$

wird oft im engeren Sinne als das **Lambert-Beer'sche** oder **Bouguer- Lambert-Beer'sche Gesetz** bezeichnet.

Die Absorbanz eines Reaktionsgemisches setzt sich additiv aus den Einzelabsorbanzen zusammen:

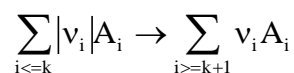
$$E(\lambda) = E_M(\lambda) + \sum E_i(\lambda)$$

$E_M(\lambda)$ ist dabei die Absorbanz der Matrix (Lösungsmittel und Komponenten mit konstantgehaltener Konzentration, z.B. Puffer).

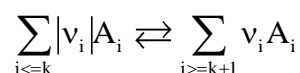
Für jede Einzelabsorbanz gilt wieder das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E_i(\lambda) = \varepsilon_i(\lambda)c_i d$$

Chemische Reaktionen zeigen im Falle einfacher irreversibler Reaktionen



oder einfacher reversibler Reaktionen



zeitliche Konzentrationsabhängigkeiten, die sich auf eine zeitabhängige Variable zurückführen lassen, nämlich im Falle einfacher irreversibler Reaktionen die Umsatzvariable x , hier gilt

$$c_i = c_{i0} + \nu_i x,$$

oder im Falle einfacher reversibler Reaktionen die kinetische Triebkraft y , dort gilt

$$c_i = c_{i0} + \nu_i y.$$

Die beiden eben erwähnten Reaktionstypen werden auch unter dem Begriff „einheitliche Reaktionen“ zusammengefasst: Einheitliche Reaktionen sind also solche Reaktionen, bei denen die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligter Komponenten sich auf eine einheitliche Variable zurückführen lässt:

$$c_i = c_{i0} + v_i z$$

Damit wird

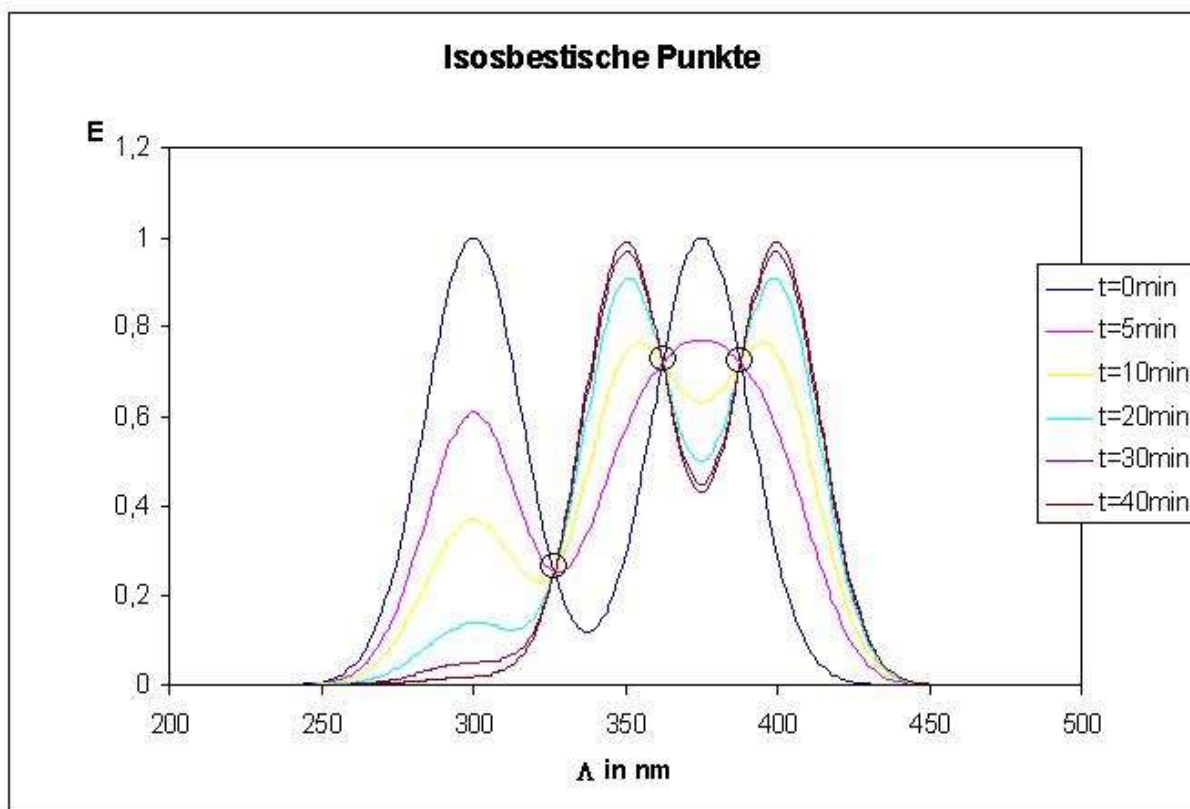
$$E(\lambda) = E_M(\lambda) + \sum \varepsilon_i(\lambda) d (c_{i0} + v_i z) = \left(E_M(\lambda) + \sum \varepsilon_i(\lambda) d c_{i0} \right) + z \sum v_i \varepsilon_i(\lambda) d$$

$$E(\lambda) = E_0(\lambda) + z \sum v_i \varepsilon_i(\lambda) d$$

Aus diesen Beziehungen können wichtige **Schlussfolgerungen für die kinetische Auswertung** abgeleitet werden:

1.) Da die Stöchiometriezahlen für Edukte und Produkte unterschiedliche Vorzeichen haben, kann die Absorbanz für bestimmte Wellenlängen auch im Falle chemischer Reaktionen zeitlich konstant bleiben, hier gilt: $\sum v_i \varepsilon_i(\lambda) d = 0$.

Treten solche „isosbestischen Punkte“ in zeitaufgelösten Spektren chemischer Reaktionen auf, muss es sich also um einheitliche Reaktionen handeln.



Die Abbildung zeigt UV-Spektren eines Reaktionsgemisches, die zu den in der Legende aufgeführten Zeiten aufgenommen und in dasselbe Diagramm eingetragen wurden.

Findet man in einem solchen Diagramm scharfe Schnittpunkte der Spektren, die „isosbestischen Punkte“, dann handelt es sich um eine „einheitliche“, also entweder eine einfache irreversible (zur Formulierung ist nur *ein* Reaktionspfeil notwendig) oder eine reversible Reaktion (zur Formulierung ist nur *ein* Reaktionsdoppelpfeil notwendig). Die Umkehrung dieser Aussage gilt aber nicht.

2.) Gibt es Wellenlängen, für die die Absorbanz am Reaktionsende auf die Absorbanz der

Matrix zurückgeht, muss es sich offenbar um eine irreversible Reaktion handeln ($z = x$).

3.) Weil im Falle irreversibler Reaktionen mindestens ein Edukt (Unterschussedukt) am Reaktionsende verschwindet, wird x am Reaktionsende $x_\infty = -\frac{c_{u0}}{\nu_u}$. Während der Reaktion

kann x durch $x = \frac{c_u - c_{u0}}{\nu_u}$ ausgedrückt werden.

$$E_t(\lambda) = E_0(\lambda) + x \sum \nu_i \varepsilon_i(\lambda) d$$

$$E_t(\lambda) = E_0(\lambda) + \frac{c_u - c_{u0}}{\nu_u} \sum \nu_i \varepsilon_i(\lambda) d$$

$$E_\infty(\lambda) = E_0(\lambda) - \frac{c_{u0}}{\nu_u} \sum \nu_i \varepsilon_i(\lambda) d$$

$$E_t(\lambda) - E_\infty(\lambda) = \frac{c_u}{\nu_u} \sum \nu_i \varepsilon_i(\lambda) d$$

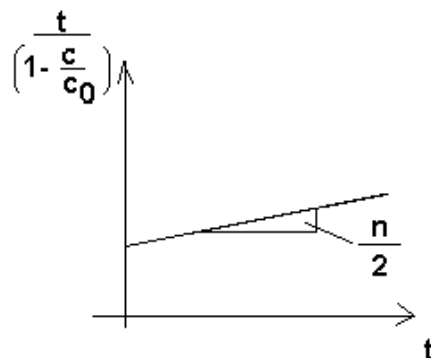
$$E_0(\lambda) - E_\infty(\lambda) = \frac{c_{u0}}{\nu_u} \sum \nu_i \varepsilon_i(\lambda) d$$

$$\boxed{\frac{E_t(\lambda) - E_\infty(\lambda)}{E_0(\lambda) - E_\infty(\lambda)} = \frac{c}{c_0}}$$

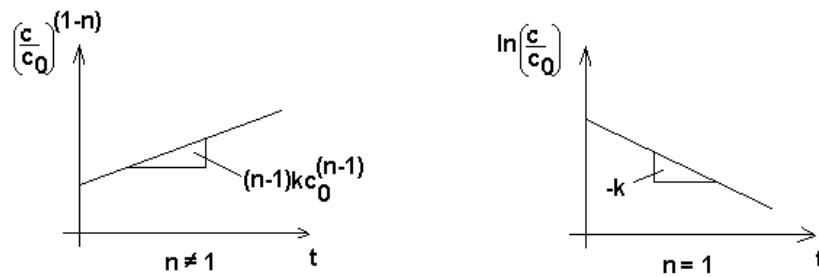
Diese Beziehung, die die Ermittlung des noch nicht umgesetzten Eduktanteils ermöglicht, gilt für jedes Edukt, das am Reaktionsende (prinzipiell) verschwunden ist, im Falle stöchiometrischer Ansätze also für alle Edukte.

Zugleich enthält sie die quantitative Begründung dafür, dass – wie auch schon intuitiv zu erwarten ist – für eine präzise Verfolgung von Reaktionen über die Absorbanz diejenige Wellenlänge ausgewählt werden sollte, bei der die größte Differenz zwischen Anfangs- und Endwert besteht.

Die Reaktionsordnung irreversibler Reaktionen mit stöchiometrischem Ansatz kann nun z.B. mit Hilfe der WILKINSON-Methode ermittelt werden:



Anschließend bestimmt man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion durch die Linearisierung des zugehörigen integrierten Zeitgesetzes:



Für Reaktionen nichtester Ordnung benötigt man dafür allerdings auch noch die Anfangskonzentration des Eduktes.

Literatur: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap. 7.1 ff.

Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie
4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008 ,

I. G. Murgulescu, T. Onescu, Rev. Roum. Chim. 10(1965), S.3 ff.

Krisztian A. Kovacs, Pal Grof, Laszlo Burai, and Miklos Riedel, J. Phys. Chem. A, 108
(2004) 11026-11031

Vorbereitungsfragen

Informieren Sie sich über den Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers.

Durchführung

Am Arbeitsplatz stehen folgende Materialien und Geräte bereit:

0,1M KMnO_4 , 0,1 M MnSO_4 und 0,1M Oxalsäure

aqua dest.(VE-Wasser)

1 Bechergläser (50 ml), 3 Mikroliterpipetten (Einstellwerte: 0,18ml, 0,52 ml u. 1,80 ml),
Thermometer, Glasstab, Spektralphotometer mit 2 Küvetten

Gegebenenfalls das Spektrometer SPEKOL 1300 und den dazu gehörenden Computer einschalten.

1. Vorbereitung der Messung anhand der am Arbeitsplatz ausgelegten detaillierten Arbeitsanweisung „Reaktionspektren-Messung“
2. Mit Hilfe der dafür JEWEILS vorgesehenen Pipetten (Einstellvolumina kontrollieren, aber *nicht* verändern!) werden zunächst **Oxalsäure** und **Mangansulfat** aus den Vorratsflaschen in ein Becherglas pipettiert. Anschließend wird **KMnO_4 -Lösung** in dasselbe Becherglas pipettiert. Das Reaktionsgemisch ist nun gut zu verrühren (!)

3. Die schlierenfrei verrührte Reaktionsmischung schnellstmöglich in eine Küvette überführen und die Spektrenaufnahme starten (siehe Arbeitsanleitung „Reaktionsspektren-Messung“)
4. Die Spektrenaufnahme wird nach 20 min beendet, und anhand der ausgegebenen Spektren werden folgende Fragen beantwortet:
 - Ist eine irreversible Reaktion nachweisbar?
 - Ist darüber hinaus auch eine einheitliche Reaktion nachweisbar?
 - Welche Wellenlänge sollte zur Ermittlung von Absorbanz-Zeit-Wertepaaren genutzt werden?
 - Ist aus den Spektren ersichtlich, ab wann die Bildung des Trioxalato-Komplexes abgeschlossen ist (Bildungsdauer des Komplexes)?
5. Das Spektrometer zur Messung von Absorbanzen für die ausgewählte Wellenlänge vorbereiten (siehe Arbeitsanleitung „Absorbanzmessung“)
6. Mit Hilfe der entsprechenden Pipetten nochmals **Oxalsäurelösung** und **Mangansulfatlösung** aus den Vorratsflaschen ein Becherglas pipettieren. Anschließend **KMnO₄-Lösung** in dasselbe Becherglas einpipettieren. Das Reaktionsgemisch gut verrühren (!)
7. Die schlierenfrei verrührte Reaktionsmischung schnellstmöglich in eine Küvette überführen und die Messung der Absorbanzen nach Abschluss der Bildungszeit für den Trioxalato-Komplex starten
8. Nach Abschluss der Messungen sind die Absorbanzen in Excel zu importieren. Diese Daten und die Spektren sind an die Gruppenmitglieder sowie das Praktikumpersonal zu versenden.

Hinweise zur Versuchsauswertung

Aus den Absorbanz-Zeit-Daten sind c/c_0 -t Wertepaare zu ermitteln.

Diese Wertepaare werden zur Bestimmung der Reaktionsordnung nach WILKINSON genutzt, wobei die Gültigkeit der WILKINSON-Gleichung auf einen Umsatz $\leq 40\%$ beschränkt ist. Da die Küvetten nicht thermostatisiert wurden, soll n hier auf eine *ganzzahlige* Ordnung gerundet werden. Die Geschwindigkeitskonstante inklusive Messunsicherheit wird – wie im theoretischen Teil beschrieben – durch lineare Regression aus dem entsprechenden integrierten Zeitgesetz in linearisierter Form ermittelt.

Bei Bedarf kann die Anfangskonzentration des Komplexes aus der Stöchiometrie der Bildungsreaktion berechnet werden.

Beim Vergleich mit den Literaturdaten ist zu beachten, dass es sich hier um spektralphotometrische Daten handelt und die Geschwindigkeitskonstante des Mn(III)-Komplexzerfalls beobachtet wurde. Dabei wird das Verhältnis $[\text{Oxalsäure}]/[\text{KMnO}_4]$ in der Reaktionslösung benötigt!

Nachbereitungsfragen

Unter welchen Bedingungen treten Abweichungen vom Lambert-Beer'schen Gesetz auf?

Symbolverzeichnis

| Symbol | Bezeichnung |
|---------------|---|
| I | Lichtintensität |
| T | Transmission |
| E | Extinktion, Absorbanz |
| ε | molarer Extinktionskoeffizient |
| λ | Wellenlänge |
| c | Konzentration |
| d | Dicke der durchstrahlten Schicht (Küvette) |
| ν | Stöchiometriezahl |
| x | Umsatzvariable |
| y | kinetische Triebkraft: $y = x_{\text{hin}} - x_{\text{rück}}$ |
| E_t | Absorbanz zum Zeitpunkt t |
| E_0 | Absorbanz am Anfang der Reaktion |
| E_∞ | Absorbanz am Ende der Reaktion |
| n | Reaktionsordnung |
| k | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante |

Übungen in Physikalischer Chemie (B.Sc.)

Datenblatt: Komplexzerfall

Gruppe:.....

Datum:.....

Anmeldung nicht vergessen!

Verwendete Volumina (Bitte von den Pipetten *nur ablesen, nicht verändern!*)

Oxalsäure: ml ; Mangansulfat:.....ml ; KMnO_4 :.....ml

Die Konzentration der Stammlösungen beträgt jeweils 0,1 M.

Auswertung des Reaktionsspektrums

- Konnten isosbestische Punkte ermittelt werden? (J/N)

- Nach welcher Zeit ist die Bildung des Komplexes abgeschlossen? ca.min

- Bei welcher Wellenlänge tritt die größte Extinktionsänderung während der Reaktion auf?

..... nm

- Gibt es Hinweise darauf, dass die Reaktion irreversibel ist (J/N)

Anschließend ist die Absorbanzmessung mit Vorauswertung durchzuführen.

$[\text{Oxalsäure}] = [\text{Oxalsäure}]_{\text{Stammlösung}} \cdot v(\text{Oxalsäure}) / v(\text{Gemisch}) = \dots\dots\dots$

$[\text{KMnO}_4] = [\text{KMnO}_4]_{\text{Stammlösung}} \cdot v(\text{KMnO}_4) / v(\text{Gemisch}) = \dots\dots\dots$

$[\text{Oxalsäure}] / [\text{KMnO}_4] = \dots\dots\dots$

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

.....

(Unterschrift)

Abmeldung nicht vergessen!