

Umwandlung von Kristallviolett (Primärer Salzeffekt)

Ziel des Versuchs

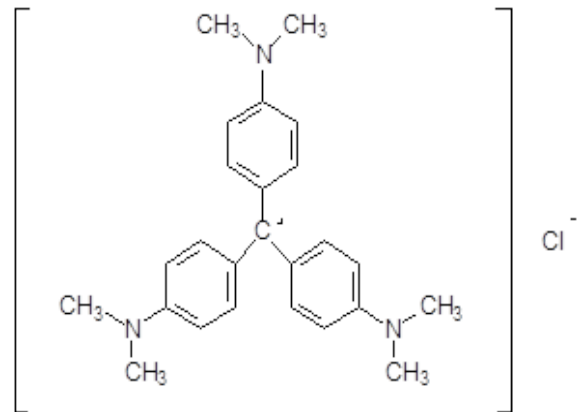
Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Kristallviolett in alkalischer Lösung in Abhängigkeit von der Ionenstärke.

Vorausgesetzte Kenntnisse

Reaktionsgeschwindigkeit, Zeitgesetze, Halbwertszeit, Theorie des Übergangszustandes, Debye-Hückel-Theorie starker Elektrolyte, Aktivitätskoeffizienten, Ionenstärke, Spektralphotometrie, Lambert-Beersches Gesetz, Absorptionswellenlängen der Grundfarben, Triphenylmethan-Farbstoffe (Fuchsin, Malachitgrün, Kristallviolett)

Theoretische Grundlagen

Kristallviolett, ein Triphenylmethan-Farbstoff, wandelt sich in alkalischer Lösung durch Addition von OH^- an das Kation in farbloses Tris-(N,N-dimethylamino-phenyl)-methanol (früher als "Carbinolbase" bezeichnet) um:



Die Reaktion verläuft an sich nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung:

$$r = -\frac{d[KV^+]}{dt} = k'[KV^+] \cdot [OH^-] \quad (2)$$

Wenn man jedoch – wie es im Versuch der Fall ist – einen großen Überschuss von OH^- anwendet, beobachtet man experimentell ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung:

$$r = k[KV^+], \quad k = k'[OH^-] \approx const.$$

Nach der Theorie des Übergangszustandes bildet sich bei der Reaktion (3)



zunächst ein aktivierter Komplex $(AB)^\ddagger$ (Abkürzung: X), der im Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen steht und langsam in das Reaktionsprodukt Z zerfällt (4):



Die Zerfallsgeschwindigkeit des aktivierten Komplexes zum Reaktionsprodukt Z ist gleich der Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Bei Lösungsreaktionen muss die Gleichgewichtskonstante K_c^\ddagger mit den Konzentrations- oder Molalitätsaktivitäten der gelösten Teilchenarten gebildet werden:

$$K_c^\ddagger = \frac{a_{cX}}{a_{cA}a_{cB}} = \frac{f_{cX}}{f_{cA}f_{cB}} \frac{[X]}{[A][B]} \quad (5)$$

damit wird

$$r = v^\ddagger[X] = v^\ddagger \cdot K_c^\ddagger \cdot \frac{f_{cA}f_{cB}}{f_{cX}} \cdot [A] \cdot [B] = k^{0'} \cdot \frac{f_{cA}f_{cB}}{f_{cX}} \cdot [A] \cdot [B] = k' \cdot [A] \cdot [B] \quad (6)$$

wobei k' die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante und $k^{0'}$ ihr Wert für den Grenzfall $f_{c_i} \rightarrow 1$ ist. Während der Bruch $\frac{f_{cA}f_{cB}}{f_{cX}}$ bei Reaktionen neutraler Teilchen häufig annähernd gleich 1 ist, hängen die Aktivitätskoeffizienten und damit auch jener Bruch bei Ionenreaktionen von der Ionenstärke

$$I_c = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (7)$$

der Lösung ab.

Im Debye-Hückel-Grenzgebiet gilt

$$\ln f_{cB} = -z_B^2 \cdot A' \sqrt{I_c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad (A' = 1.1727 \text{ für } H_2O \text{ bei } 25^\circ\text{C}).$$

Eine verbesserte Theorie, die infolge Berücksichtigung der Ionendurchmesser auch für größere Ionenstärken gilt, liefert

$$\ln f_{cB} = -z_B^2 \cdot A' \frac{\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} \quad (8)$$

oder mit der Abkürzung

$$J = \frac{\sqrt{I_c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}}{1 + \sqrt{I_c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}} : \quad (9)$$

$$\ln f_{cB} = -z_B^2 \cdot A' \cdot J$$

Damit wird

$$\ln \frac{f_{cA}f_{cB}}{f_{cX}} = -(z_A^2 + z_B^2 - z_X^2) A' \cdot J \quad (10)$$

und mit $z_X = z_A + z_B$ ergibt sich schließlich

$$\ln k' = \ln k^{0'} + 2 \cdot z_A z_B \cdot A' \cdot J \quad (11)$$

Wenn $z_A \neq 0$ und $z_B \neq 0$ ist, hängt k' also von der Ionenstärke ab; diese Erscheinung wird als **primärer Salzeffekt** bezeichnet. Das oben eingeführte $k^{0'}$ ist die Geschwindigkeitskonstante für die Ionenstärke Null (also in unendlich verdünnter Lösung, wo alle f_{c_i} gleich 1 sind).

Für die im Falle der $KVCl$ -Umwandlung anstelle der wahren Geschwindigkeitskonstanten k' ($\cong 2$. Ordnung) beobachtete Pseudo-Geschwindigkeitskonstante k ($\cong 1$. Ordnung) gilt

$$k = k'[OH^-] = \frac{k^{0'}[OH^-] \cdot f_{c_{KV^+}} f_{c_{OH^-}}}{f_{c_X}} = \frac{k^0 \cdot f_{c_{KV^+}} f_{c_{OH^-}}}{f_{c_X}} \quad (12)$$

Durch Logarithmieren und Einsetzen von

$$\ln \left(\frac{f_{c_{KV^+}} f_{c_{OH^-}}}{f_{c_X}} \right) = 2 \cdot z_{KV^+} \cdot z_{OH^-} \cdot A' \cdot J \quad (13)$$

sowie aller Konstanten ergibt sich daraus

$$\ln k = \ln k^0 - 2.3454 \cdot J \quad (14)$$

Wenn man k als Funktion von J [siehe (8)] gemessen hat und nach (14) eine Ausgleichsrechnung durchführt, kann man sowohl k^0 aus dem Ordinatenabschnitt berechnen als auch überprüfen, ob der Anstieg den theoretischen Wert $- 2,3454$ hat.

Messprinzip

Da die Kristallviolett-Kationen stark farbig, alle anderen Reaktionsteilnehmer dagegen farblos sind, kann die Reaktion (1) bequem durch Messung der Lichtabsorption verfolgt werden. Da hierbei monochromatisches Licht verwendet wird, spricht man von „Spektralphotometrie“.

Ein Lichtbündel der Intensität I_0 fällt auf die Küvette mit der zu untersuchenden Substanz. Gemessen wird die Intensität des wieder austretenden Lichtes I . Die Lichtschwächung ist abhängig von den absorbierenden Eigenschaften der Probe. Das Intensitätsverhältnis:

$$T_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_0}$$

ist die Transmission (Durchlässigkeit).

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz hängt die Transmission wie folgt von der Konzentration c der absorbierenden Moleküle und der Küvettenlänge d ab:

$$T_\gamma = 10^{-\varepsilon cd} \quad (15)$$

Der Exponent in dieser Gleichung ist die „Absorbanz“

$$A_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (16)$$

(ε_λ = molarer Absorptionskoeffizient der Substanz bei der Wellenlänge λ)

Bei konstantem ε und d (d.h. für dieselbe Teilchenart und Küvette) ist c proportional A , die Konzentrationsmessungen können also durch Absorbanzmessungen ersetzt werden (auf dem Spektralphotometer ist sowohl eine Skala für A als auch eine für T_λ vorhanden).

Durch Einführung der Absorbanz nimmt das linearisierte integrierte Zeitgesetz 1. Ordnung die Form

$$\ln A = \ln A_0 - k \cdot t \quad \text{an, wobei } A_0 \text{ die Absorbanz zur Zeit } t_0 = 0 \text{ ist.} \quad (17)$$



Aufgaben

- 1.) Ermittlung von $\lambda = \text{"max"}$ nm, durch punktweise Messung des Absorptionsspektrums der $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l Kristallviolett-Lösung (Absorbanz als Funktion der Wellenlänge, Messbereich: 400 – 700 nm in Schritten von 10- bzw. 20 nm), siehe Arbeitsplatzanweisung.
- 2.) Die Reaktion (1) ist für 2 verschiedene NaOH-Konzentrationen ($[NaOH]_1$ und $[NaOH]_2$) und je 5 verschiedene Ionenstärken photometrisch zu verfolgen. Dazu wird die Transmittanz T_λ bei $\lambda = \text{"max"}$ nm als Funktion der Zeit gemessen (Registrierung mit PC, Programm "Picolog Recorder").
- 3.) Für jede Lösung ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion durch Ausgleichsrechnung zu ermitteln. (über die Berechnung der Absorbanz $A = -\log_{10} T_\lambda$ und der Ausgleichsgeraden $\ln A = \ln A_0 - k \cdot t$)
- 4.) Zur Kontrolle der Konsistenz der Messreihen ist zu überprüfen, ob sich die für jeweils gleiche Ionenstärken erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k wie $[NaOH]_1 : [NaOH]_2$ verhalten. Außerdem ist zu überprüfen, ob die Anfangsabsorbanzen A_0 für alle Messungen gleich sind.
- 5.) Aus den für jedes $[NaOH]$ erhaltenen 5 k -Werten ist durch Ausgleichsrechnung (einschließlich graphischer Darstellung) k^0 nach Gl. (14) zu ermitteln. Die beiden k^0 müssen sich wie $[NaOH]_1 : [NaOH]_2$ verhalten; die Übereinstimmung der beiden Anstiege mit dem theoretischen Wert ist nachzuprüfen.
- 6.) Aus den beiden k^0 und den zugehörigen OH^- -Konzentrationen ($= [NaOH]$) ist ein Mittelwert für k^0 , die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 2. Ordnung bei der Ionenstärke 0 zu ermitteln.
- 7.) Wie groß ist die Halbwertszeit der Reaktion pseudo-erster Ordnung, wenn sie in einer Pufferlösung mit $pH = 7$ und der Ionenstärke $I_c = 0,1$ mol/l abläuft?

Durchführung

1.) Herstellung der Lösungen:

- die angegebenen Volumina $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ NaOH- und $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ KNO₃-Lösung werden in 10 ml – Maßkolben vermischt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt.
- Vor der Messung wird der Maßkolben in ein Becherglas entleert; davon werden 2.5 ml in das Messröhrchen (Küvette) pipettiert.
- Dazu gibt man 1 ml Farbstofflösung; nach intensivem Umrühren wird das Röhrchen in das Messgerät gestellt und die Messung begonnen. Die Messungen erfolgen bei der ermittelten Wellenlänge $\lambda = \text{"max" nm}$.

Zusammensetzung der Lösungen: **(Berechnen Sie I und J in Vorbereitung auf den Versuch zu Hause!)**

Reihe 1		Reihe 2		I in mol/l	J
V_{NaOH} in ml	V_{KNO_3} in ml	V_{NaOH} in ml	V_{KNO_3} in ml		
0.8	0.4	1.6	0		
0.8	0.52	1.6	0.12		
0.8	1.32	1.6	0.92		
0.8	2.44	1.6	2.04		
0.8	4.00	1.6	3.60		

Die Ionenstärke ist für die in der Küvette befindliche jeweilige Lösung zu berechnen, die Beiträge von KV^+ und Cl^- werden vernachlässigt.

2.) Messung:

- Das Programm Picolog Recorder starten (falls nötig „Normal“ Mode- wählen).
- In der Menüleiste unter Datei/Öffnen/ zuerst einen **Setup-file (...pls)** laden.
- Oder (und) unter Datei/ „neue Daten“ öffnen; KV... .plw auswählen und speichern.
- Die gemessene Spannung entspricht der Transmission T_λ .
- Die Messung kann nun mit „▶“ und „■“ gestartet bzw. beendet werden.
- Unmittelbar nach jeder Messung müssen die Daten markiert und als ASCII (..txt; ...dat usw.) gespeichert werden.
- Nun kann mit “↶” eine neue Messung vorbereitet werden.

Bitte beachten Sie immer die aktuelle Arbeitsplatzanweisung am Versuchsplatz!



Auswertung

Die abgespeicherten Messdateien enthalten für jede Messreihe die Wertepaare Transmission T_λ und Zeit t (ASCII - Format). Mit einem beliebigen Tabellen-Kalkulationsprogramm kann die Zeitabhängigkeit der Absorbanz $A = -\log_{10} T_\lambda$ sowie von $\ln A$ berechnet werden. Eine Ausgleichsrechnung nach Gl. (17) liefert die Geschwindigkeitskonstante k und die Absorbanz A_0 zur Zeit $t = 0$.

Die Geschwindigkeitskonstanten k und die Halbwertszeiten sind zu berechnen.

Für die Kristallviolett-Umwandlung ist aus je 5 k -Werten, die für das selbe $[NaOH]$, aber bei verschiedenen I_c bzw. J gemessen wurden, ein k^0 durch Berechnung einer Ausgleichsgeraden erhältlich:

$$\ln k = \ln k^0 + b \cdot J \quad (18)$$

Der Anstieg wird zunächst als unbekannt betrachtet; wenn der durch die Rechnung erhaltene b -Wert annähernd gleich -2.3454 ist (Gl. (14)), beweist das, dass zum ersten die Theorie richtig ist und zum zweiten keine großen experimentellen Fehler gemacht wurden.

Anzugebende Werte

- a) Absorptionsspektrum von Kristallviolett
- b) Tabelle der Volumina von NaOH und KNO_3 , der Ionenstärken und der J -Werte.
- c) Geschwindigkeitskonstanten k für beide NaOH -Konzentrationen und je 5 Ionenstärken.
- d) Anfangsabsorbanz A_0 für alle 10 Messungen. Diskussion etwaiger Abweichungen.
- e) für jede Ionenstärke: $k([NaOH]_1) / k([NaOH]_2)$
- f) Graphische Darstellung $\ln k = f(J)$ (Ausgleichsgerade)
- g) Parameter der Ausgleichsgeraden k^0 ; $s(k^0)$; b ; $s(b)$
- h) Verhältnis $(k^0([NaOH]_1))/k^0([NaOH]_2)$
- i) $b([NaOH]_1)$, $b([NaOH]_2)$, theoretischer Anstieg
- j) $k^0([NaOH]_1)$, $k^0([NaOH]_2)$, $\overline{k^0}$
- k) Lösung der Aufgabe 7.)