



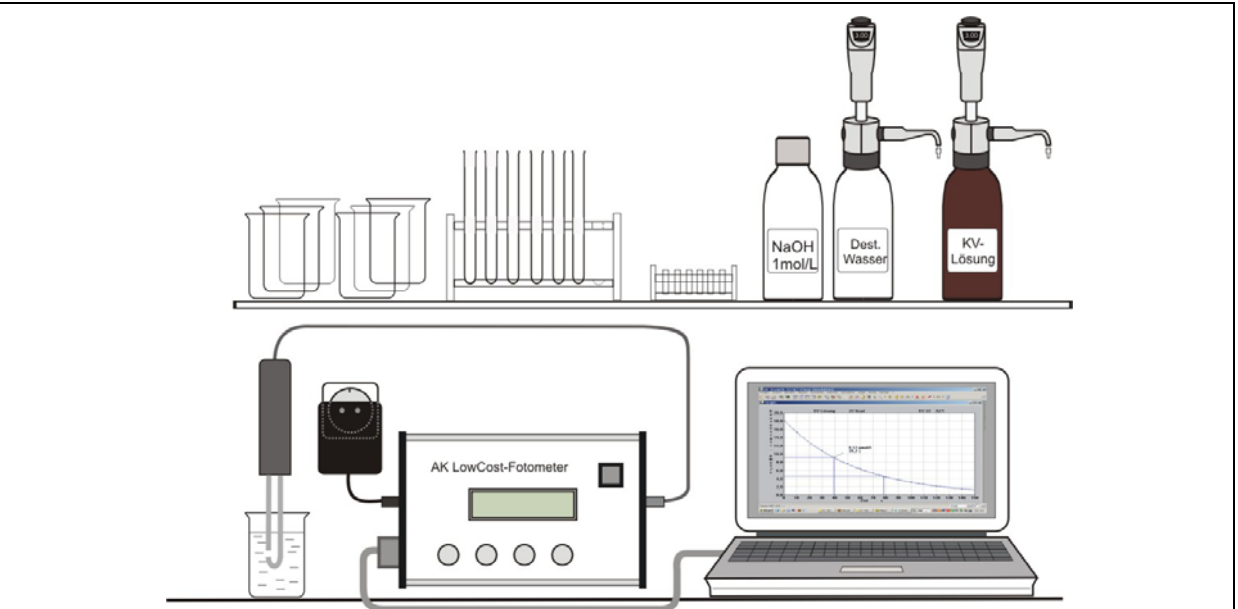
**Prinzip**

Eine Lösung von Kristallviolett reagiert mit Natronlauge unter Bildung einer farblosen Verbindung. Die Abnahme der Farbe wird fotometrisch erfasst und unter reaktionskinetischen Gesichtspunkten ausgewertet. Durch Umrechnung der Kalibrierkurve im Computer kann man auch mit sehr preiswerten Fotometern direkte Konzentrationsmessungen durchführen.

**Aufbau**

und

**Vorbereitung**



**Benötigte Geräte**

- Fotometer FM 04-Netzteil /FM11
- evtl. Tauchvorsatz
- Computer
- 2 Dispensetten, 10 ml
- Pipette, 5 ml
- 6 Reagenzgläser / Ständer
- evtl. 6 Einmal-küvetten
- oder 6 Bechergläser, 50 ml mit
- Stativ/Muffe/Greifklemme

**Verwendete Chemikalien**

- Kristallviolettlösung  $c=20 \mu\text{mol/L}$  aus
- Kristallviolett
- Natronlauge  $c= 1 \text{ mol/L}$
- dest. Wasser

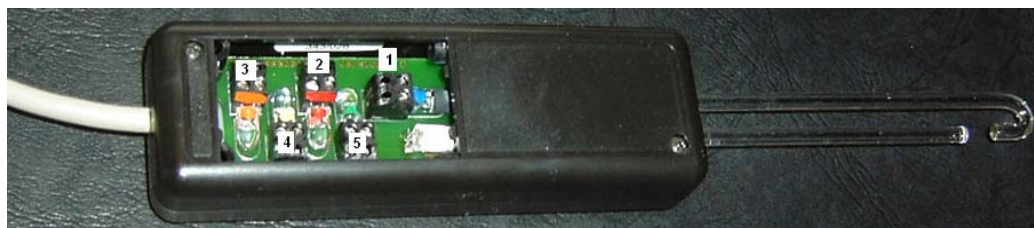
**Vorbereitung des Versuchs**

Das Fotometer wird nach Anleitung aufgebaut, an den Computer angeschlossen und eingeschaltet. Herstellen der Verdünnungsreihe:

	Experiment im Reagenzglas (evtl. dann in Küvette)						Experiment im Becherglas					
Kristallviolettlösung (mL)	0	3	6	9	12	15	0	8	16	24	32	40
Dest. Wasser (mL)	15	12	9	6	3	0	40	32	24	16	8	0
Konzentration ( $\mu\text{mol/L}$ )	0	4	8	12	16	20	0	4	8	12	16	20

**1. Suche der für diesen Versuch geeigneten Farbe der Leuchtdiode LED (Wellenlänge)**

Im Fotometer sind 5 Leuchtdioden eingebaut: Blau (470 nm), Grün (520 nm), Gelb (590 nm), Orange (605 nm) und Rot (625 nm). Im Tauchvorsatz müssen diese vor dem Experiment manuell "umgesteckt" werden.



**Achtung:** Wenn man mit dem Tauchvorsatz arbeiten will ("→Tauchvorsatz Extern"), muss sichergestellt sein, dass die richtige LED beschaltet ist (**Die Farbe muss im Glasansatz leuchten; evtl. LED im Handgriff wechseln!**). Auch hier sollte ein "→Nullabgleich" erfolgen.

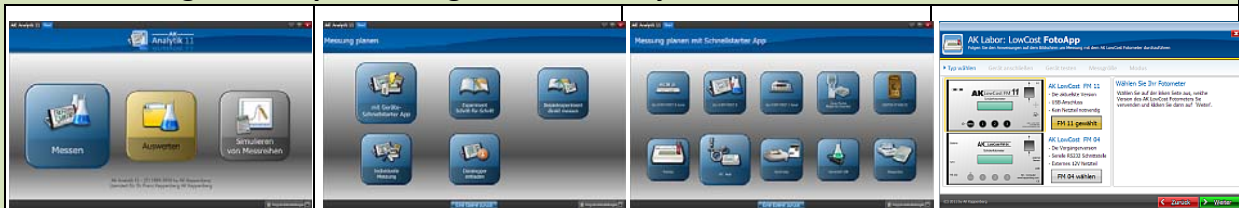


Man sucht diejenige der 5 Leuchtdioden, bei der die Transmission am geringsten ist (= Komplementärfarbe zu der violetten Farbe).

Die Suche geschieht - auch wenn man mit dem Tauchvorsatz messen will - am geschicktesten mit Hilfe des Computers im Fotometer. (Beim Tauchvorsatz müsste man manuell die Dioden wechseln.) Dazu:

- ▶ eine Küvette mit dest. Wasser (= Referenzküvette) füllen und
- ▶ eine Küvette mit Kristallviolettlösung z.B. der Konzentration  $c = 12 \mu\text{mol/L}$  (= Messküvette) füllen.

Vorbereitung am Computer: Programm AK Analytik 11



⇒ Messen

⇒ mit Geräte-Schnellstarter App

⇒ FotoApp

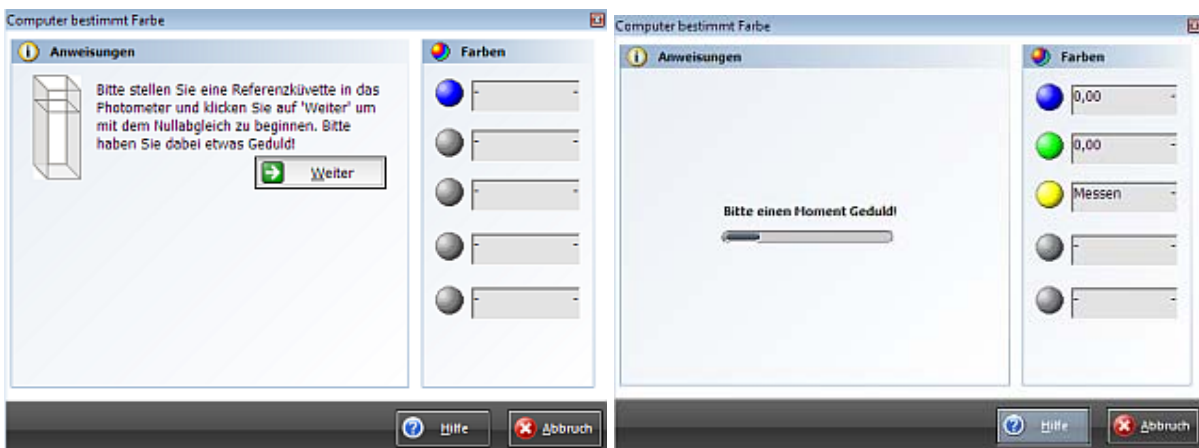
⇒ FM11



- ▶ Was möchten Sie messen? **Konzentration**
- ▶ Kalibrierung? **Kalibriertabelle**
- ▶ Einheit: **µmol/L**

Auswählen der richtigen Wellenlänge (Leuchtdiode)

- ▶ Bei welcher Farbe wollen Sie messen? **Computer wählt die Farbe**



- ▶ Referenzküvette einstellen und **Weiter**



Computer bestimmt Farbe

Anweisungen

Bitte stellen Sie die Messküvette in das Photometer und klicken Sie auf 'Weiter' um einen Messwert für die Überprüfung aufzunehmen.

Weiter

Farben

0,00  
0,00  
0,00  
0,00  
0,00

Computer bestimmt Farbe

Anweisungen

Extinction /

Wavelength / nm

Auf Grund der vorliegenden Messwerte (siehe rechts und oben) schlägt der Computer folgende Farbe vor:

Grün

OK Wiederholen

Farben

0,00	0,09
0,00	0,53
0,00	0,40
0,00	0,33
0,00	0,21

- ▶ Messküvette einstellen und **Weiter**
- ▶ Bestätigen mit **OK**

AK Labor: LowCost FotoApp

Folgen Sie den Anweisungen auf dem Bildschirm um Messung mit dem AK LowCost Fotometer durchzuführen

Typ wählen ✓ Gerät anschließen ✓ Gerät testen ✓ Messgröße ✓ Modus

Auf welche Weise möchten Sie messen?

Auf Zeit Taste Großanzeige

Zeit-Intervall (s) 0,5 s x-Komma

Gesamtzeit (Grafik): 200,0 s 1

Darstellung der Kanäle im Graphen

Konzentration [µmol/L] 0 - 20 µmol/L

Erst zur Übersicht der Einstellungen für die Messung




Zurück Weiter

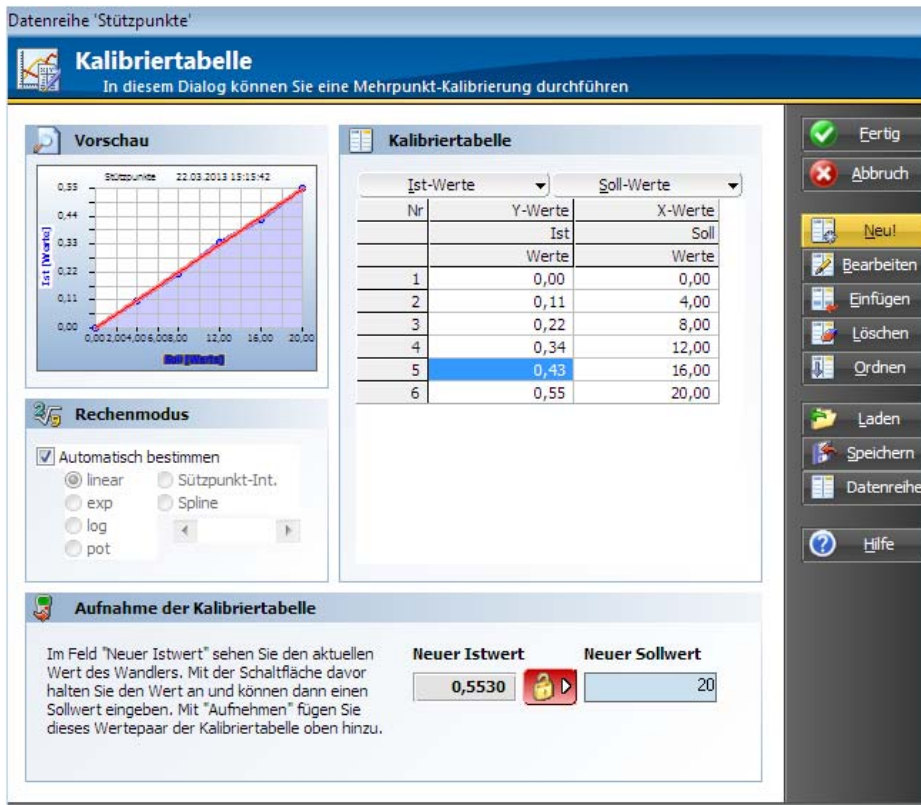
- ▶ Auf welche Weise möchten Sie messen? **Auf Zeit**
- ▶ "Zeitintervall": **0,5** s
- ▶ "Gesamtzeit": **1000** s
- ▶ "x-Komma": **1** s
- ▶ Mit **Weiter** wird das eigentliche Messprogramm **AK Analytik11** aufgerufen.




## 2. Kalibrierung des Systems "Fotometer-Computer"

(ist im Programm AK Analytik 11 vorgegeben)

- ▶ alle Lösungen (wie in der Tabelle auf der Vorderseite angegeben) entweder in den Bechergläsern oder Reagenzgläsern und evtl. Küvetten bereitstellen.
- ▶ begonnen wird mit der verdünntesten Lösung ( $c = 0 \text{ mol/L}$ ),
- ▶ alte Kalibriertabelle löschen: " **Neu!**  "
- ▶ warten, bis bei "Neuer Istwert" der Wert konstant ist, und mit Mausclick (auf den rötlichen **Schloss-Button**  unten in der Mitte zwischen den Zahlenfeldern) übernehmen
- ▶ rechts daneben (bei: "Neuer Sollwert") per Hand die entsprechende Konzentration eingegeben und darunter **Aufnehmen**  klicken.
- ▶ ebenso alle anderen Lösungen vermessen
- ▶ evtl. durch Testmessungen mit Küvetten mit anderen Konzentrationen Messwerte stehen bei "Neuer Istwert") überprüfen.



Nr	Y-Werte	Ist	Soll	X-Werte
		Werte	Werte	
1	0,00		0,00	
2	0,11		4,00	
3	0,22		8,00	
4	0,34		12,00	
5	0,43		16,00	
6	0,55		20,00	

- ▶ schließlich die Kalibrierung beenden mit **Fertig** 

Damit ist alles für die Messung vorbereitet.



### 3. Die Messung der eigentlichen Reaktion.

Durchführung

Im 50 mL Becherglas	Im Reagenzglas	Im Fotometer (Küvette)
(bei 100 mL-Becherglas: Volumen x 2)		Erst in einem Reagenzglas:
<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 40 mL Kristallviolett vorlegen</li> <li>▶ 8 mL Natronlauge dazugeben</li> <li>▶ mit Tauchvorsatz kurz rühren</li> <li>▶ <b>Aufzeichnen</b>  oder mit der 's'-Taste das Speichern starten.</li> <li>▶ Innerhalb von 5 s:</li> <li>▶ Tauchvorsatz befestigen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 15 mL Kristallviolett vorlegen</li> <li>▶ 3 mL Natronlauge dazugeben</li> <li>▶ kurz schütteln</li> <li>▶ <b>Aufzeichnen</b>  oder mit der 's'-Taste das Speichern starten.</li> <li>▶ Innerhalb von 5 s:</li> <li>▶ Tauchvorsatz ins Reagenzglas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 15 mL Kristallviolett vorlegen</li> <li>▶ 3 mL Natronlauge dazugeben</li> <li>▶ kurz schütteln</li> <li>▶ <b>Aufzeichnen</b>  oder mit der 's'-Taste das Speichern starten.</li> <li>▶ (in 5 s) in Küvette umfüllen und Küvette ins Fotometer stellen</li> </ul>

▶ Nach ca. 200 s den Versuch **Messung beenden** beenden.

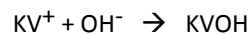
**Achtung:** Der Konzentrationswert zum Startzeitpunkt muss noch in der Tabelle korrigiert werden. Er ist bekannt: Zur Zeit  $t = 0$  s ist die Konzentration =  $20 \mu\text{mol/L} \cdot 14 \text{ mL} / (14 + 2.8) \text{ mL} = 16.67 \mu\text{mol/L}$

- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung **Favoriten** Auswerten Hinzufügen **Tabelle**
- ▶ Bei dem y- Wert vom Wertepaar Nr. 1 **16,67**
- ▶ **Projekt** **Speichern unter**
- ▶ Projektnamen eingeben (hier: Beispiel) **KV-Lösung** und **Akzeptieren**

**Das ist die Ausgangsdatenreihe für die alle Auswertungen.**

### Bestimmung der Reaktionsordnung über die Halbwertszeit

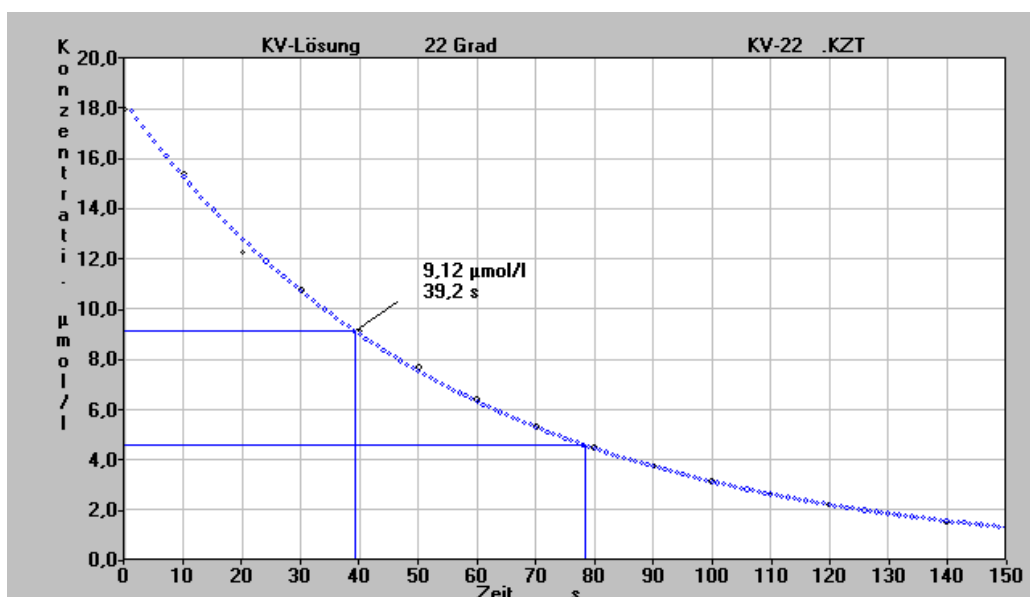
Die blaue Kristallviolett-Lösung wird durch Zugabe von  $\text{OH}^-$  - Ionen entfärbt.



Durch Wahl der Reaktionsbedingungen  $c(\text{OH}^-) \gg c(\text{KV}^+)$  ist dafür gesorgt, dass die Konzentrationsänderung der Hydroxidionen so minimal ist, dass sie keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben kann.

Beobachtet wird also fast nur die Abnahme der Konzentration an  $\text{KV}^+$ .

- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung Favoriten **Auswerten** Hinzufügen **weitere Ausw**
- ▶ **Automatik für Kinetik** **OK**
- ▶ Der Rechner gibt die Summe der Fehlerquadrate an. Der kleinste Wert ist hier bei 1.Ordnung
- ▶ **Zeichnen** und **Beschriften** (evtl. Position ändern) und **Fertig**
- ▶ **Neue Datenreihe** **In aktuellen Graphen einzeichnen** **Akzeptieren**





Test auf „erste Ordnung“:

Man setzt die Halbwertszeit ( $t=39\text{ s}$ ) als neuen Startpunkt, dann muss beim doppelten Wert ( $t=78\text{ s}$ ) die Hälfte der Hälfte reagiert haben, d.h. der Punkt für  $c/4$  muss auf dem Graphen liegen.

**Weitere Auswertung nach Reaktion 1. Ordnung**

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung (**Exponent der Konzentration = 1**) bzw. die integrierte Form lautet:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c^1 \quad (A) \quad \rightarrow \quad c_t = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (B)$$

Setzt man in die integrierte Form für  $c_t$  den Wert  $c_0/2$  ein, so erhält man durch Umformen und Logarithmieren schließlich:

$$\frac{c_0}{2} = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t_{1/2}} \quad \rightarrow \quad \ln(2) = t_{1/2} \cdot k_1 \quad \rightarrow \quad k_1 = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (C)$$

Auswertung

**1. Aus der Halbwertszeit** des Beispiels (vorige Seite) ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_1 = \ln(2) / t_{1/2} = 0.6931 / 39,2\text{ s} = 0.0177\text{ s}^{-1}$$

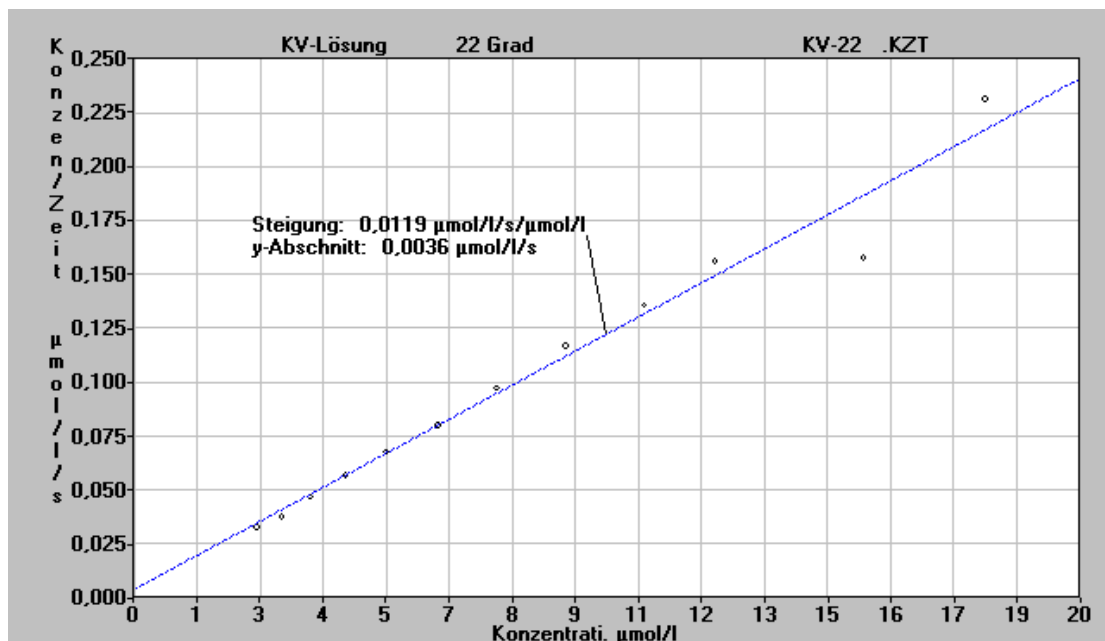
**2. Der Graph  $dc/dt$  (y-Achse) gegen  $c$  (x-Achse)**

Die obige Gleichung (A) ist Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung. Das bedeutet: Der Graph der Steigung gegen die Konzentration müsste eine Gerade geben

**Achtung:** Da die Konzentration  $c$  sowohl in dem Ausdruck „ $dc$ “ als auch im dem Ausdruck „ $c$ “ vorkommt, wird die Auswertung sehr unruhig. Es hilft etwas, wenn man die  $y$ -Werte vorher glättet (in folgendem Fall: 1-mal geschehen).

**Ausgangsdatenreihe ist die Datenreihe mit der Konzentration – sie muss gewählt sein.**

- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung Favoriten **Auswerten** Hinzufügen **Daten umrechnen**
- ▶ **Glätten der Werte** Wie oft soll geglättet werden? **1x** Was soll geglättet werden? **y-Werte** **OK**
- ▶ **In neuen Graphen einzeichnen** **Akzeptieren**
- ▶ dann
- ▶ Hauptmenü: **Daten umrechnen**
- ▶ **Umrechnen mit einzugeb.der Funktion** **Kinetik: Steigung als y-Werte / y-Werte als x-Werte** **OK**
- ▶ **In neuen Graphen einzeichnen** **Akzeptieren**
- ▶ **Zeichnen** und **Beschriften** (evtl. Position ändern) und **Fertig**







Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung:  $k_1 = m = 0.012 \text{ s}^{-1}$ ! Einheit:  $\frac{v}{c} = \frac{\frac{\mu\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}}{\frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}} = \text{s}^{-1}$

Man sieht noch die Schwankungen aber mit gutem Willen ist ein linearer Zusammenhang (insbesondere bei dem Maßstab) zu erkennen. Günstiger ist meist die Auswertung über den Logarithmus

### 3. Logarithmieren

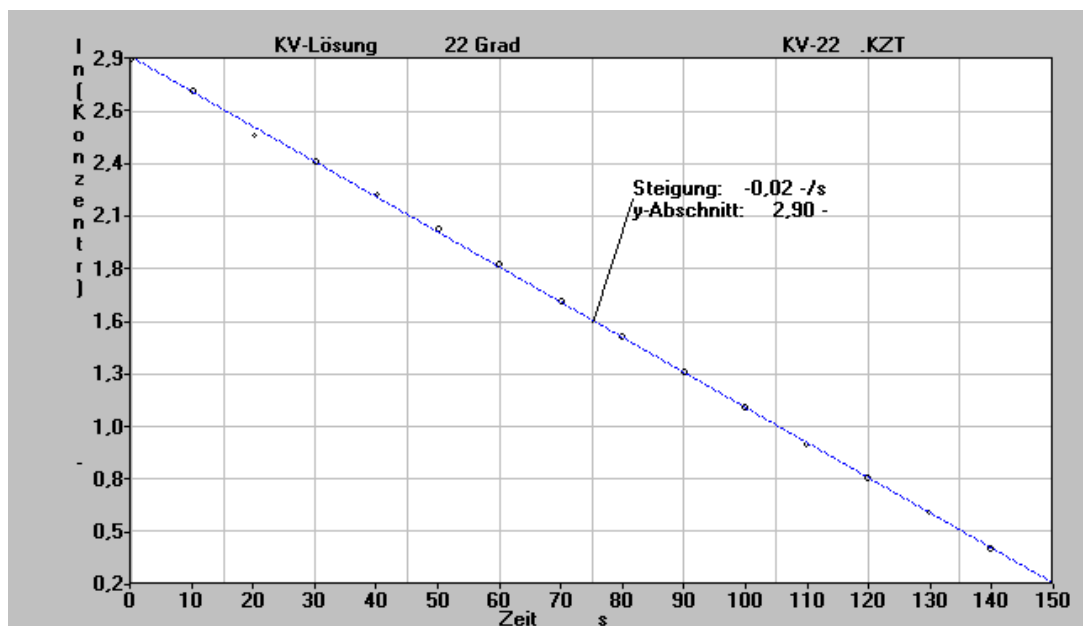
Logarithmiert man die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion erster Ordnung (B) so erhält man:

$$\ln c_t = \ln c_0 - k_1 \cdot t$$

Trägt man  $\ln c$  gegen  $t$  auf, so müsste sich eine Gerade ergeben

(Ausgangsdatereihe ist wieder die Datenreihe mit der Konzentration – sie muss gewählt sein.)

- ▶ Hauptmenü: AK Analytik 11 Start Messung Favoriten Auswerten Hinzufügen Daten umrechnen
- ▶ Umrechnen mit einzugebender Funktion Kinetik: Logarithmieren der y-Werte OK
- ▶ Neue Datenreihe In neuen Graphen einzeichnen Akzeptieren
- ▶ Zeichnen  und Beschriften  (evtl. Position ändern) und Fertig



Notieren Sie auch hier die Steigungen bzw. Korrelationskoeffizienten!

Die gesuchte Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung des Graphen: (-0.018 )



Bestimmung der Reaktionsordnung nach dem Schema für 2. Ordnung

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung (Exponent der Konzentration = 2) bzw. die integrierte Form lautet:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot c^2 \quad \rightarrow \quad \frac{c_0}{c_t} = k_2 \cdot c_0 \cdot t + 1$$

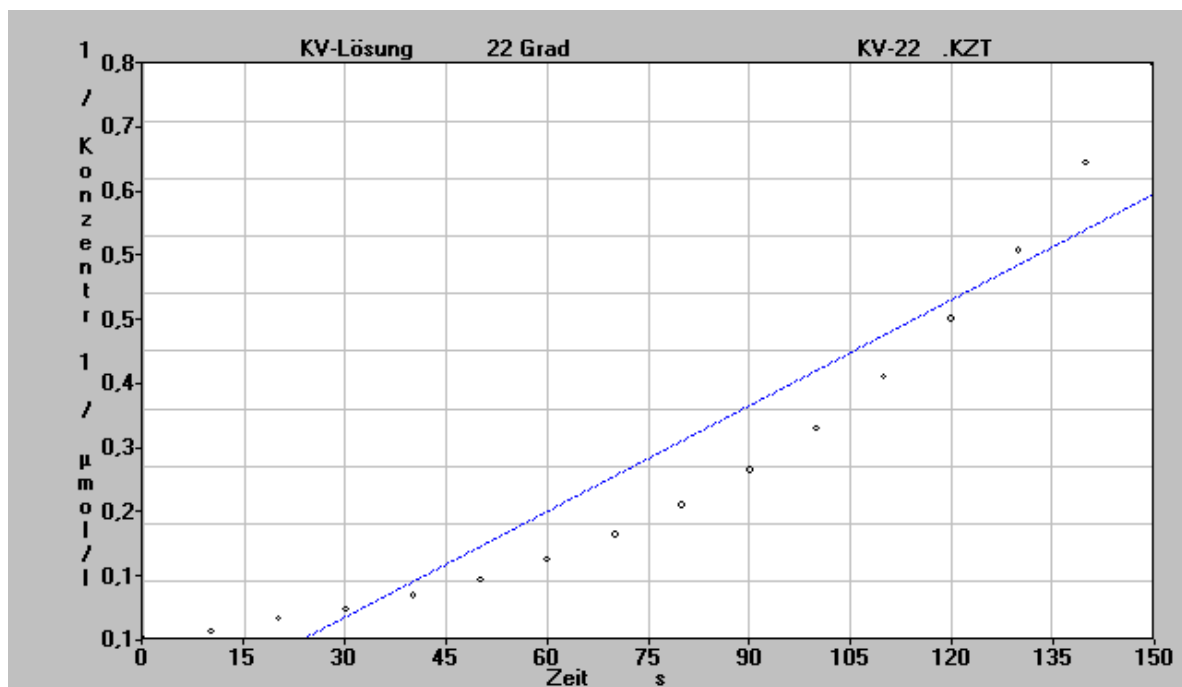
Formt man die integrierte Form um, so erhält man:

$$\frac{1}{c_t} = k_2 \cdot t + \frac{1}{c_0}$$

Der Graph 1/c (y-Achse) gegen t (x-Achse), müsste eine Gerade ergeben.

(Ausgangsdatereihe ist die Datenreihe mit der Konzentration – sie muss gewählt sein.)

- ▶ Hauptmenü: AK Analytik 11 Start Messung Favoriten Auswerten Hinzufügen Daten umrechnen
- ▶ Umrechnen mit einzugebender Funktion Kinetik: Kehrwert der y-Werte OK
- ▶ Neue Datenreihe In neuen Graphen einzeichnen Akzeptieren
- ▶ Zeichnen und Beschriften (evtl. Position ändern) und Fertig



Dass keine Reaktion zweiter Ordnung vorliegt, kann man bei Betrachtung des Graphen wohl ausschließen. Sie können den Korrelationskoeffizienten (0.942) notieren.

Beachten:



Entsorgung

Ausguss

Literatur

K. Hagenstein, Photometrische Analysen im Unterricht, Dr. Lange, Berlin, 1976  
F. Kappenberg, Computer im Chemieunterricht 1988, S. 175, Verlag Dr. Flad, Stuttgart.