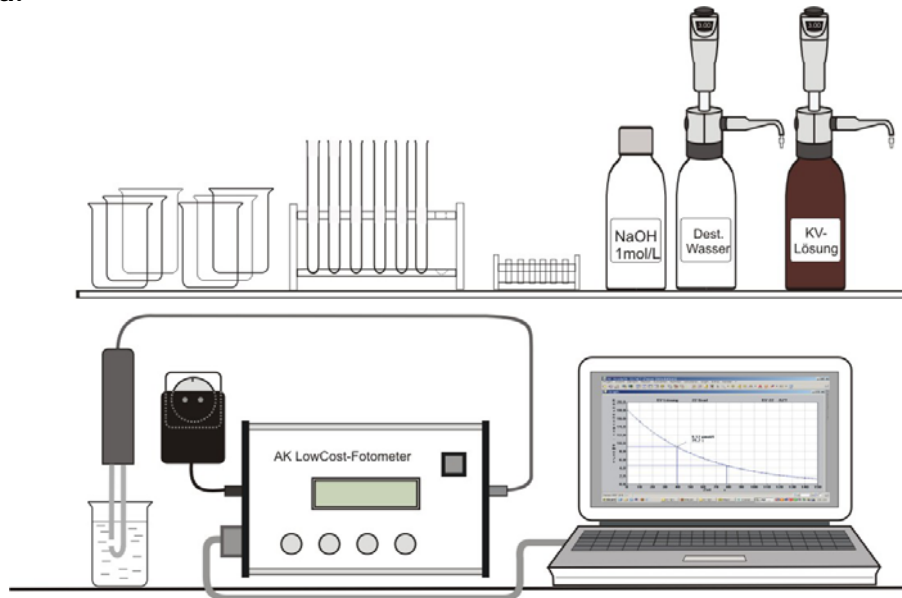


Prinzip: Eine Lösung von Kristallviolett reagiert mit Natronlauge unter Bildung einer farblosen Verbindung. Die Abnahme der Farbe wird fotometrisch erfasst und unter reaktionskinetischen Gesichtspunkten ausgewertet. Durch Umrechnung der Kalibrierkurve im Computer kann man auch mit sehr preiswerten Fotometern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

Versuchsaufbau:



Materialliste:

Geräte:

- | | |
|-----------------------|-----------------------------------|
| 1 Fotometer FM 04 | 6 Reagenzgläser / Ständer |
| 1 Computer u. Kabel | evtl. 6 Einmal-Rechteckküvetten |
| 2 Dispensetten, 10 ml | oder 6 Bechergläser, 50 mL |
| 1 Pipette, 5 ml | dann Stativ / Muffe / Greifklemme |

Chemikalien:

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

Vorbereitung des Versuches:

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

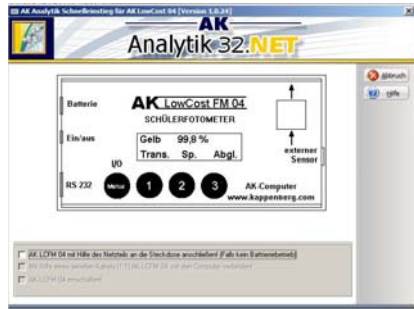
Computerprogramm: AK Analytik 32.NET (→ Schnellstarter → AK LowCost Fotometer FM04)

Die Screenshots zur Tabelle sind unten abgedruckt.

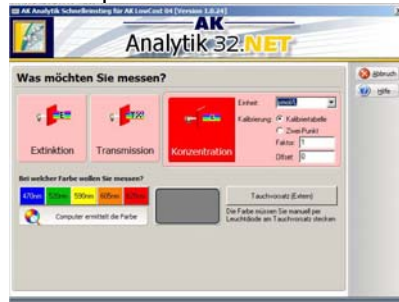
- Unter dem Bild des Fotometers alle Anweisungen durch Klick auf die Kästchen bestätigen und wählen:

Angezeigte Messgröße: Konzentration	Einheit $\mu\text{mol/L}$	• Kalibriertabelle
Farbwahl: Computer ermittelt die Farbe	Kalibriermodus: Schnell aber etwas ungenau	
Befolgen Sie die Anweisungen am Computer		dann noch: Nullabgleich bei der ermittelten Farbe
Für Grafik 0 - 20 $\mu\text{mol/L}$	Bei Zeitintervall: 5 s	Gesamtzeit: (für Grafik) 200 s
Messung über Zeit		zur Kalibriertabelle!!

1. Arbeiten Sie die Punkte nacheinander ab!



2. Wählen Sie Konzentration und die Einheit: " $\mu\text{mol/L}$ "



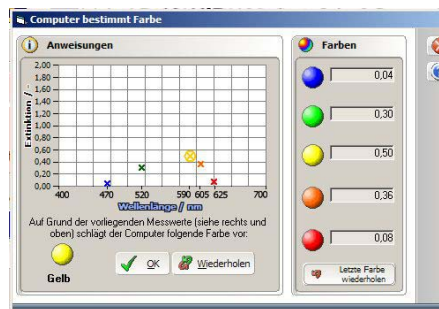
3. Schnell – aber etwas ungenau



4. Referenzküvette einstellen!



5. Das Fotometer bietet ein Mini-Spektrum: Gelb ist der Farbe mit der größten Extinktion:



6. a) **Hier evtl. auf Tauchvorsatz umschalten!**

b) **Nullabgleich durchführen**



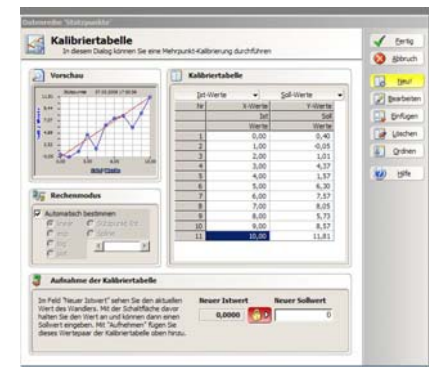
7. Wählen Sie **Messung über Zeit**
Geben Sie als Grenzen: **20 $\mu\text{mol/L}$ und 200 s** an!



8. Gehen Sie zur Kalibriertabelle:



9. Nach einer Weile erscheint die Kalibriertabelle.



- 2. Kalibrierung des Systems "Fotometer-Computer"** (ist im Programm AK Analytik 32.NET 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 der Wert konstant ist, und mit Mausclick (auf den **'Schloss-Button'** unten rechts) übernehmen
 - dann daneben per Hand die entsprechende Konzentration eingegeben und **'Aufnehmen'** klicken.
 - ebenso alle anderen Lösungen vermessen
 - schließlich die Kalibrierung beenden mit **"Fertig"** und **"OK"** und **"Zur Messung"** evtl. durch Testmessungen (Küvetten mit anderen Konzentrationen - Messwerte stehen oben rechts im Fenster) überprüfen.

3. Die Messung der eigentlichen Reaktion.

Im 50 mL Becherglas	Im Reagenzglas	Im Fotometer (Küvette)
(bei 100 mL-Becherglas Volumen x 2) - 40 mL Kristallviolett vorlegen - 8 mL Natronlauge dazugeben - mit Tauchvorsatz kurz umrühren - Aufzeichnung starten Innerhalb von 5 s: - Tauchvorsatz befestigen	- 15 mL Kristallviolett vorlegen - 3 mL Natronlauge dazugeben - kurz schütteln - Aufzeichnung starten Innerhalb von 5 s: - Tauchvorsatz ins Reagenzglas	Erst in einem Reagenzglas: - 15 mL Kristallviolett vorlegen - 3 mL Natronlauge dazugeben - kurz schütteln - Aufzeichnung starten - in Küvette umfüllen und Küvette ins Fotometer stellen (5 s)

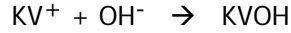
- Nach etwa 200 Sekunden den Versuch mit Klick auf **„Messung Beenden“** oder mit der Taste **[Esc]** beenden.

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

Auswertung des Versuchs:

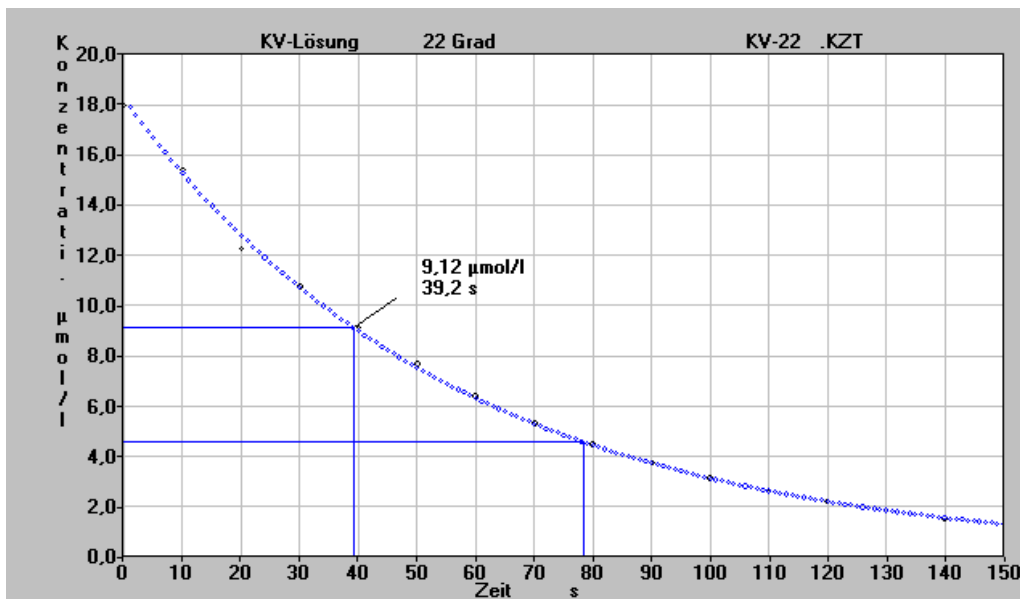
Bestimmung der Reaktionsordnung über die Halbwertszeit

Die blaue Kristallviolett-Lösung wird durch Zugabe von 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 KV⁺.

Im Hauptmenü: ⇒ Auswerten ⇒ „Automatik für Kinetik“ Bestätigen mit <input checked="" type="checkbox"/> OK		
Der Rechner gibt die Summe der Fehlerquadrate an. Der kleinste Wert ist hier bei 1. Ordnung		
Einzeichnen der Funktion: <input checked="" type="checkbox"/> Zeichnen	Eintragen der Halbwertszeit: <input checked="" type="checkbox"/> Beschriften	Ende: <input checked="" type="checkbox"/> Fertig
Als neue Datenreihe anlegen	Ja, in den selben Graphen einzeichnen	<input checked="" type="checkbox"/> OK



Test auf „erste Ordnung“: Man setzt die Halbwertszeit ($t=39$ s) als neuen Startpunkt, dann muss beim doppelten Wert ($t=78$ s) die Hälfte der Hälfte reagiert haben, d.h. der Punkt für $c/4$ muss auf dem Graphen liegen.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (bei Reaktionen erster Ordnung):

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung bzw. die integrierte Form lautet:

$$v = - \frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c^1 \qquad c_t = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Setzt man für c_t den Wert $c_0/2$ ein, so erhält man

$$\frac{c_0}{2} = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t_{1/2}}$$

durch Umformen und Logarithmieren:

$$\ln(2) = t_{1/2} \cdot k_1 \quad \Rightarrow \quad k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Geschwindigkeitskonstante aus der Halbwertszeit: $k_1 = \ln(2) / t_{1/2} = 0.6931/39.19 = 0,0177 \text{ s}^{-1}$

Weitere Vorschläge: Auswertung nach Reaktion 1. Ordnung

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung lautet:

$$v = - \frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c^1$$

Der Graph dc/dt (y-Achse) gegen c (x-Achse) müsste eine Gerade geben

AK Analytik 32 stellt eine Rechenoperation bereit, mit der die Darstellung dieser Funktion möglich wird. Da die Konzentration c sowohl in dem Ausdruck „ dc “ als auch im dem Ausdruck „ c “ vorkommt, wird die Auswertung auf diese Weise sehr unruhig. Es hilft etwas, wenn man die y-Werte vorher glättet!
! Dieses ist aber hier nicht ganz so notwendig.

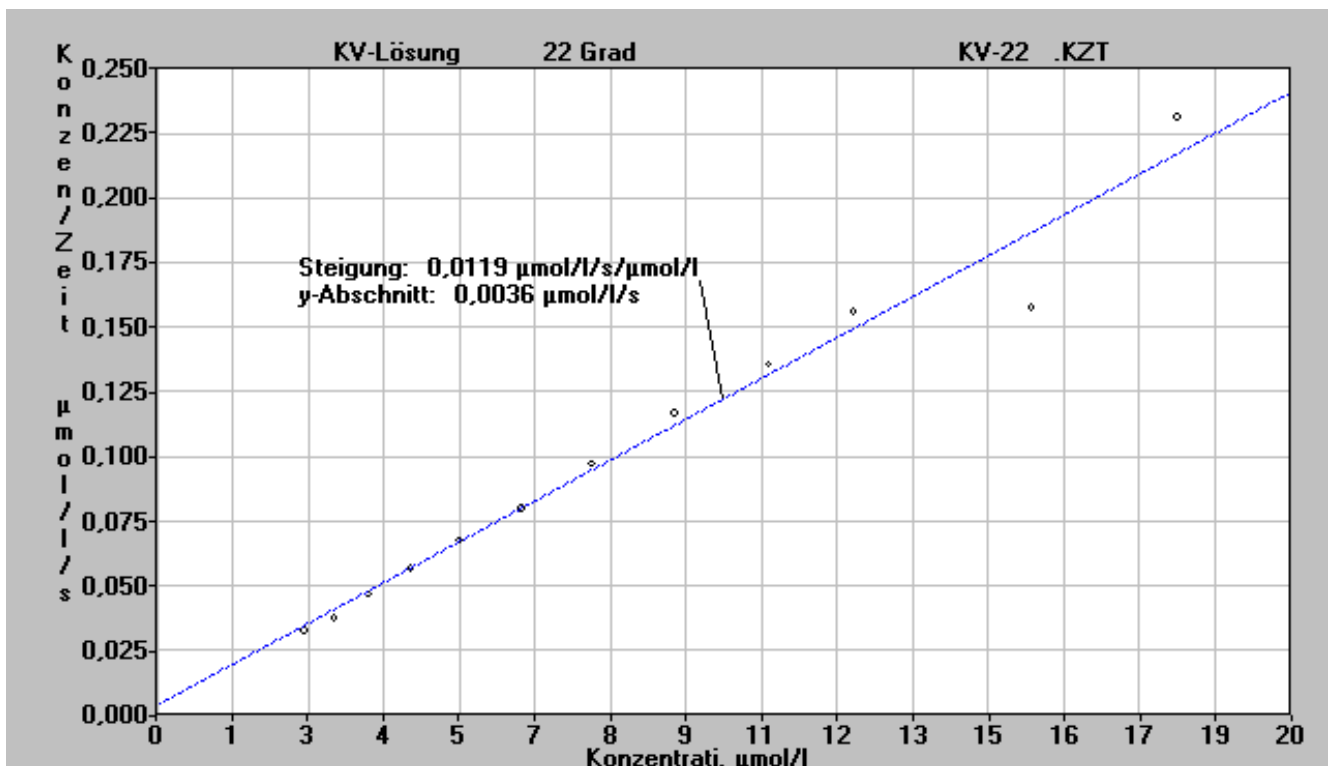
⇒Rechnen	⇒ Glätten der Werte	⇒ Y-Werte	⇒ OK
	⇒2		
⇒ OK	⇒ OK		

Zur eigentlichen Auswertung wählt man eine eigens für reaktionskinetische Auswertungen eingebaute Funktion

⇒Rechnen	⇒Steigung als y-Werte, y-Werte als x-Werte	⇒Differentialquotient
⇒OK	⇒OK	⇒OK

Die nun erhaltenen Wertepaare könnten schon ausgewertet werden, da aber die Steigung der Geraden negativ ist, werden die y-Werte noch mit -1 multipliziert, um einen Graphen ähnlich Arbeitsblatt ARK Seite 1 zu erhalten.

⇒Rechnen	⇒Umrechnen mit einzugebender Funktion	Termeingabe: $Y(l) = \underline{-YA}$
⇒OK		



Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung: $k_1 = m = 0.012 \text{ s}^{-1}$!

Einheit der Steigung: $\frac{v}{c} = \frac{\frac{\mu\text{mol}}{l \cdot s}}{\frac{\mu\text{mol}}{l}} = \text{s}^{-1}$

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 (siehe nächste Seite).

Weitere Vorschläge:

Weitere Auswertung nach Reaktion 1. Ordnung

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung lautet:

$$v = - \frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c^1$$

Durch Integration der Geschwindigkeitsgleichung erhält man

$$c_t = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Das bedeutet: Bei Reaktionen erster Ordnung nimmt die Konzentration des Edukts exponentiell mit der Zeit ab. Logarithmiert man die Gleichung (6), so erhält man:

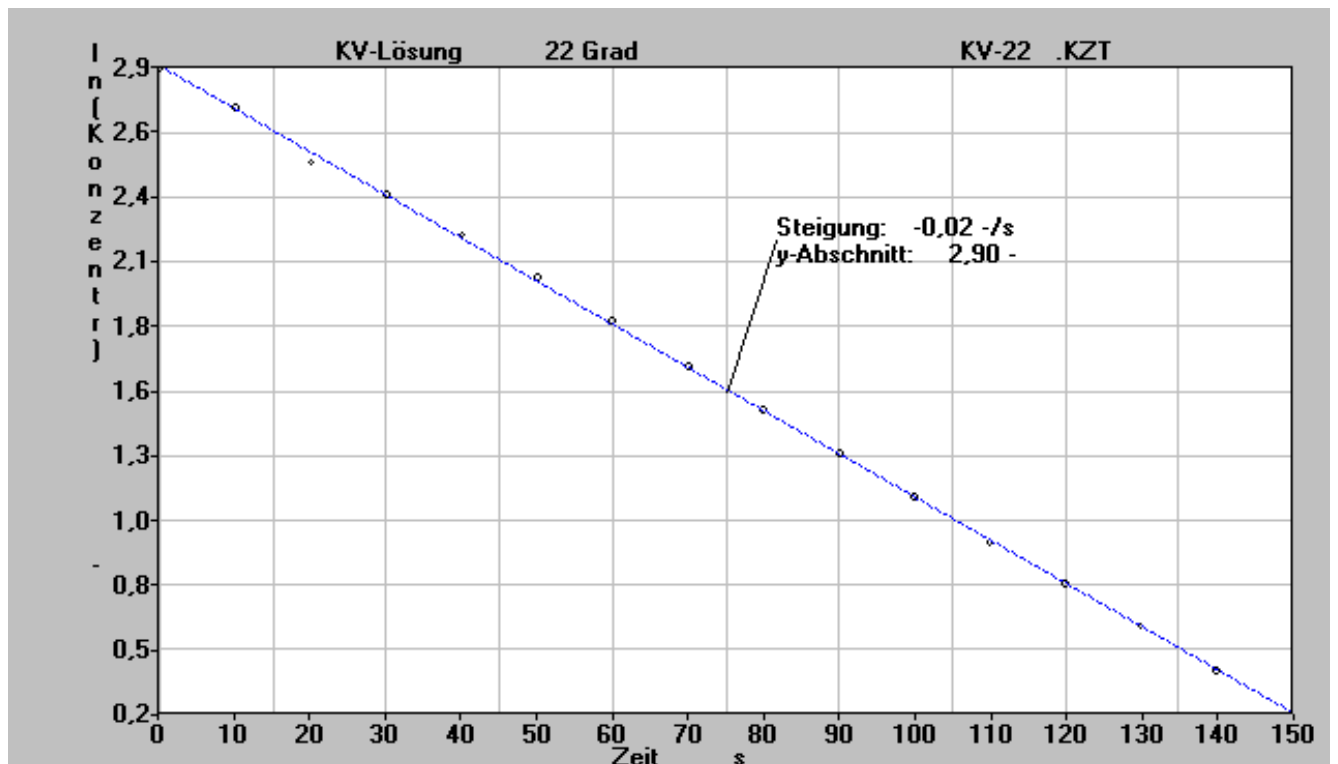
$$\ln c_t = \ln c_0 - k_1 \cdot t$$

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

Mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden lässt sich die Steigung dieser Geraden ermitteln.

Umrechnung aufrufen

Markieren Sie die Datenreihe mit der Konzentration				
Im HM	•Rechnen	• Logarithmieren (ln) der Werte	••y-Werte	•OK
Wählen Sie im nachfolgenden Fenster		•Neue Datenreihe	• Neuer Graph	•OK
Im HM	•Auswerten	• Ausgleichsgerade	• Zeichnen	Beschriften
				• OK



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 lautet:

$$v = - \frac{dc}{dt} = k_2 \cdot c^2$$

Durch Integration der Gleichung erhält man

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

Formt man die Gleichung 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 bei einer Reaktion zweiter Ordnung eine Gerade ergeben.

Mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden lässt sich die Steigung dieser Geraden ermitteln.

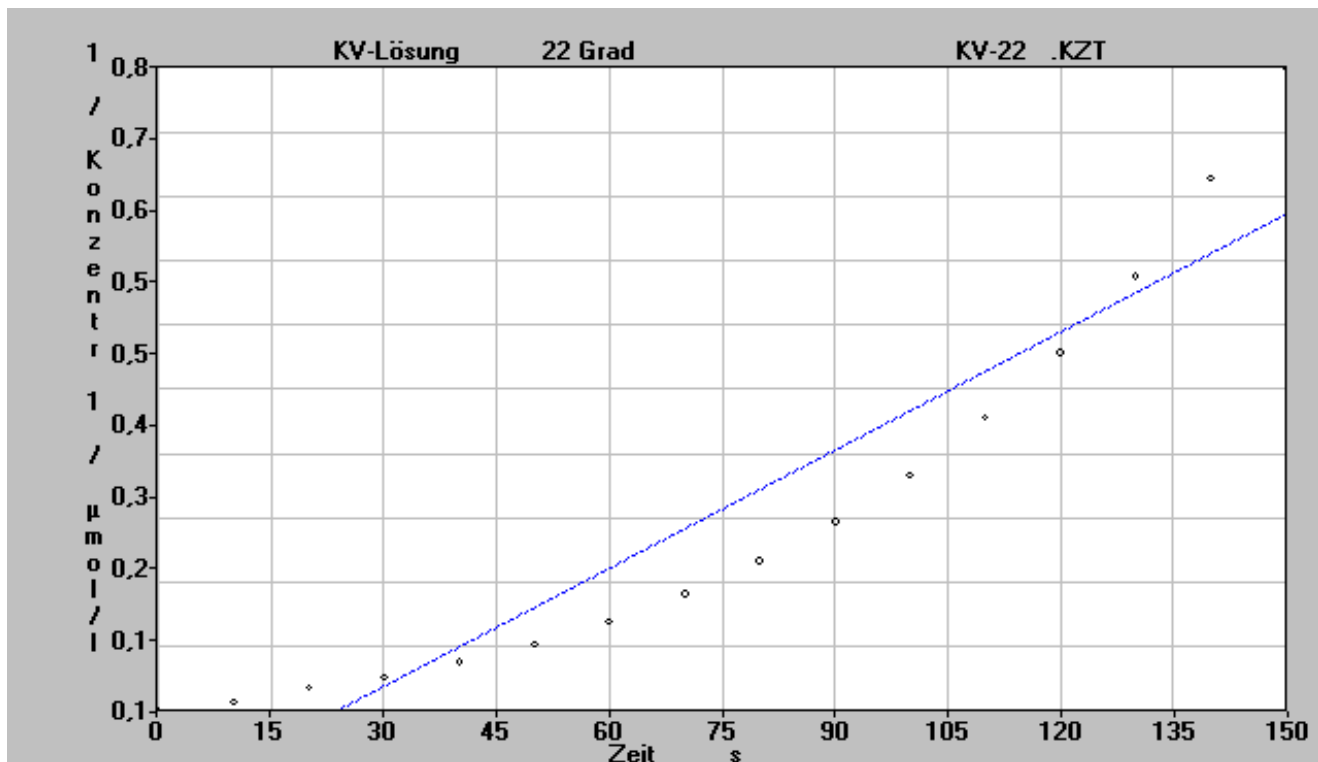
Umrechnung aufrufen

Markieren Sie die Datenreihe mit der Konzentration

Im HM •Rechnen • Bildung der Kehrwerte ••y-Werte •OK

Vählen Sie im nachfolgenden Fenster •Neue Datenreihe •Neuer Graph •OK

Im HM •Auswerten • Ausgleichsgerade • Zeichnen • Beschriften • OK



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

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