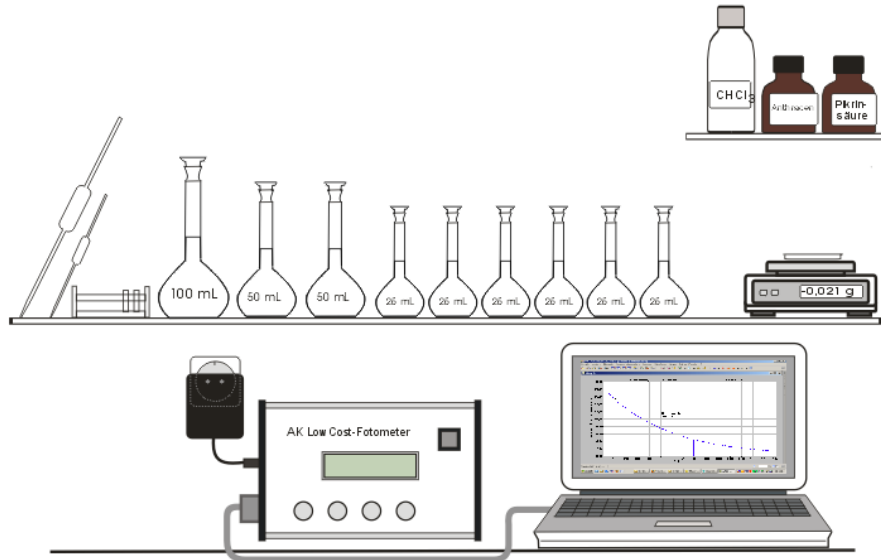


Prinzip: Anthracen bildet mit Pikrinsäure einen intensiv gefärbten Charge-Transfer-Komplex. Die Komplexbildungskonstante wird über die vorherige Bestimmung des Extinktionskoeffizienten für den Komplex auf fotometrischem Wege ermittelt.

Versuchsaufbau:



Materialliste:

Geräte:

- | | |
|------------------------------|---------------------|
| 1 Fotometer FM 04 | 2 Messkolben, 50 mL |
| 1 Netzteil dazu | 6 Messkolben, 25 mL |
| 1 Computer | Filterpapier |
| 1 serielles Verbindungskabel | 1 Pipette, 10 mL |
| 2 Küvetten | 1 Pipette, 20 mL |
| 1 Waage (mind.:200g/0.01g) | 1 Pipettierhilfe |
| 1 Spatel | 1 Uhrglas |

Chemikalien:

- Anthracen
Pikrinsäure
Chloroform



Vorbereitung des Versuches:



- Herstellen der Lösungen
 - 445 mg Anthracen abwiegen, in einen 50 mL Messkolben überführen und bis zur Marke mit Chloroform auffüllen. Die Lösung enthält 0,05 mol/L Anthracen.
 - Pikrinsäure zunächst zwischen Filterpapier trocknen, 574 mg Pikrinsäure abwiegen, in einen 50 mL Messkolben überführen und ebenfalls bis zur Marke mit Chloroform auffüllen. Die Lösung enthält 0,05 mol/L Pikrinsäure.
 - Jeweils 40 mL der Lösungen (1) und (2) in einen 100 mL Messkolben pipettieren und mit Chloroform bis zur Marke auffüllen.
 - Jeweils 2,5, 5, 10, 15, 20 und 25 mL der Lösung (3) in 25 mL Messkolben pipettieren und bis zur Marke mit Chloroform auffüllen.
- Das Fotometer wird nach Anleitung aufgebaut, an den Computer angeschlossen und angestellt.

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

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

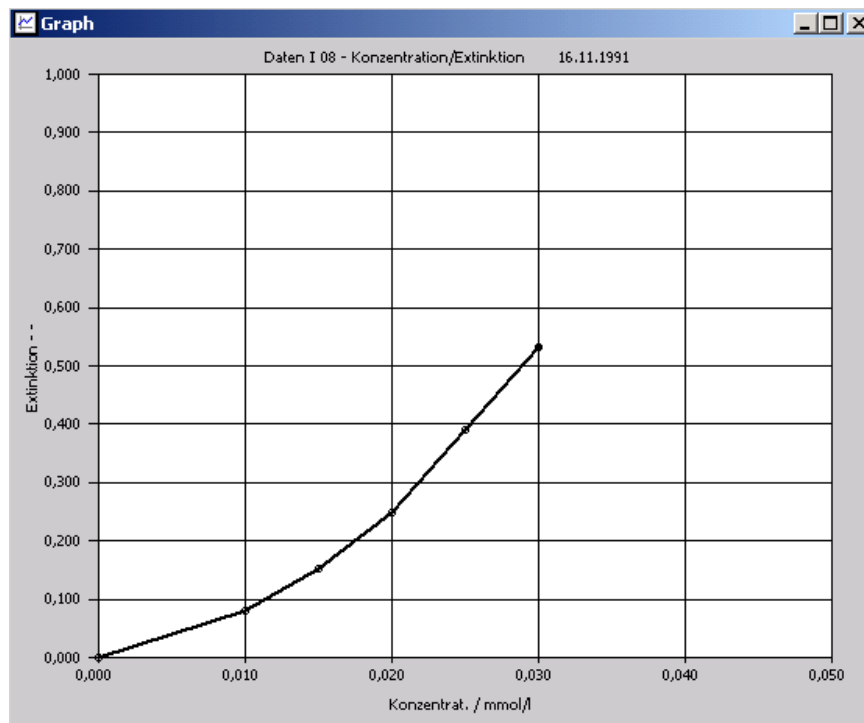
Angezeigte Messgröße:	Extinktion	Einheit	-
Farbe	Grün	Dann noch:	Nullabgleich
Für Grafik	0 - 2	Bei Konz.intervall:	0,005 mol/L
Messung auf Tastendruck		Gesamtkonz:(für Grafik)	0,05 mol/L
		Direkt zur Messung	

Durchführung des Versuches:

- Eine Küvette Chloroform in den Lichtschacht stellen und zur Messwertübernahme mit der Maus auf den Button  klicken oder besser auf die drücken.
- Nacheinander die Küvetten mit aufsteigender Konzentration in das Fotometer stellen und ebenfalls den Messwert übernehmen.
- Beenden mit Klick auf  oder mit der Taste **Esc**.

Achtung: Vor dem Speichern unten auf die Achsenbeschriftung klicken und die Einheit von mol/L in mol/L ändern

Auswertung des Versuches:



Wie man deutlich sieht, ist bei dieser Verdünnungsreihe das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht erfüllt. Der Stoff verhält sich nicht wie ein "normaler" Farbstoff beim Verdünnen, sondern es gilt zusätzlich das Massenwirkungsgesetz.

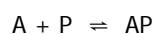
Bestimmung der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes:

Hier zunächst einige wichtige Voraussetzungen:

1. Die Farbintensität von Pikrinsäure (P) bzw. Anthracen (A) ist bei der verwendeten Wellenlänge so schwach, dass sie vernachlässigt werden kann. Die Schichtdicke beträgt 1cm. Die Extinktion ist demnach nur noch von der (allerdings unbekannt) Konzentration des Anthracen-Pikrinsäure-Komplexes (AP) abhängig.

$$E = \epsilon_{AP} \cdot c(AP)$$

Im Gleichgewicht der Reaktion



gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{c(AP)}{c(A) \cdot c(P)}$$

2. Die Anfangskonzentration (Konzentration an Anthracen und Pikrinsäure vor dem Zusammenschütten) sind bekannt und gleich groß. Da alle Stoffe im gleichen Volumen vorliegen, gilt:

$$c_A(A) = c_A(P) \quad \text{und} \quad c(A) = c_A(A) - c(AP)$$

eingesetzt in das MWG

$$K = \frac{c_A(AP)}{(c(A) - c(AP)) \cdot (c(A) - c(AP))}$$

mit der entsprechenden Gleichung für die Extinktion:

$$K = \frac{E/\varepsilon_{AP}}{(c_A(A) - E/\varepsilon_{AP})^2}$$

umgeformt:

$$(c_A(A) - \frac{E}{\varepsilon_{AP}})^2 = \frac{E \cdot \varepsilon_{AP}}{K}$$

entsprechend

$$c_A(A) - \frac{E}{\varepsilon_{AP}} = \sqrt{\frac{E}{\varepsilon_{AP} \cdot K}}$$

bzw.

$$c_A(A) = \frac{E}{\varepsilon_{AP}} + \sqrt{\frac{E}{\varepsilon_{AP} \cdot K}}$$

schließlich:

$$\frac{c_A(A)}{E} = \frac{1}{\varepsilon_{AP}} + \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_{AP} \cdot K}} \cdot \sqrt{\frac{1}{E}}$$

setzt man nun

$$a = \frac{c_A(A)}{E} \quad \text{und} \quad m = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_{AP} \cdot K}} \quad \text{und} \quad x = \sqrt{\frac{1}{E}}$$

so erhält man eine Gleichung in der Form

$$a = m \cdot x + \frac{1}{\varepsilon_{AP}}$$

Trägt man nun a gegen x auf, so erhält man eine Gerade. Aus dem y- Achsenabschnitt lässt sich der Extinktionskoeffizient

$$\varepsilon_{AP} = \frac{1}{a}$$

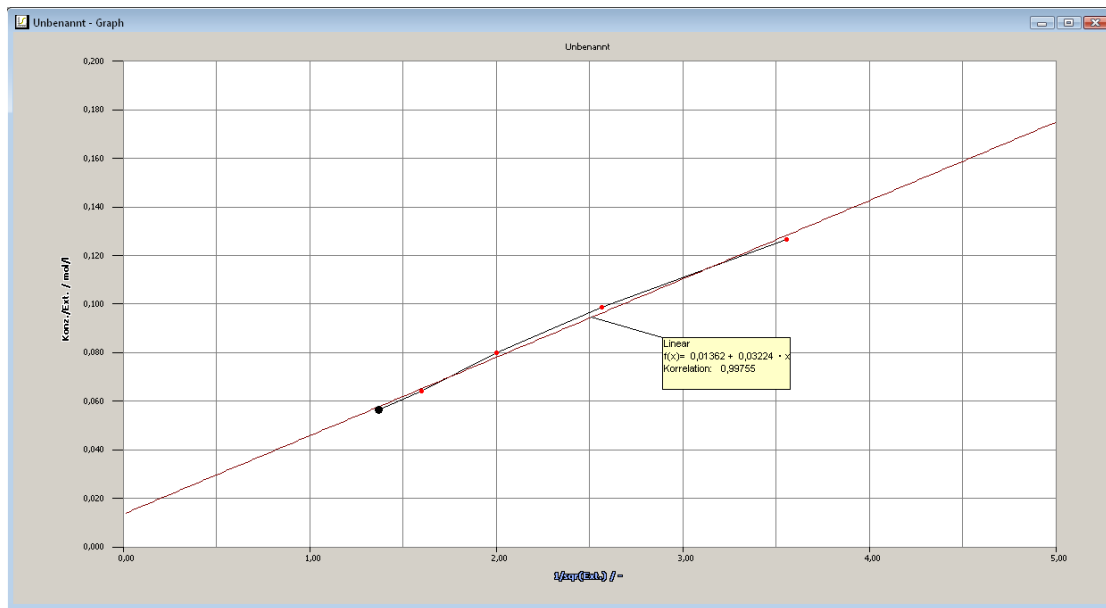
und aus der Steigung die Konstante des Massenwirkungsgesetzes berechnen.

$$K = \frac{1}{m^2 \cdot \varepsilon_{AP}}$$

Vorgehensweise:

In der Wertetabelle liegen $c_A(A)$ (x-Werte) und E (y-Werte) vor

Umrechnung aufrufen mit oder im Hauptmenü: ⇒ Rechnen ⇒ „Umrechnen mit einzugebender Funktion“				
Bei: <u>Eigene Funktion</u> den <u>Term eingeben</u> $Y = XA/YA$ $X = 1/SQR(XA)$				
<input checked="" type="checkbox"/> OK	Was wollen Sie mit der soeben erzeugten Datenreihe tun? <u>Weitere Formatierungen</u>			Skalierung
y-Achse	Obergrenze: 0,2	Messgröße: Konz./Ext.	Einheit: mol/L	Untergrenze: 0,0
x-Achse	Obergrenze: 5	Messgröße: 1/SQR(Ext.)	Einheit: -	Untergrenze: 0,0
<input checked="" type="checkbox"/> OK	Als neue Datenreihe anlegen Ja in einen neuen Graphen einzeichnen			<input checked="" type="checkbox"/> OK



Berechnung von e (siehe oben)

Berechnung:	Im HM: ⇒Extras ⇒wiss. Taschenrechner
Termeingabe: 1/1,0136	⇒Eingabetaste drücken oder auf „=“ klicken

Als Ergebnis liefert der Rechner: 73,53

Berechnung von K (siehe oben)

Berechnung:	Im HM: ⇒Extras ⇒wiss. Taschenrechner
Termeingabe: 1/(0,0322^2*73,53)	⇒Eingabetaste drücken oder auf „=“ klicken

Als Ergebnis liefert der Rechner: 13,12

TIP

- Man muss sehr sorgfältig arbeiten, da der Extinktionskoeffizient durch Extrapolation bestimmt wird und mit diesem Wert weiter gerechnet wird.
- Die Küvetten müssen verschlossen werden, da sonst das Chloroform verdunstet und das Anthracenpikrat auskristallisiert.

Entsorgung:

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