A 34 Lambert Beer‘sches Gesetz - Zerfall des Manganoxalations

Aufgabe:

1. Bestimmen Sie die Wellenlänge maximaler Absorbanz λ_{max} eines in Wasser gelösten $Cu(NH_3)_4^{2+}$-Komplexes im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 800 nm. Messen Sie dann mit Hilfe einer Konzentrationsreihe den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε bei λ_{max}.
2. Verfolgen Sie die Absorbanz *A(t)* beim Zerfall des Manganoxalat-Komplexes und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante *k* in s^{-1}.

Grundlagen:

Lambert-Beer‘sches Gesetz:

Strahlt monochromatisches Licht mit einer bestimmten Intensität I_0 durch eine absorbierende Lösung, so ist der differentielle Intensitätsverlust *dI* auf der Strecke *dx* der jeweiligen Intensität *I* proportional. Mit *k* als Proportionalitätsfaktor kann man schreiben

$$dI = - k\, I\, dx \qquad (1)$$

Integration zwischen den Grenzen $x = 0$ und $x = d$ ergibt

$$I = I_o\, exp(-k\, d) \qquad (2)$$

I: Lichtintensität am Ort *d* (Einheit?)
I_o*:* Lichtintensität am Ort $x = 0$
d: Länge der durchstrahlten Schicht

Nach Beer ist für verdünnte Lösungen der Proportionalitätsfaktor *k* seinerseits proportional zur Konzentration *c* des gelösten absorbierenden Stoffes.

$$k = \alpha \cdot c \qquad (3)$$

α *:* molarer Extinktionskoeffizient

Aus (2) und (3) folgt

$$\boldsymbol{\ln(I/I_0) = - \alpha\, c\, d} \qquad (5)$$

Die in diesem Versuch zu messende Absorbanz *A* ist folgendermaßen definiert:

$$A = \log(I_0/I) \qquad (6)$$

Da

$$\log(I_0/I) = 0{,}43\, \ln(I_0/I) \qquad (7)$$

folgt mit (5)

$$A = 0{,}43\, \alpha\, c\, d \qquad (8)$$

Und schließlich mit

$$\varepsilon = 0{,}43\ \alpha \qquad (9)$$

ε: molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

$$\boldsymbol{A = \log(I_0/I) = \varepsilon\, c\, d} \qquad (10)$$

Die Absorbanz wird oft mit der Absorption verwechselt, die allerdings durch 1 - T definiert ist. Dabei steht T für die Transmission und es gilt:

$$T = I/I_0 \qquad (11)$$

Auch Absorbanz und Extinktion sind nicht identisch. Bei der Extinktion wird die Gesamtlichtschwächung, die durch Absorption, Streuung und Reflexion verursacht wird, berücksichtigt. Bei der Absorbanz hingegen ist nur die durch Absorption bedingte Lichtschwächung gemeint.

Zerfall des Manganoxalat-Ions:

Der Zerfall des Manganoxalat-Ions, der nach der Gleichung

$$Mn(C_2O_4)_3^{3-} \rightarrow \quad Mn^{2+} \quad + \quad 5/2\,(C_2O_4)^{2-} + CO_2$$

abläuft, folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Es gilt

$$\frac{dc}{dt} \quad = \quad -k\,c \tag{12}$$

Die Integration in den Grenzen $t_0 = 0$ und t liefert

$$c = c_o\,exp(-kt) \tag{13}$$

- *k:* Geschwindigkeitskonstante
- *c*: Konzentration an $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$ zum Zeitpunkt *t*
- c_o: Ausgangskonzentration des Komplexes (*t = 0*)

Die zeitliche Änderung der Konzentration *c* kann durch die zeitliche Änderung der Absorbanz *A(t)* verfolgt werden. Mit der Beziehung

$$A(t) \;=\; \varepsilon\,c\,d \tag{10}$$

und aus Gleichung (13) folgt

$$c / c_o = A(t) / A_o = \; exp\,(-\,k\,t) \tag{14}$$

und daraus

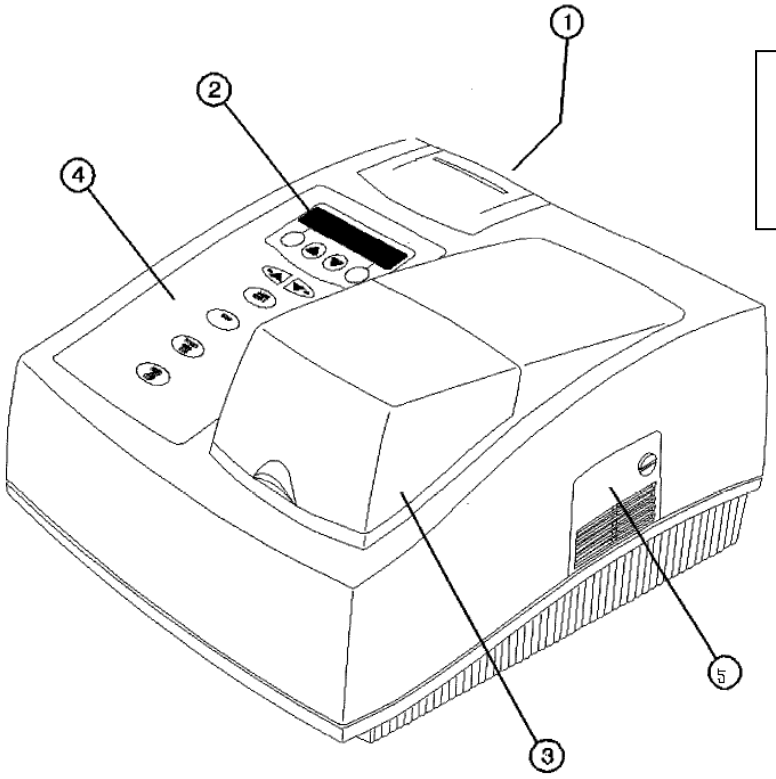
$$ln\,(A(t) / A_o) \;=\; -\,k\,t \tag{15}$$

Durchführung:

Die Messungen werden mit dem Spektralphotometer „GENESYS 20“ durchgeführt.

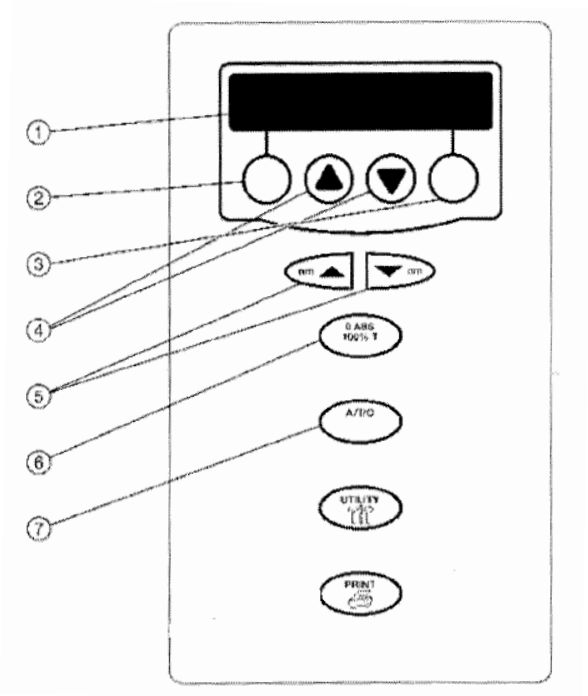
Das Gerät muss vor Beginn des Versuches mindestens 20 min warmlaufen.

Bei allen Messungen soll die Absorbanz bestimmt werden.



1) Ein/Ausschalter
2) LCD Display
3) Versuchsprobentürchen
4) Tastatur
5) Lampe

Spektralphotometer



1) Display
2) 1. Taste: Funktion abhängig vom Bildschirm, normalerweise exit oder clear
3) 2. Taste: normalerweise enter, accept oder continue
4) Auf- und Abtaste
5) Einstellung der Wellenlänge
6) 0 ABS/100%T
7) A/T/C: Wahl zwischen Messung der Absorbanz, Transmission und Konzentration

Tastatur

Vor der Messung müssen die Küvetten gereinigt werden. Plastikküvetten nur mit destilliertem Wasser, niemals mit Aceton oder Ethanol ausspülen.

Zu Aufgabe 1:

Pipettieren Sie 1/2, 1, 2, 4, 6 und 8 ml einer 0,03 m $CuSO_4$-Stammlösung in je einen 25 ml Messkolben. In jeden Messkolben 5 ml NH_4OH-Lösung zugeben und mit destilliertem Wasser auffüllen. Die NH_4OH-Lösung ist so konzentriert, dass die Cu^{2+}-Ionen quantitativ den gewünschten Komplex bilden.

Bestimmung von λ_{max}:

Um das Spektrum des Cu-Komplexes vom Einfluss der Küvette, des Lösungsmittels und des Spektrometers bereinigen zu können, muss zuerst ein Untergrundspektrum aufgenommen werden. Dazu wird eine Küvette mit destilliertem Wasser gefüllt und in den Küvettenhalter im Spektrometer eingesetzt. Dann stellt man die Absorbanz bei einer Wellenlänge von 656 nm mit Hilfe der Taste „0 ABS“ auf 0. Man beginnt dann bei 400 nm in 20-nm-Schritten die Absorbanzen zu messen. Hat man alle Werte bis 800 nm aufgenommen, so gibt man die Lösung mit der höchsten Konzentration an $Cu(NH_3)_4^{2+}$-Komplex in die gleiche Küvette und stellt sie in das Messgerät. Die Wellenlänge wird wieder zwischen 400 nm und 800 nm in 20-nm-Schritten variiert und die Absorbanz direkt am Gerät abgelesen. Um das Spektrum des Cu-Komplexes zu erhalten, muss der Untergrund abgezogen werden. Zwischen den beiden Wellenlängen mit den höchsten Absorbanzen liegt das Maximum. Um λ_{max} genauer zu bestimmen, soll in diesem Bereich nochmal in 2-nm-Schritten gemessen werden. Vergessen Sie nicht, für diese Wellenlängen auch wieder die Untergrundabsorbanz zu messen.

Messung der Absorbanzen der Konzentrationsreihe bei λ_{max}:

Stellen Sie das Photometer auf die ermittelte Wellenlänge λ_{max} ein und messen Sie bei dieser Wellenlänge die Absorbanz A der verschieden konzentrierten Lösungen.

Zu Aufgabe 2:

Vor Beginn der Messung muss das Photometer bei 405 nm mit einer Küvette mit destilliertem Wasser in der Küvettenhalterung auf 0 Absorbanz eingestellt werden.

Zur Herstellung der Manganoxalatlösung werden folgende Flüssigkeiten gemischt:

17,5 ml	0,25 m Oxalsäure
2,5 ml	0,2 m $MnSO_4$-Lösung
5 ml	0,02 m $KMnO_4$-Lösung

Geben Sie die Manganoxalatlösung in eine Küvette und diese in das Photometer. Lesen Sie dann 15 Minuten lang alle 30 s die Absorbanz *A(t)* ab. Die Messung ist mit jeweils frischer Lösung zweimal durchzuführen.

Auswertung:

Zu Aufgabe 1:

1. Tragen Sie nach Abzug des Untergrundes die Absorbanz der Lösung mit der höchsten Konzentration des Cu-Komplexes gegen die Wellenlänge auf und kennzeichnen Sie λ_{max}.
2. Tragen Sie die bei λ_{max} gemessene Absorbanz *A* gegen die Konzentration *c* des $Cu(NH_3)_4^{2+}$-Komplexes auf und bestimmen Sie aus der Steigung der Geraden den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε in cm^2mol^{-1}. Schichtdicke d = 1 cm.
3. Schätzen Sie den Fehler in der Konzentration c (Größtfehlerabschätzung) ab. Der Fehler des Gerätes liegt für Absorbanzen von 0 bis 0,3 bei 0,003 und für höhere Absorbanzen bei 1% des Messwertes. Bestimmen sie graphisch den Fehler des ermittelten Extinktionskoeffizienten ε.

Zu Aufgabe 2:

1. Tragen Sie in einem Diagramm $ln\ (A(t)/A_o)$ als Funktion der Zeit t auf und ermitteln Sie aus der Steigung der Geraden die Geschwindigkeitskonstante *k* in s^{-1} für den Zerfall des Manganoxalat-Komplexes.
2. Bestimmen sie graphisch den Fehler von k und führen Sie eine Fehlerdiskussion durch.

Zu Aufgabe 1 und 2:

Vergleichen Sie die erhaltenen Ergebnisse mit Literaturdaten.

Was man wissen sollte:

Absorbanz, Extinktion, Absorption und Transmission, Lambert-Beer‘sches Gesetz, Voraussetzungen für die Gültigkeit des Lambert-Beer‘schen Gesetzes; Geschwindigkeitsgesetze für Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung, Halbwertszeiten, Reaktionsordnung und Molekularität einer Reaktion.

Zusatzfrage:

Welche möglichen Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülen (Anregung von Freiheitsgraden) gibt es?