

## Bestimmung der kinetischen Eigenschaften der Entfärbung von Kristallviolett

**Yvonne Moritz**, Studiengang Chemie, 3. Semester  
E-Mail: yvonne.moritz@student.tugraz.at

**Eva Ifju**, Studiengang Chemie, 3. Semester  
E-Mail: eva.ifju@student.tugraz.at

### Abstract:

Die Absorption einer Lösung von Kristallviolett mit einer unterschiedlichen Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen und  $\text{NO}_3^-$  Ionen bei verschiedenen Temperaturen wird photometrisch bestimmt. Bei den gewählten Bedingungen verläuft die Reaktion bezüglich Kristallviolett nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Nach Bestimmung der jeweiligen Pseudokonstante jeder Messung wurde die Teilreaktionsordnung von  $\text{OH}^-$  auf 0,960 ermittelt.

Die Aktivierungsenergie wurde mittels Arrhenius-Auftragung auf 43,1 kJ/mol bestimmt.

Die Berechnung des Häufigkeitsfaktors  $C^*$  ergab  $3,45 \cdot 10^6 \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$

Graz, 18. Oktober 2014

Yvonne Moritz

Eva Ifju

## Einführung:

### Aufgabe:

Ziel war es, bei der Reaktion der Entfärbung von Kristallviolett, verschiedene kinetische Parameter zu bestimmen. Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an  $\text{OH}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  wurden hergestellt. Außerdem wurden 2 Messungen bei einer anderen Temperatur vorgenommen. Experimentell wurde mittels Photometer die Absorption jeder Lösung über eine Zeitspanne von circa 10 Minuten bestimmt und daraus rechnerisch sowie graphisch folgende Größen bestimmt:

- a) Faktor  $\gamma$  und molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda$
- b) Reaktionsordnung von Kristallviolett
- c) Ionenstärke jeder Lösung
- d) Pseudo-Reaktionskonstante jeder Messung
- e) Teilreaktionsordnung von  $\text{OH}^-$
- f) Geschwindigkeitskonstante  $k$
- g)  $k_0$
- h) Temperaturabhängigkeit von  $k$
- i) Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor  $C^*$

### Benötigte Formeln:

ad a) Verwendung des Absorptionsgesetz von Lambert, Beer und Bouguer

$$c = \frac{1}{\epsilon_\lambda * d} * \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \gamma * \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

c: Konzentration [mol/l]

$\epsilon_\lambda$ : molarer Extinktionskoeffizient [l/(mol\*cm)]

d: Schichtdicke Küvette [cm]

$I_0$ : Intensität des einfallenden Lichtstrahls [ $\text{W} * \text{m}^{-2}$ ]

I: Intensität des transmittierten Lichts [ $\text{W} * \text{m}^{-2}$ ]     $\gamma$ : Proportionalitätsfaktor [mol/l]

Für  $I_0$  wurde in diesem Versuch die Absorption von dest. Wasser gemessen.

ad b) graphische Auftragung von Konzentration gegen Zeit

ad c)

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i * z_i^2$$

$c_i$ : Stoffmengenkonz. d. Ionensorte i [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]

$z_i$ : Ladungszahl d. Ionensorte i

$$\frac{\sqrt{I}}{1 + B * r * \sqrt{I}}$$

r: Reaktionsabstand d. geladenen Teilchen in Lösung (hier  $7 * 10^{-10} \text{ m}$ )

$$B = \sqrt{\frac{2 * N_A * e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}}$$

$N_A$ : Avogadro Konstante     $e_0$ : Elementarladung     $\epsilon_0$ : abs. Dielektrizitätskonst. d. Vakuums  
 $\epsilon_r$ : rel. Dielektrizitätskonst. des Lösungsmittels     $k_B$ : Boltzmann-Konstante  
 $T$ : Temperatur

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As}^2/\text{Nm}^2, e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}; N_A = 6,022 \cdot 10^{23}; k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

ad e) Für die Berechnung der Konzentration an  $\text{OH}^-$  Ionen wurde folgende Formel verwendet:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$c_1$ : Konz. der 1. Lsg     $V_1$ : Volumen der 1. Lsg     $c_2$ : Konz. 2. Lsg     $V_2$ : Volumen 2. Lsg

$$k_{ps} = k \cdot c_{\text{OH}^-,0}^m$$

$k_{ps}$ : Pseudokonstante [1/s]     $k$ : Geschwindigkeitskonstante [l/(mol\*s)]     $m$ : Reaktionsordnung von  $\text{OH}^-$

Für die graphische Auftragung wurde die Gleichung linearisiert und in Form einer Geradengleichung gebracht:

$$\ln k_{ps} = \ln k + m \cdot \ln c_{\text{OH}^-}$$

$$y = d + k \cdot x$$

ad f) siehe e)

ad g)

graphische Auftragung von  $\ln(k)$  gegen

$$\frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot r \cdot \sqrt{I}}$$

ad h)

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + C$$

$k$ : Geschwindigkeitskonstante     $E_a$ : Aktivierungsenergie [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]  
 $R$ : universelle Gaskonstante [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]     $T$ : Temperatur [K]

ad i)

$$k = C' \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$C'$ : Häufigkeitsfaktor [ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

Der Häufigkeitsfaktor  $C'$  stellt für die jeweils betrachtete Reaktion die maximal mögliche Geschwindigkeitskonstante dar, die sich ergäbe, wenn jeder Molekülzusammenstoß zu einer chemischen Umsetzung führen würde.

## Experiment:

### Verwendete Chemikalien:

- KV-Stammlösung 15 mg/l
- $\text{KNO}_3$ -Stammlösung 0,5 M
- NaOH-Stammlösung 0,15 M

### Durchführung:

Zuerst wurde die Temperatur der Messung auf circa 23 Grad Celsius eingestellt.

Als erstes wurde  $I_0$  bestimmt, indem man eine Küvette mit dest. Wasser photometrisch vermessen hat. (bei 577 nm) Außerdem wurde noch eine 1:10 verdünnte KV Stammlösung vermessen, um den Faktor  $\gamma$  bestimmen zu können.

Vor Vermessung der sieben Lösungen wurden noch 50 ml einer 0,05 M  $\text{KNO}_3$  mit der Stammlösung hergestellt.

Außerdem wurden noch 50 ml einer 1:1 mit dest. Wasser verdünnten KV Lösung hergestellt.

Die Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:

Lösung	KV 1:1 verd.	H <sub>2</sub> O dest.	KNO <sub>3</sub> 0,05 M	KNO <sub>3</sub> 0,5 M	NaOH 0,15 M
1	2 ml	1 ml	6 ml		1 ml
2	2 ml	3 ml	3 ml		2 ml
3	2 ml	5 ml	-		3 ml
4	2 ml	-	6 ml		2 ml
5	2 ml	4 ml		2 ml	2 ml
6	2 ml	4 ml		2 ml	2 ml
7	2 ml	4 ml		2 ml	2 ml

Es galt zu beachten, dass die jeweilige Menge an NaOH immer kurz vor der Messung beigegeben wurde, da somit die Reaktion startete.

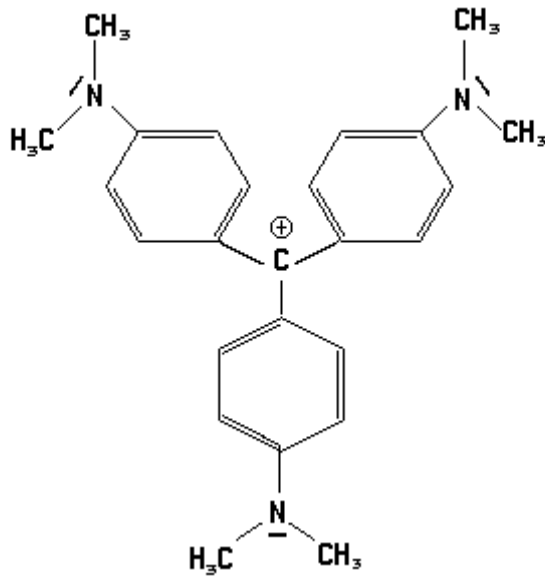
Lösung 1 bis 5 wurden bei konstanter Temperatur (23 Grad Celsius) gemessen, Lösung 6 bei 27 Grad Celsius und Lösung 7 bei circa 31 Grad Celsius.

### Messprinzip:

In einem Photometer befindet sich ein Prisma, das die Aufgabe hat, das weiße Licht einer Lichtquelle in einzelne Spektralbereiche zu brechen. Mittels eines Monochromators wird dann die Probelösung dem Lichteinfall einer bestimmten Wellenlänge ausgesetzt. Das Photometer soll anschließend die Extinktion der Lösung bei dieser Wellenlänge ermitteln.

Zuerst wurde mit dem Photometer die Intensität des durchtretenden Lichtstrahls bei ungefärbter Probelösung  $I_0$  bestimmt, das auf eine inerte Substanz bezogen ist und auf 100% Transmission. (hier dest. Wasser).

Die durch das KV violett gefärbten Lösungen wurden mit NaOH versetzt und dann die Intensitätsänderung in Abhängigkeit der Zeit bis zu einem Transmissionswert von etwa 75% gemessen. Es wurde ein Rating von 30/min eingestellt, das heißt es wurde alle 2 Sekunden über einen Zeitraum von etwa 10 Minuten ein Messwert aufgezeichnet. Am Ende der Messung sollte die mit Kristallviolett versetzte Lösung vollkommen entfärbt sein.



Kristallviolett

Durch das delokalisierte pi-Elektronen System kommt es zu einer farbigen Erscheinung des Kristallvioletts.

Die violette Farbe lässt sich darauf zurückführen, dass es von allen Farbspektren des weißen Lichtes besonders gut Wellenlängen des Gelb- und Grünbereiches (ca. 500-600 nm) absorbiert.

Es reflektiert also die verbleibenden Lichtspektren, besonders den Rotbereich (> 600nm) und den Blau- bzw. den Violettbereich (< 500nm), was zusammen die Farbe Violett ergibt.

Zu der Entfärbung mit Natronlauge kommt es durch folgende Reaktion:



Durch diese Reaktion wird das Pi-Elektronensystem von Kristallviolett destabilisiert und es kann keine mesomeren Grenzstrukturen mehr ausbilden, wodurch es farblos erscheint.

## Resultate und Auswertung

### Bestimmung von $I_0$ , $\gamma$ und $\epsilon_\lambda$

Als erstes wurde  $I_0$  mittels dest. Wasser bestimmt. Es wurde ein Wert von **1,863** gemessen.

Die Messung der 1:10 verdünnten KV Lösung ergab einen Wert von **1,133**.

Nachdem die Lösungen bis zu einem Transmissionswert von 75% gemessen werden sollten, konnten in diesem Fall die Messungen bei Erreichen von **1,6805** beendet werden.

$$\gamma = \frac{c}{\log \frac{I_0}{I}} = \mathbf{1,702 * 10^{-5} \text{ mol/l}}$$

$$\epsilon_\lambda = \frac{1}{\gamma * d} = \mathbf{5,875 * 10^4 \text{ l/(mol * cm)}}$$

### Bestimmung der Reaktionsordnung

Nachdem die 1. Lösung für 10 Minuten gemessen wurde, wurden auf Excel 3 Diagramme erstellt, auf denen die Konzentration gegen die Zeit aufgetragen wurde.

Reaktion 0. Ordnung:  $c[\text{mol/l}]$  gegen  $t[\text{s}]$

Reaktion 1. Ordnung:  $\ln c$  gegen  $t[\text{s}]$

Reaktion 2. Ordnung:  $1/c$  gegen  $t[\text{s}]$

Bei der Auftragung von  $\ln c$  gegen  $t[\text{s}]$  ergab sich eine Gerade, weshalb es sich bei KV um eine **Reaktion 1. Ordnung** handelt. (Diagramme siehe Graphische Darstellungen 1)

### Bestimmung der Ionenstärke

Nach Vermessen aller Lösungen wurde die jeweilige Ionenstärke berechnet.

$$I = \frac{1}{2} * \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad g(I) = \frac{\sqrt{I}}{1 + B * r * \sqrt{I}} \quad B = \sqrt{\frac{2 * e_0^2 * N_A}{\epsilon_0 * \epsilon_r * k_B * T}}$$

Tabelle 1: relative Dielektrizitätskonstante von Wasser bei den verwendeten Temperaturen

$T(^{\circ}\text{C})$	23	27	31
$\epsilon_r$	79,02	77,60	76,18

Tabelle 2: Bestimmung der Ionenstärke,  $B$  und  $g(I)$

Lsg.	$T [^{\circ}\text{C}]$	Ionenstärke [ $\text{mol/m}^3$ ]	$B$	$g(I)$
1	23	45	$1,039 * 10^8$	4,509
2	23	45	$1,039 * 10^8$	4,509
3	23	45	$1,039 * 10^8$	4,509
4	23	60	$1,039 * 10^8$	4,955
5	23	130	$1,039 * 10^8$	6,233
6	27	130	$1,042 * 10^8$	6,225
7	31	130	$1,045 * 10^8$	6,217

### Bestimmung von $k_{ps}$

Für jede Messung wurde anschließend  $k_{ps}$  bestimmt, indem die Konzentration gegen die Zeit in Sekunden für eine Reaktion 1. Ordnung aufgetragen wurde.  $k_{ps}$  ist hierbei die negative Steigung der Ausgleichsgeraden

(Graphik siehe Darstellungen 2)

*Tabelle 3:  $k_{ps}$  für jede Lösung*

Lösung	$k_{ps}$ [1/s]
1	0,0019
2	0,0039
3	0,0054
4	0,0034
5	0,0024
6	0,0037
7	0,0039

### Bestimmung der Teilreaktionsordnung von $OH^-$

Zur Bestimmung der Teilreaktionsordnung der Hydroxidionenkonzentration werden die Werte der Lösungen 1, 2 und 3 berücksichtigt, da sich diese nur in der  $OH^-$ -Konzentration unterscheiden, die Ionenstärke bleibt gleich (siehe Tabelle 2).

Die Pseudoreaktionskonstante  $k_{ps}$  ist definiert als:

$$k_{ps} = k * c(OH^-)^m$$

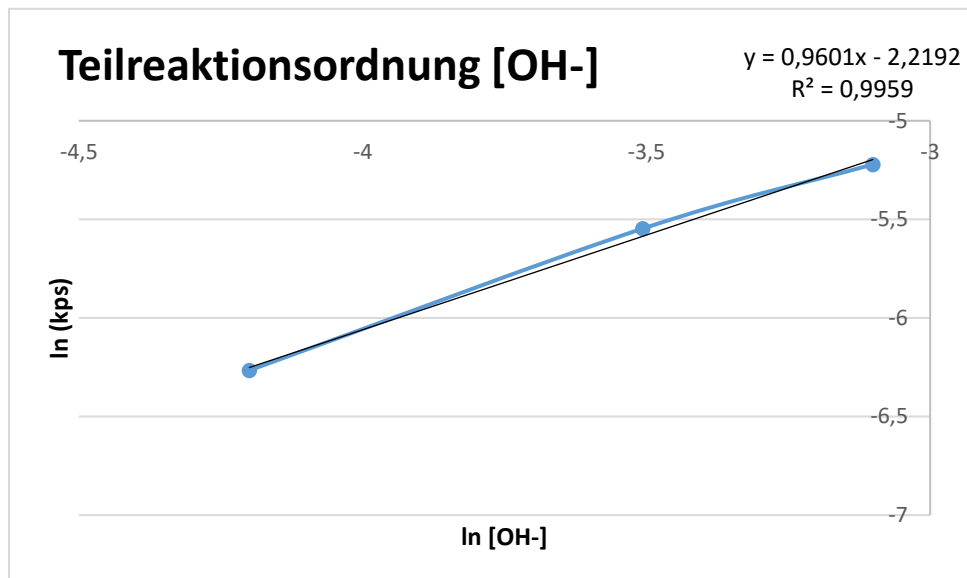
Daraus ergibt sich:

$$\ln(k_{ps}) = m * \ln(c(OH^-)) + \ln(k) \quad (\text{Geradengleichung: } y = k * x + d)$$

Aus dieser Geradengleichung kann man erkennen, dass die Reaktionsordnung die Steigung der Geraden darstellt.

*Tabelle 4: verwendete Parameter zur Erstellung der Geraden*

Lsg.	$k_{ps}$	$[OH^-]$	$\ln k_{ps}$	$\ln [OH^-]$
1	0,0019	0,015	-6,2659	-4,19971
2	0,0039	0,030	-5,54678	-3,50656
3	0,0054	0,045	-5,22136	-3,10109



Teilreaktionsordnung OH<sup>-</sup>: 0,9601 Nachdem auf eine ganze Zahl gerundet wird, beträgt die Teilreaktionsordnung 1

### Bestimmung von k:

Aus dem Zusammenhang zwischen k<sub>ps</sub> und k lässt sich k berechnen. Die Teilreaktionsordnung von m ist hierbei 1 (vorher bestimmt):

$$k_{ps} = k \cdot c(\text{OH}^-)^m$$

$$k = \frac{k_{ps}}{c(\text{OH}^-)}$$

*Tabelle 5 : Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k*

Lösung	c(OH <sup>-</sup> ) in mol/L	k <sub>ps</sub> [1/s]	k [l/mol*s]
1	0,015	0,0019	0,123
2	0,030	0,0039	0,130
3	0,045	0,0054	0,120
4	0,030	0,0034	0,113
5	0,030	0,0024	0,080
6	0,030	0,0037	0,123
7	0,030	0,0039	0,130



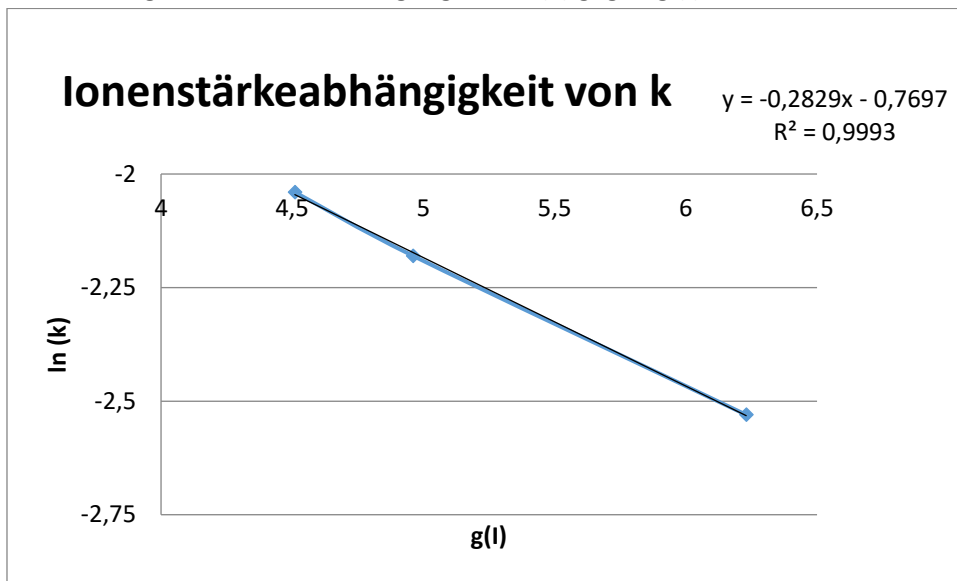
### Ionenstärkeabhängigkeit von k:

Zur Beschreibung der Ionenstärkeabhängigkeit wurden die Lösungen 2, 4 und 5 verwendet. Es wurde ein Diagramm von  $\ln(k)$  gegen  $g(I)$  erstellt und daraus  $k_0$  bestimmt.

*Tabelle 6: Daten für die Bestimmung der Ionenstärkeabhängigkeit*

Lösung	$\ln(k)$	$g(I)$
2	-2,04	4,51
4	-2,18	4,96
5	-2,53	6,23

Bestimmung von  $k_0$  durch Auftragung von  $\ln(k)$  gegen  $g(I)$



$\ln(k_0) = -0,7697$       $k_0 = 0,463$

## Bestimmung der Temperaturabhängigkeit und Berechnung der Aktivierungsenergie

Um die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu beschreiben verwendet man die integrierte Form der Arrhenius-Gleichung:

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R \cdot T} + C$$

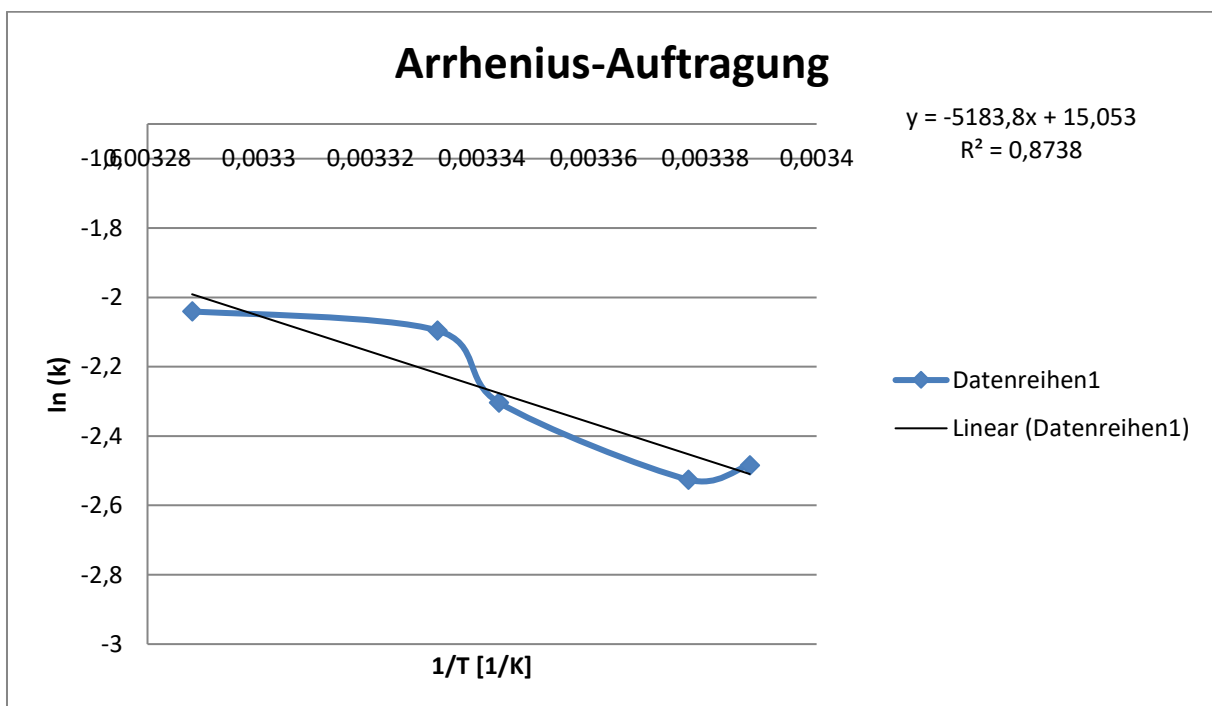
$$k = C' \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{mit } C' = e^C$$

R (ideale Gaskonstante) = 8,3145 J/K mol

In einem Diagramm wird  $\ln(k)$  gegen  $(1/T)$  aufgetragen.

Es wurden 6 verschiedene Messwerte für die Grafik verwendet; die Werte der Lösung 5, 6 und 7 aus dem eigenen Experiment (Moritz/Ifju) und 3 Werte einer anderen Gruppe (Pöchheim/Köck). Der 7. Wert der anderen Gruppe wurde jedoch verworfen, da er weit außerhalb der Gerade lag.

Lösung	Temperatur in °C	1/T in K <sup>-1</sup>	ln (k)
5 (M/I)	23	0,003377	-2,52573
6 (M/I)	27	0,003332	-2,09557
7 (M/I)	31	0,003288	-2,04022
5 (P/K)	22	0,003388	-2,48394
6 (P/K)	26	0,003343	-2,30301
<del>7 (P/K)</del>	<del>33</del>	<del>0,003266</del>	<del>-2,19585</del>

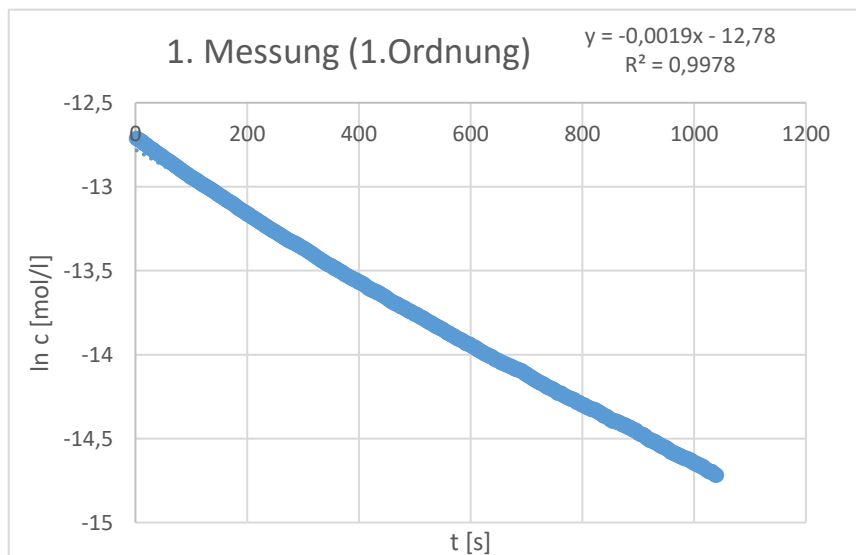
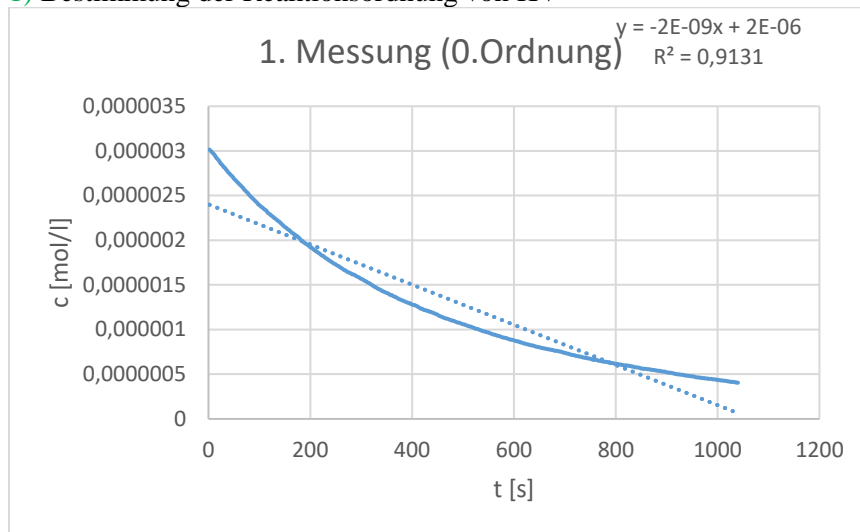


Aus der Gleichung kann abgelesen werden, dass der Wert für  $E_a/R = -5183,8$  und  $C = 15,053$  ist.

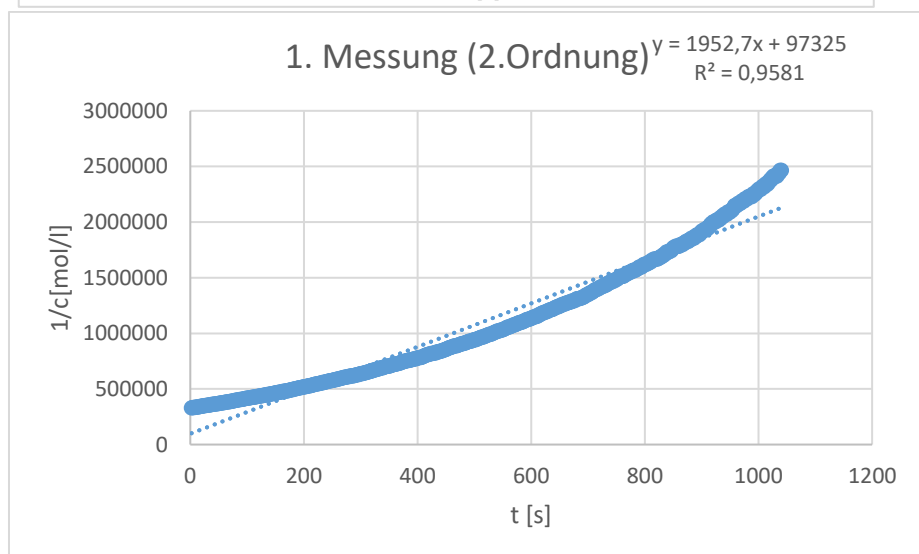
$$E_a = 43,1 \text{ kJ/mol} \quad C' = 3,45 \cdot 10^6 [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

## Graphische Darstellungen:

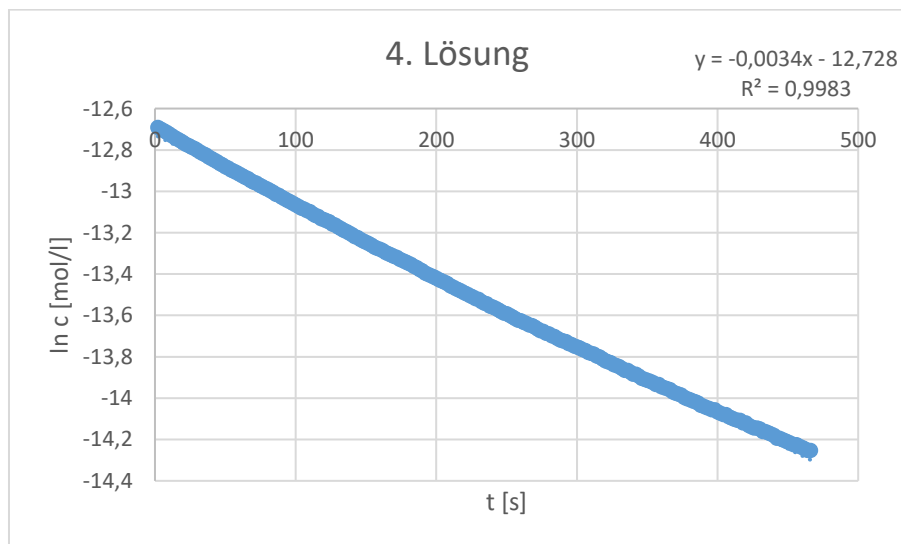
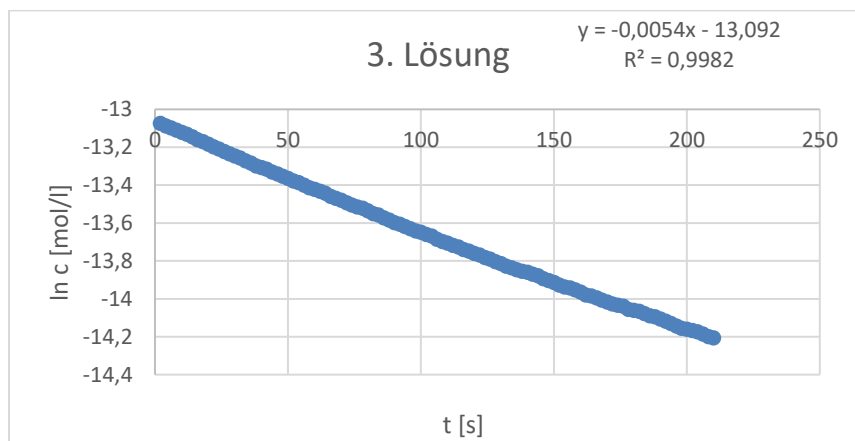
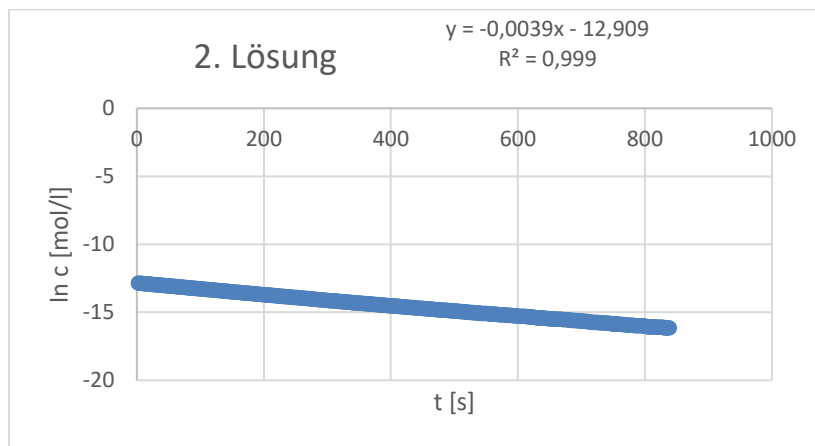
### 1) Bestimmung der Reaktionsordnung von KV

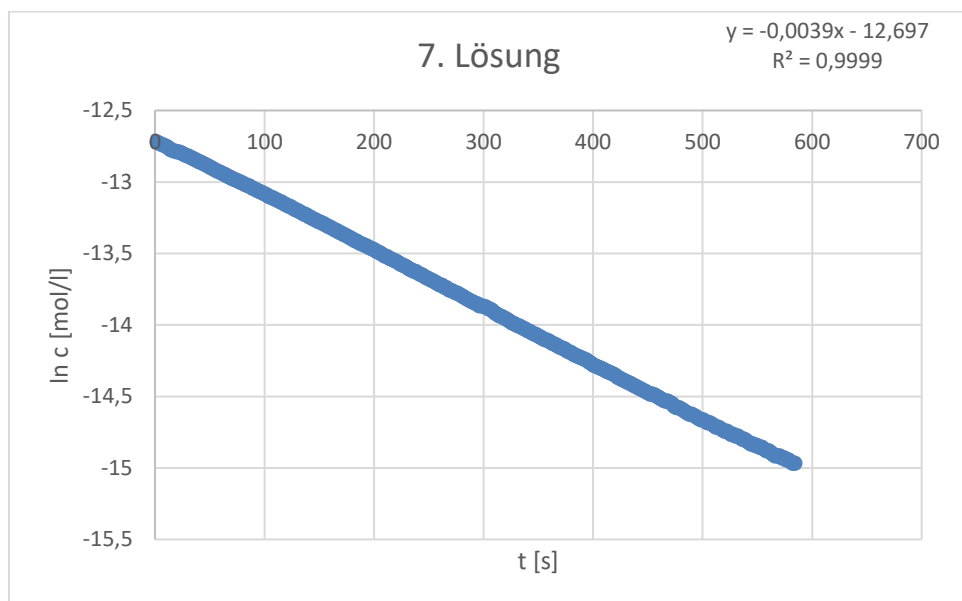
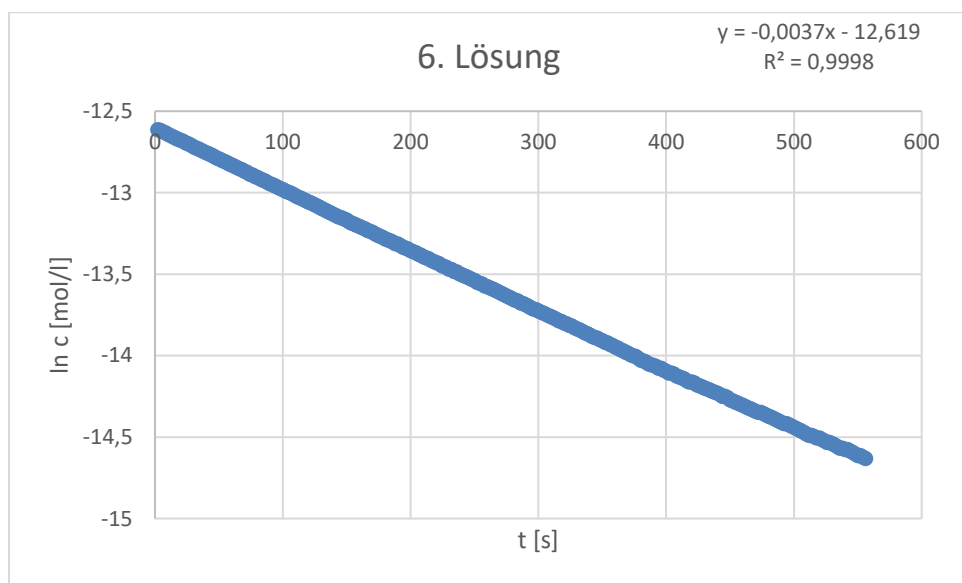
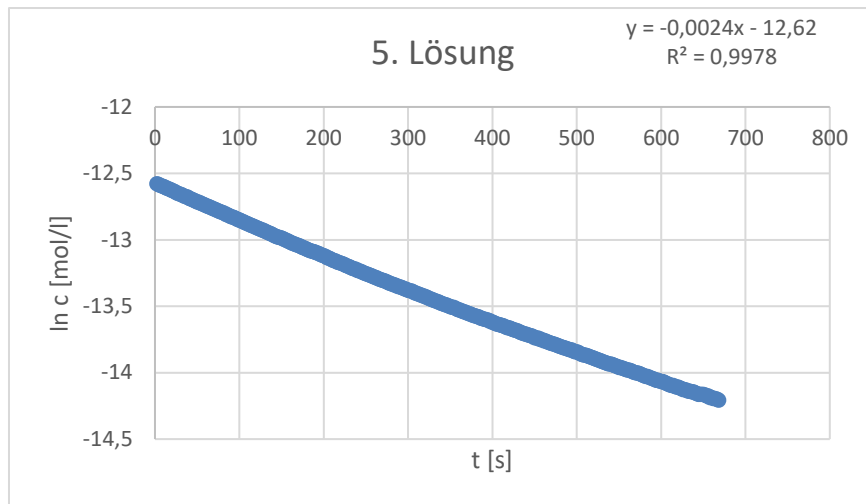


Bei der Auftragung 1.  
Ordnung resultierte eine  
Gerade.



## 2) Bestimmung von $k_{ps}$





## Diskussion:

### **$k_{ps}$ bei Lösung 1,2,3**

Bei den Werten von  $k_{ps}$  für die Lösungen 1,2 und 3 kann man sehen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion steigt (Anstieg von  $k_{ps}$ ), was auf eine erhöhte NaOH-Konzentration zurückzuführen ist.

### **Teilreaktionsordnung von OH-**

Bei der Bestimmung der Teilreaktionsordnung von OH- konnte ein relativ guter Regressionsfaktor erzielt werden ( $R^2 = 0,9959$ ). Die erhaltene Reaktionsordnung von 0,9601 weicht dennoch etwas vom realen Wert 1 ab. Für genauere Ergebnisse könnte man mehr als 3 Lösungen mit unterschiedlicher OH-Konzentration herstellen und messen.

### **Erhöhung der Ionenstärke:**

Wird die Ionenstärke in der Lösung erhöht (Lsg 2,4,5), so wird die Reaktionsgeschwindigkeit wieder langsamer, obwohl die NaOH-Konzentration konstant bleibt. Das liegt daran, dass bei einem höheren Anteil von Ionen in der Lösung, diese sich gegenseitig "stören" bzw. "beeinflussen".

Bei der Auftragung der Ionenstärkeabhängigkeit gegen  $\ln(k)$  wurde ein relativ gute Bestimmtheitsgrad der Gerade von  $R^2 = 0,9993$  erreicht. Es ist zu erkennen, dass bei einem Anstieg der Ionenstärke die Geschwindigkeit ( $k$ ) der Reaktion abnimmt.

### **Erhöhung der Temperatur:**

Wird bei gleichbleibender Ionenstärke und NaOH Konzentration die Temperatur erhöht (Lsg 5 bis 7) erkennt man wiederum einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, da durch eine höhere Temperatur mehr Ionen die benötigte Energie haben, um zu reagieren.

Bei der Auftragung der Temperaturabhängigkeit von  $\ln(k)$  wurde der Wert der Lösung 7 der anderen Gruppe verworfen, da er sehr weit von der Gerade abwich. Dennoch ist der Regressionsfaktor bei dieser Gerade sehr ungenau ( $R^2 = 0,8738$ ). Ein Grund dafür könnte sein, dass beide Gruppen eigene Lösungen hergestellt haben, die vermutlich nicht ident waren und dadurch ein großer Fehler bei der Auftragung entstand.

### **Andere Fehlerquellen:**

Bei der Herstellung der Lösungen wurden sehr kleine Volumina verwendet, was zu Verdünnungsfehlern führen könnte.

Außerdem blieb die Temperatur des Wassers trotz richtiger Einstellung nicht immer konstant, sondern schwankte während einer Messung teilweise um 1 Grad Celsius, was ebenfalls zu Abweichungen bei den Ergebnissen führt.

#### Literatur:

- 1) Vgl. Moore/ Hummel, *Physikalische Chemie*, Berlin, New York: Walter de Gruyter
- 2) Vgl. [http://www.kkgwhv-schule.kwe.de/kkg\\_chem/ag\\_allg/kviolett/kviframe.htm](http://www.kkgwhv-schule.kwe.de/kkg_chem/ag_allg/kviolett/kviframe.htm)
- 3) Vgl. M. Otto, *Analytische Chemie*, New York: VCH, 1995