

**Praktikum Physikalische Chemie**  
**WiSe 2021/2022**

Versuch K2: Bestimmung von  
Geschwindigkeitskonstanten  
Variante A) Die pH-Abhängigkeit der  
Solvolysegeschwindigkeit von Malachitgrün

Gruppe: E

Namen: Erik Hauschild (VF)

Yuan Yuan (VF)

E-Mail: er\_ha@uni-bremen.de

yu\_yu@uni-bremen.de

Betreuer: Tobias Borrmann

Abgabe: 06.01.2022

## Inhaltsverzeichnis:

- 1) Einleitung
- 2) Theoretische Hintergrund
- 3) Chemikalienliste
- 4) Durchführung
- 5) Auswertung
- 6) Ergebnisse und Diskussion
- 7) Ergänzende Fragen
- 8) Quellen

## 1. Einleitung

In diesem Versuch wird das längstwellige Absorptionsmaximum und der dazugehörige dekadische Extinktionskoeffizient einer Lösung von Malachitgrün durch das Absorptionsspektrum bestimmt. Anschließend wird die Abnahme der Extinktion von Malachitgrün-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten gemessen, um die Geschwindigkeitskonstanten  $k$ ,  $k_1$  und  $k_2$  zu bestimmen.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Das Kation von Malachitgrün [A] reagiert mit  $\text{OH}^-$ -Ionen des Wassers in wässriger Lösung zu der entsprechenden Carbinolbase[B]. Es ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Wobei  $k_1$  und  $k_2$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind. Die Konzentration von Wasser ist in verdünnter Lösung sehr groß, sodass  $k_2$  als konstant angenommen werden kann. Die Konzentration von  $\text{OH}^-$ -Ionen kann ebenfalls als konstant angenommen werden, solange der pH-Wert größer als 10 ist. Es gilt:

$$k = k_1 \cdot c_{\text{OH}^-} + k_2 \quad 3)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad 4)$$

Durch bestimmte Integration zwischen den Grenzen  $c$  und  $c_0$  und  $t$  und  $t_0$  ergibt sich folgende Formel:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k \cdot (t - t_0) \quad 5)$$

Für die Lichtabsorption wird das Lambert-Beersche Gesetz genutzt:

$$E = \lg \frac{I'}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

6)

Wobei E die Extinktion ist, I ' die Intensität des Lichtstrahls des reinen Lösungsmittels, I die Intensität des Lichtstrahls der Lösung, ε der molare dekadische Extinktionskoeffizient und d die Schichtdicke der Küvette. Durch Einsetzen von 6) in 5) erhält man das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\lg \frac{E}{E_0} = -\frac{k}{2,303} * (t - t_0) \quad 7)$$

Unter der Annahme, dass während der Aufnahmen des Spektrums die Konzentrationen der Reaktionspartner sich nicht merklich ändert, ergibt sich die Extinktion der Reaktionslösung bei jeder Wellenlänge zu:

$$E = \varepsilon_A * c * d + \varepsilon_B * (c_0 - c) * d \quad 8)$$

### 3. Chemikalienliste

Chemikalien	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole
Malachitgrün <sup>[1]</sup>	H301 Giftig bei Verschlucken. H318 Verursacht schwere Augenschäden. H361 Kann das Kind im Mutterleib schädigen (d) H400 Sehr giftig für Wasserorganismen. H410 Sehr giftig für Wasserorganismen, Langzeitwirkung.	P260 Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol nicht einatmen. P263 Berührung während der Schwangerschaft und Stillzeit vermeiden. P280 (Diese Maßnahmen erfolgen in diesem Werk individuell nach den GBU's für Schulen) 1. Geeignete Schutzhandschuhe tragen. 2. Geschlossener Laborkittel tragen. 3. Augenschutz tragen. + je nach Gefahr auch Gesichtsschutz in Erwägung ziehen. 5. Staubschutzmaske tragen. 7. In Abzug/Kapelle arbeiten. P305 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.	Giftig Ätzend Umweltgefährlich Gesundheitsgefahr

		P308 Bei Exposition oder falls betroffen: P313 Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> <sup>[2]</sup>	H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen (F); in Kombination vermutlich (f) oder das Kind im Mutterleib schädigen (D); in Kombination vermutlich (d) (sofern bekannt, konkrete Wirkung angeben) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).	<p>P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.</p> <p>P261 Einatmen von Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol vermeiden.</p> <p>P280 (Diese Maßnahmen erfolgen in diesem Werk individuell nach den GBU's für Schulen)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Geeignete Schutzhandschuhe tragen.</li> <li>2. Geschlossenen Laborkittel tragen.</li> <li>3. Augenschutz tragen. + je nach Gefahr auch Gesichtsschutz in Erwägung ziehen.</li> <li>5. Staubschutzmaske tragen.</li> <li>7. In Abzug/Kapelle arbeiten.</li> </ol> <p>P308 Bei Exposition oder falls betroffen: P313 Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.</p>	Gesundheitsgefahr
KOH <sup>[3]</sup>	<p>H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.</p> <p>H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.</p> <p>H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.</p>	<p>P260 Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol nicht einatmen.</p> <p>P280 (Diese Maßnahmen erfolgen in diesem Werk individuell nach den GBU's für Schulen)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Geeignete Schutzhandschuhe tragen.</li> <li>2. Geschlossener Laborkittel tragen.</li> <li>3. Augenschutz tragen. + je nach Gefahr auch Gesichtsschutz in Erwägung ziehen.</li> </ol> <p>P301 BEI VERSCHLUCKEN:</p> <p>P330 Mund ausspülen.</p> <p>P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.</p> <p>P303 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar)</p> <p>P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.</p> <p>P353 Haut mit Wasser abwaschen/duschen.</p> <p>P305 BEI KONTAKT MIT DEN</p>	Ätzend Gesundheitsgefahr

		AUGEN: P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen. P309 Bei Exposition oder Unwohlsein: P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM , Arzt anrufen.	
KCl	keine	keine	keine

#### 4. Durchführung

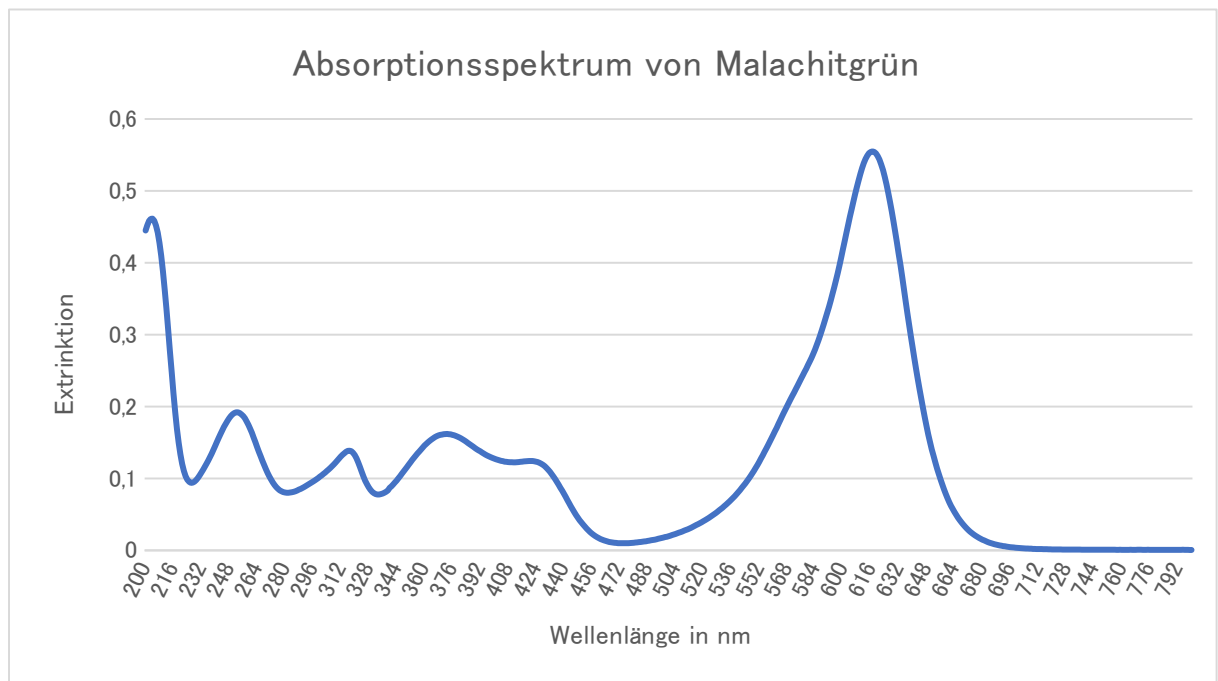
Zuerst wurde ein Blank (Quarzküvette gefüllt mit dest. Wasser) für die folgenden Messungen aufgenommen. Danach wurde 2 mL der Malachitgrün- Lösung mit 2 mL Wasser vermischt. Durch eine Pipette wurden einige mL in die Quarzküvette pipettiert. Anschließend wurde das Absorptionsspektrum mit dem Spektralphotometer gemessen. Das längstwellige Absorptionsmaximum wurde graphisch bestimmt. Es liegt bei 617 nm. Das Spektralphotometer wurde auf die Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums (617nm) eingestellt. Dann wurden die pH-Werte aller Pufferlösungen mit einem pH-Meter gemessen. Danach wurde die Abnahme der Extinktion von Malachitgrün-Lösungen, die aus Pufferlösungen mit verschiedenen pH-Werten (9,954; 10,272; 10,538; 10,836 und 10,974) hergestellt wurden, für 300s gemessen.

## 5. Auswertung

### 5.1 Bestimmung des längstwelligsten Absorptionsmaximum.

Um das längstwellige Absorptionsmaximum zu bestimmen, wurde das Absorptionsspektrum von einer Malachitgrün-Lösung mit Wasser bei Raumtemperatur aufgenommen.

- Abb.1 Absorptionsspektrum von Malachitgrün



Das längstwellige Absorptionsmaximum von Malachitgrün liegt bei 617 nm.

### 5.1 Bestimmung des dazugehörigen dekadischen Extinktionskoeffizienten

Um den dazugehörigen dekadischen Extinktionskoeffizient zu berechnen, wurde das Lambert-Beersche Gesetz benutzt. Durch Umformen der 6) Formel wurde der Extinktionskoeffizienten ermittelt:

$$\varepsilon = \frac{E}{c * d} = \frac{0,5549}{1,5 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} * 1 \text{ cm}} \approx 36993,3 \frac{\text{l}}{\text{mol} * \text{cm}} \quad 9)$$

wobei die Schichtdicke  $d = 1\text{ cm}$ , die Stoffmengenkonzentration  $c = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  und die Extinktion bei 617 nm  $E_{617\text{nm}} = 0,5549$  beträgt.

Der Fehler von  $\varepsilon$  berechnet sich wie folgt:

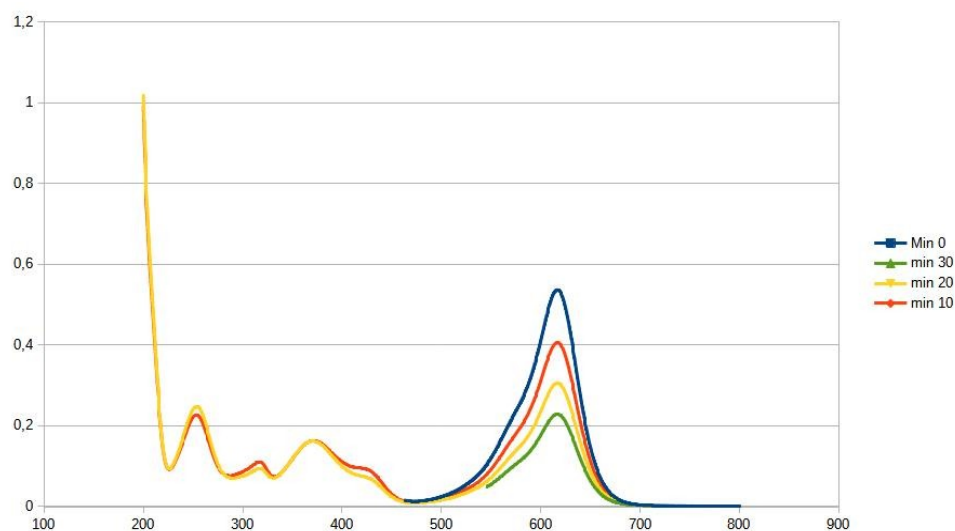
$$\begin{aligned}\Delta \varepsilon &= \sqrt{\left(\frac{1}{c \cdot d}\right)^2 \cdot (\Delta E)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{1}{1\text{ cm} \cdot 1,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}\right)^2 \cdot (0,002)^2} \\ &\approx 133,3 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}\end{aligned}$$

wobei  $\Delta E$  0,002 beträgt. Der Extinktionskoeffizient beträgt:  $36993,3 \pm 133,3 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$

## 5.2 Bestimmung des isobestischen Punktes

Der isobestische Punkt wurde graphisch über die Auftragung der Kurvenschar von einer Probe Malachitgrün in einer Pufferlösung von pH 10,5 mit zeitabständen von je Zehn minuten bestimmt.

Abb. 2. Graphische Bestimmung des isobestischen Punktes.





Der isobestische punkt liegt bei Malachitgrün bei einer Wellenlänge von 280 nm.

### 5.3 Bestimmung von Geschwindigkeitkonstanten k, k<sub>1</sub> und k<sub>2</sub>

#### 5.3.1 Bestimmung von k

- Tab.1 Die Werte für die Extinktion zum Zeitpunkt t=0s und t=300s bei verschiedenen pH-Werten

pH-Wert	E <sub>0</sub> ±0,002	E ±0,002
9,954	0,5488	0,5063
10,272	0,5439	0,4908
10,538	0,5161	0,4476
10,836	0,5149	0,4249
10,974	0,5346	0,4065

Zur Bestimmung von k wird Formel 7) genutzt:

$$\lg \frac{E}{E_0} = -\frac{k}{2,303} * (t - t_0)$$

Nach Umformen von 7) ergibt sich folgende Gleichung:

$$k = \frac{-\lg \frac{E}{E_0} * 2,303}{t - t_0} \quad 10)$$

Beispielberechnung für pH-Wert 9,954:

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{-\lg \frac{E}{E_0} * 2,303}{t - t_0} \\
 &= \frac{-\lg \frac{0,5063}{0,5488} * 2,303}{300 \text{ s} - 0 \text{ s}} \\
 &= 2,69 * 10^{-4} \text{ 1/s}
 \end{aligned}$$

Der Fehler von k errechnet sich aus:

$$\Delta k = \sqrt{\left(\frac{1}{(t-t_0) * E} * \Delta E\right)^2 + \left(\frac{\lg \frac{E}{E_0}}{(t-t_0)^2} * \Delta t\right)^2}$$

$$\Delta k = \sqrt{\left(\frac{1}{(300 \text{ s} - 0 \text{ s}) * 0,5063} * 0,002\right)^2 + \left(\frac{\lg \frac{0,5063}{0,5488}}{(300 \text{ s} - 0 \text{ s})^2} * 0,1 \text{ s}\right)^2}$$

$$= 1,317 * 10^{-5} \text{ 1/s}$$

wobei  $\Delta E$  0,002 beträgt und  $\Delta t$  0,1 beträgt.

- Tab.2 Die Geschwindigkeitskonstante k für verschiedenen pH-Werten

pH-Wert	k in 1/s
9,954	$2,687 * 10^{-4} \pm 1,317 * 10^{-5}$
10,272	$3,424 * 10^{-4} \pm 1,358 * 10^{-5}$
10,538	$4,748 * 10^{-4} \pm 1,489 * 10^{-5}$
10,836	$6,406 * 10^{-4} \pm 1,569 * 10^{-5}$
10,974	$9,133 * 10^{-4} \pm 1,640 * 10^{-5}$

### 5.3.2 Bestimmung von $k_1$ und $k_2$

Aus Formel 3 werden  $k_1$  und  $k_2$  berechnet:

$$k = k_1 * c_{\text{OH}^-} + k_2$$

wobei k als Funktion von  $c_{\text{OH}^-}$  aufgetragen wird.  $k_1$  ist dabei die Steigung der Gerade und  $k_2$  der y-Achsenabschnitt.

Um  $c_{\text{OH}^-}$  zu berechnen, wird Formel 11 benutzt:

$$c_{\text{OH}^-} = 10^{\text{pH}-14} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Beispielberechnungen von pH-Wert 9,954:

$$c_{\text{OH}^-} = 10^{9,954-14} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 8,995 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Der Fehler von  $c(\text{OH}^-)$  errechnet sich aus:

$$\Delta c_{\text{OH}^-} = \sqrt{(2,303 * 10^{pH-14} * \Delta pH)^2}$$

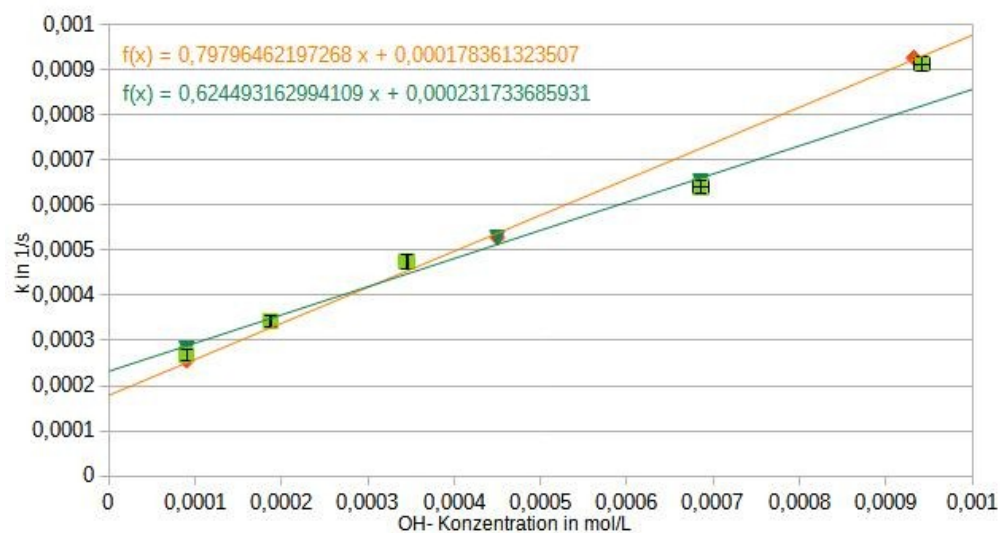
$$\Delta c_{\text{OH}^-} = \sqrt{(2,303 * 10^{9,954-14} * 0,001)^2}$$

$$= 2,072 * 10^{-7} \text{ mol/l}$$

- Tab.3 Die berechnete Konzentration für verschiedenen pH-Werten

pH-Wert	$c_{\text{OH}^-}$ in mol/l	T in °C
9,954±0,001	$8,995 * 10^{-5} \pm 2,072 * 10^{-7}$	19±1
10,272±0,001	$1,871 * 10^{-4} \pm 4,308 * 10^{-7}$	19±1
10,538±0,001	$3,451 * 10^{-4} \pm 7,949 * 10^{-7}$	19±1
10,836±0,001	$6,855 * 10^{-4} \pm 1,579 * 10^{-6}$	19±1
10,974±0,001	$9,419 * 10^{-4} \pm 2,169 * 10^{-6}$	19±1

- Abb.3 Graphische Auswertung der Abhängigkeit von k zu  $c_{\text{OH}^-}$



Dabei ist  $k_1$  die Steigung der Geraden und  $k_2$  der y-Achsenabschnitt. Nach der Graphischen Ermittlung der Reaktionskonstanten ergibt sich für  $k_1 = 0,7112 \pm 0,087$  und für  $k_2 = 2,05 * 10^{-4} \pm 2,7 * 10^{-5}$ .

## 6. Ergebnisse und Diskussion

Dieser Versuch konnte zum großteil Erfolgreich durchgeführt und ausgewertet werden. Bei dem Versuchsteil 5.2, der Bestimmung des isobestischen Punktes, kam es allerdings zu einigen technischen Schwierigkeiten.

Das längstwellige Absorptionsmaximum, der Extinktionskoeffizient,  $k_1$  und  $k_2$  konnten erfolgreich bestimmt werden. Bei  $k_1$  und  $k_2$  kommen neben den Gerätefehlern noch die Verzögerung zwischen dem Ansetzen der Probe und dem Einsetzen in das Photometer als zusätzliche fehlerquelle hinzu.

Bei dem Versuchsteil 5.2 kam es zu technischen Problemen. Bereits bei der Durchführung des Versuches im Labor konnten nur vier der fünf angesetzten Messreihen aufgenommen werden. Zusätzlich dazu fehlen in zwei der vier Messreihen, wie in abb. 2 zu sehen, mehr als die hälfte der Messpunkte. Da die ersten paar hundert Werte allerdings vorhanden waren ist dies erst bei der Auswertung aufgefallen. Die Werte fehlen in der Abgespeicherten excel-datei, sowie in der .csv-Backupdatei, entsprechend muss dieser Fehler bereits im Labor aufgetreten sein. Wie dieser Fehler zustande kam ist nicht klar, da allerdings der selbe Speichervorgang für alle dateien verwendet wurde und die Werte scheinbar abrupt an einem Zufälligen punkt enden könnte es sich um einen Softwarefehler an dem Gerät selber handeln. Der Wert des isobestischen Punktes wurde bereits im Labor aufgenommen, wo alle vier Graphen vollständig aufgetragen waren. Allerdings lässt sich nun für das Protokoll aus der Abb. 2 der isobestische punkt mit lediglich zwei vollständigen Graphen nur schwer erkennen.

## 7. Ergänzende Fragen

### 7.1 Beschreibe den Bau eines UV-Spektralphotometers.

- Schematisch kann ein UV-Spektralphotometers (in diesem Fall die Einstrahlvariante) wie folgenden beschrieben werden:

Zuerst kommt die Strahlenquelle, welche den für das Gerät vorgesehenen Wellenlängenbereich abdeckt. Danach kommt der Monochromator, welcher je nach Messweise die geforderte Wellenlänge herausfiltert. Dann kommt die Messküvette und anschließend der Detektor mit Verstärker und Ausgabegerät<sup>1</sup>.

### 7.2 In welchem Zusammenhang stehen folgende Größen<sup>2</sup>

- Transmission (Durchlässigkeit)
- Absorption
- Extinktion
- Die Absorption ist die Aufnahme von Lichtstrahlen. Bei der Absorption wird die Strahlung teilweise oder vollständig aufgenommen.

$$A + T = 1 \quad 12)$$

- Die Transmission beschreibt den Durchlass von Lichtstrahlen

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad 13)$$

Wobei  $I_0$  die Referenzintensität ist und  $I_1$  die transmittierte Strahlung ist.

- Die Extinktion ist ein Maß für die Absorption. Sie ergibt sich aus dem negativen dekadischen Logarithmus der Transmission.

$$E = -\log(T) = -\log \frac{I_1}{I_0} \quad 14)$$

---

<sup>1</sup> Hesse, Manfred/Meier, Herbert/Zeeh. Bernd (2011): *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8 Aufl., Stuttgart, Deutschland: Thieme. Seite 12.

<sup>2</sup> <https://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/pc/lehre/pcprak/v02.pdf> (18.12.21, um 08:25)

7.3 Unter welchen Voraussetzungen gilt das Lambert-Beersche Gesetz? Wann treten Abweichungen auf?<sup>3</sup>

- Das Lambert-Beersche Gesetz gilt, wenn die absorbierende Substanzen homogen in der Küvette verteilt sind.
- Es gilt nicht für alle möglichen Konzentrationen einer Lösung. Die absorbierenden Substanzen dürfen nur einer geringen Konzentration vorhanden sein. Bei hohen Konzentrationen der Substanzen kommt es zu größeren Abweichungen, weil bei hoher Konzentration Wechselwirkung aufgetreten können.

7.4 Wann entstehen Isosbestische Punkte?<sup>4</sup>

- Die isobestischen Punkte beschreiben eine bestimmte Wellenlänge in einem Absorptionsspektrum. Sie entstehen in einer Kurvenschar von mehreren Messung im Verlauf einer Gleichgewichtsreaktion, unter der Voraussetzung, dass sich das Produkt an diesem Punkt genauso absorbiert wie das Edukt. An diesem Punkt bleibt die Extinktion auch bei Änderung des Gleichgewichtes konstant.

---

<sup>3</sup> [https://flexikon.doccheck.com/de/Lambert-Beersches\\_Gesetz](https://flexikon.doccheck.com/de/Lambert-Beersches_Gesetz) (18.12.21, um 09:06)

<sup>4</sup> <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/isosbestischer-punkt/4647> (18.12.21, um 09:28)

## 8. Quellen

- [1] [https://www.seilnacht.com/Chemie/ch\\_malgr.html](https://www.seilnacht.com/Chemie/ch_malgr.html) (17.12.21 um 17:00)
- [2] <https://www.uni-duesseldorf.de/home/sonder/ZCL/Gefahrstoffe/A/einzelansicht?gids=146> (17.12.21 um 17:05 )
- [3] <https://www.uni-duesseldorf.de/home/sonder/ZCL/Gefahrstoffe/A/einzelansicht?gids=316> (17.12.21 um 17:08)
- [4] Hesse, Manfred/Meier, Herbert/Zeeh. Bernd (2011): *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8 Aufl.*, Stuttgart, Deutschland: Thieme. Seite 12.
- [5] <https://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/pc/lehre/pcprak/v02.pdf> (18.12.21, um 08:25)
- [6] [https://www.ld-didactic.de/documents/en-US/EXP/C/C3/C3312\\_d.pdf](https://www.ld-didactic.de/documents/en-US/EXP/C/C3/C3312_d.pdf) (18.12.21, um 08:34)
- [7] [https://flexikon.doccheck.com/de/Lambert-Beersches\\_Gesetz](https://flexikon.doccheck.com/de/Lambert-Beersches_Gesetz) (18.12.21, um 09:06)
- [8] <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/isosbestischer-punkt/4647> (18.12.21, um 09:28)