

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante für ein Homogenes Gleichgewicht [1]

Autor: Florian KLUIBENSCHEDL

Bericht verfasst am: 21. März 2019

Versuchsdurchführung am: 11. März 2019
Gruppe, Matrikelnummer: 3, 11805747
Lehrveranstaltung: PR Allgemeine Chemie A
Institut: Allgemeine, Anorganische
und Theoretische Chemie
Assistent: Ladstätter Eva

Zusammenfassung

Gleichgewichtskonstanten spielen eine bedeutende Rolle in der Chemie. Insofern ist es unumgänglich, Methoden zu ihrer Bestimmung zu kennen.

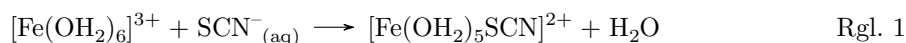
Über photometrische Messungen wurde die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildungsreaktion von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ bestimmt. Um eine statistische Aussagekraft zu bekommen, wurde eine Verdünnungsreihe erstellt. Nach einer Fehleranalyse wurden zwei Werte für die Komplexbildungskonstante erhalten. Einer errechnete sich aus der vom Gerät direkt angegebenen Konzentration des Komplexes zu $\beta_1 = 127.0 \pm 30.7$ ($s = \pm 16.7, \alpha = 0.05, N = 3$). Der andere wurde über die vom Gerät angegebene Extinktion bestimmt und lautet $\beta_2 = 112.0 \pm 27.6$ ($s = \pm 15.0, \alpha = 0.05, N = 3$). Ein Vergleich mit dem Literaturwert ($\beta_{\text{Lit.}} = 134$ bei $T = 20^\circ\text{C}$) zeigt, dass diese Ergebnisse recht genau sind.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Motivation

Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstante einer Reaktion erlaubt diverse thermodynamische Aussagen über diese Reaktion. Es ist demnach wichtig, Methoden zu kennen, wie solche Konstanten bestimmt werden können. Im Folgenden wird dementsprechend eine Komplexbildungsreaktion näher untersucht.

Das orange-gelbe $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ Ion bildet mit farblosem $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$ das blutrot gefärbte Komplexion $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ gemäß 1.



Bei $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ handelt es sich um einen Charge-Transfer sowie High-Spin Komplex, was die tiefröte Farbe erklärt - Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$ [2, S. 540]. Die Intensität der Farbe korreliert mit der Konzentration, weswegen sich die Vis-Photometrie zur Konzentrationsbestimmung eignet [3, S. 108]. Sind die Konzentrationen aller Spezies in 1 bekannt, errechnet sich nach (1) die entsprechende Komplexbildungskonstante β . Die Konzentration von H_2O wird dabei als konstant angenommen.

$$\beta = \frac{[[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}]}{[[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}] \cdot [\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}]} \quad (1)$$

Anmerkung zur Angabe von Konstanten im Protokoll: um Probleme mit mathematischen Funktionen wie etwa dem Logarithmus bzw. der Exponentialfunktion zu vermeiden, werden alle Gleichgewichtskonstanten dimensionslos angegeben. Dazu werden alle Spezies im jeweiligen Massenwirkungsgesetz durch die Standardkonzentration ($c_{\text{Standard}} = 1 \text{ M}$) dividiert.

1.2 Ziel des Experiments

Auf Basis der obigen Überlegungen ist das Ziel, eine möglichst exakte Bestimmung der Komplexbildungskonstante der beschriebenen Reaktion mithilfe von Vis-Photometrie durchzuführen.

2 Experimenteller Teil

2.1 Verwendete Materialien

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Geräte und Chemikalien

Geräte	Hersteller	Chemikalie	bezogen von
6 16 mm × 160 mm Reagenzgläser	DURAN	0.002 M NaSCN Lösung	Vorrat
Photometer	photoLab 6100 VIS	0.20 M Fe(NO ₃) ₃ Lösung	Vorrat
(10.000 ± 0.045) ml Vollpipette	BRAND	deionisiertes Wasser	Labor
(50.0 ± 0.1) ml Messzylinder	BRAND		
Glasküvetten Ø1.6 cm			

2.2 Versuchsdurchführung

Um die Gleichgewichtskonstante statistisch sinnvoll bestimmen zu können, wurde eine Verdünnungsreihe erstellt. Dazu wurden 6 gereinigte Reagenzgläser jeweils unter Verwendung einer Vollpipette mit 10 mL einer 0.002 M NaSCN Lösung gefüllt. In Reagenzglas 1 wurden mit einer Vollpipette 10 mL einer 0.20 M Fe(NO₃)₃ Lösung pipettiert. In diesem Reagenzglas liegt Fe³⁺_(aq) im Überschuss vor ($[\text{SCN}^-] \ll [\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]$), also $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+} = [\text{SCN}^-]_0$, weswegen es im Folgenden als Standard verwendet wurde. Anschließend wurden mit der Vollpipette 10 mL einer 0.20 M Fe(NO₃)₃ Lösung in einen 50 mL Messzylinder pipettiert und mit deionisiertem Wasser auf 25 mL aufgefüllt. Nach dem homogenisieren wurden 10 mL entnommen¹ und in Reagenzglas 2 pipettiert. Es wurden weitere 5 mL vom Messzylinder entnommen und verworfen. Die verbleibenden 10 mL wurden mit deionisiertem Wasser auf 25 mL aufgefüllt, wovon wieder 10 mL entnommen und in Reagenzglas 3 pipettiert wurden. Diese Prozedur wurde wiederholt, bis man 6 Reagenzgläser mit jeweils verschiedenen Konzentrationen an Fe³⁺_(aq), SCN⁻_(aq) und $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ hatte - deutlich erkennbar an der abnehmenden Intensität der roten Färbung.

Die Messung mit dem Vis-Photometer erfolgte in Glasküvetten ($d = 1.6 \text{ cm}$), die ca. 10 mL der Probelösung aus den Reagenzgläsern der Verdünnungsreihe enthielten. Die Probelösung wurde durch vorsichtiges Schütten in die Küvetten überführt, wobei darauf geachtet wurde, eine saubere, trockene Küvette zu verwenden, um ungewollte Konzentrationsänderungen zu vermeiden. Die Messung der Extinktion $E_{\lambda_{\text{max}}}$ erfolgte beim Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$. Für die Messung wurde die Methode *Eisenthiocyanat - Nr. 1001* verwendet, die bereits eine entsprechende Kalibriergerade enthält². Als Ergebnis der Messung bekam man die Konzentration von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ sowie die entsprechende Extinktion $E_{\lambda_{\text{max}}}$.

¹Vollpipette

²die Bedienung des Photometers erfolgte durch den Assistenten, der auch die Hintergrundkorrektur der Grundabsorption vom Lösungsmittel H₂O durchführte

2.3 Auswertung

Um die Komplexbildungskonstante berechnen zu können, müssen die Gleichgewichtskonzentrationen der an der Reaktion beteiligten Spezies bekannt sein.

Bei der Verdünnungsreihe wird in jedem Schritt die Konzentration von SCN^- halbiert, da das Volumen durch die Zugabe von jeweils 10 mL der verdünnten $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ verdoppelt wird ($V_2 = 20 \text{ mL}$). Für die $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ Konzentration in den Reagenzgläsern ergibt sich eine Folge, wie in (2) dargestellt. Die genannten Konzentrationen entsprechen den Anfangskonzentrationen und sind in Tabelle 2 aufgelistet.

$$[\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]_{n+1} = \frac{V_n}{V_{n+1}} \cdot [\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]_n = \frac{10}{25} \cdot [\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]_n = 0.4 \cdot [\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]_n \quad (2)$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen lassen sich wie in (3) und (4) angeführt berechnen. Die Konzentration von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ im Gleichgewicht ($[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}_{\text{eq.}}$) wurde mit dem Vis Photometer bestimmt.

$$[\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]_{\text{eq.}} = [\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]_0 - [\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}_{\text{eq.}} \quad (3)$$

$$[\text{SCN}^-_{(\text{aq})}]_{\text{eq.}} = [\text{SCN}^-_{(\text{aq})}]_0 - [\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}_{\text{eq.}} \quad (4)$$

Durch Einsetzen dieser Gleichgewichtskonzentration in (1) errechnet sich die gesuchte Komplexbildungskonstante. Die theoretischen Gleichgewichtskonzentrationen von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ lassen sich ausgehend von der gemessenen Extinktion, dem bekannten molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 4250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und der Schichtdicke $d = 1.6 \text{ cm}$ mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnen:

$$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}_{\text{theoret.,eq.}} = \frac{E_{\lambda_{\text{max}}}}{\varepsilon_{\lambda_{\text{max}}} \cdot d} \quad (5)$$

Mit dieser Konzentration kann analog zu oben die Komplexbildungskonstante berechnet werden. Die beiden erhaltenen Konstanten können hinsichtlich Genauigkeit miteinander verglichen werden.

2.4 Messdaten

In den Tabellen 3 und 4 sind alle Messwerte angeführt, die im Rahmen der Versuchsdurchführung wie in 2.2 beschrieben, gemessen wurden. Tabelle 2 enthält die Konzentrationen der Verdünnungsreihe.

Tabelle 2: Ausgangs- und Anfangskonzentrationen

Nr.	V_1 in ml	$[\text{SCN}^-_{(\text{aq})}]$ in M	$[\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]$ in M	V_2 in ml	$[\text{SCN}^-_{(\text{aq})}]_0$ in M	$[\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]_0$ in M
1	10	0.002	0.2	20	0.001	0.10
2	10	0.002	0.08	20	0.001	0.040
3	10	0.002	0.03	20	0.001	0.016
4	10	0.002	0.01	20	0.001	0.0064
5	10	0.002	0.005	20	0.001	0.0026
6	10	0.002	0.002	20	0.001	0.0010

Tabelle 3: Messergebnisse und Komplexbildungskonstanten - Konzentrationen in mol L⁻¹

Nr.	$[\text{Fe}^{3+}]_{eq.}$	$[\text{SCN}^-]_{eq.}$	$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}_{eq.}$	β_1
1	9.90×10^{-2}	2.80×10^{-5}	9.72×10^{-4}	351
2	3.90×10^{-2}	2.80×10^{-5}	9.72×10^{-4}	890
3	1.51×10^{-2}	1.48×10^{-4}	8.52×10^{-4}	381
4	5.94×10^{-3}	5.37×10^{-4}	4.63×10^{-4}	145
5	2.34×10^{-3}	7.75×10^{-4}	2.25×10^{-4}	124
6	9.30×10^{-4}	9.06×10^{-4}	9.40×10^{-5}	112

 Tabelle 4: Messergebnisse und Komplexbildungskonstanten - Konzentrationen in mol L⁻¹

Nr.	$E_{\lambda_{max}}$	$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}_{th.,eq.}$	$[\text{Fe}^{3+}]_{eq.}$	$[\text{SCN}^-]_{eq.}$	β_2
1	4.5	6.62×10^{-4}	9.93×10^{-2}	3.38×10^{-4}	19.7
2	4.5	6.62×10^{-4}	3.93×10^{-2}	3.38×10^{-4}	49.8
3	4.281	6.30×10^{-4}	1.54×10^{-2}	3.70×10^{-4}	111
4	2.871	4.22×10^{-4}	5.58×10^{-3}	5.78×10^{-4}	122
5	1.491	2.19×10^{-4}	2.34×10^{-3}	7.81×10^{-4}	120
6	0.559	8.22×10^{-5}	9.42×10^{-3}	9.18×10^{-4}	95.1

3 Ergebnisse und Diskussion

Wird die Komplexbildungskonstante aus der gemessenen Konzentration von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ berechnet, ergibt sich folgender Wert: $\beta_1 = 334 \pm 297$ ($s = \pm 297, \alpha = 0.05, N = 6$). Der Ausreißertest nach Grubbs liefert, dass bei Messung 2 ein Ausreißer vorliegt. Der ausreißerbereinigte Wert für die Komplexbildungskonstante lautet nun: $\beta_1 = 223 \pm 132$ ($s = \pm 132, \alpha = 0.05, N = 5$).

Wird die Komplexbildungskonstante aus der gemessenen Extinktion berechnet, ergibt sich folgender Wert: $\beta_2 = 86.3 \pm 42.1$ ($s = \pm 42.1, \alpha = 0.05, N = 6$). Ein Ausreißertest nach Grubbs liefert für diesen Datensatz keinen Ausreißer.

Beide, auf unterschiedliche Weise berechneten Komplexbildungskonstanten weichen recht stark vom Literaturwert ab ($\beta_{\text{Lit.}} = 134$ bei $T = 20^\circ\text{C}$)³. Aufgrund der geringen Präzision der Messung⁴ liegt der Literaturwert aber in der Verteilung beider berechneten, experimentellen Werte ($\alpha = 0.05$). Für diese Abweichungen werden im Folgenden Erklärungen gesucht.

Grundsätzlich können bei der Reaktion von $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ mit $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$ mehrere Komplexe entstehen. So sind beispielsweise die Komplexe $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_4\text{SCN}_2]^+$ oder $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_3\text{SCN}_3]$ denkbar. Welcher Komplex nun tatsächlich entsteht, hängt von den Bedingungen ab. Bei den in diesem Versuch gegebenen Bedingungen ist die Bildung von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ am wahrscheinlichsten, da eine $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$ Lösung mit geringer Konzentration verwendet wurde [4, S. 125]. Die Entstehung anderer Komplexe kann demnach tatsächlich vernachlässigt werden. Da wie in [4, S. 125] beschrieben, der pH-Wert auf die Reaktion einen großen Einfluss hat, dieser jedoch nicht bestimmt wurde bzw. nicht bekannt ist, könnte dies eine Fehlerquelle sein. Wie oben beschrieben, werden deutlich unterschiedliche Werte für die Komplexbildungskonstante bei unterschiedlicher Auswertung erhalten. Dies unterstützt die Vermutung, dass die Kalibrierung des Messgerätes bzw. dessen Einstellungen fehlerbehaftet sind. Eine weitere Fehlerquelle liegt natürlich in der Herstellung der Verdünnungsreihe.

Wie aus den Messdaten in 2.4 abgelesen werden kann, weichen die ersten drei Messwerte bei beiden Berechnungsmethoden am stärksten vom Literaturwert ab. Dies lässt sich durch die hohe Konzentration an $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ und $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ erklären. Da $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ bei $\lambda = 485\text{ nm}$ auch absorbiert, wird dessen Konzentration in jene von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ unfreiwillig miteinbezogen. Das bedeutet, die gemessene $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}$ Konzentration und damit die Komplexbildungskonstante sind zu hoch. Bei niedrigeren $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ Konzentrationen ist dieser Fehler nicht so groß, weswegen die Werte der Messungen 4,5 und 6 sich dem Literaturwert für die Komplexbildungskonstante annähern. Der auf diese Weise berechnete Wert aus den Daten von Tabelle 3 lautet $\beta_1 = 127.0 \pm 30.7$ ($s = \pm 16.7, \alpha = 0.05, N = 3$) und kommt dem Literaturwert schon sehr nahe. Wird der Wert aus den Daten von Tabelle 4 (aus der gemessenen Extinktion) berechnet, ergibt sich $\beta_2 = 112.0 \pm 27.6$ ($s = \pm 15.0, \alpha = 0.05, N = 3$). Zu beachten ist, dass bei diesen Werten auch die Präzision in einem annehmbaren Rahmen liegt.

Dass die Messungen bei höheren Konzentrationen nicht berücksichtigt werden müssen, geht auch aus den Graphen in Abbildung 1 und 2 hervor. Bei geringen Konzentrationen kommen die Messwerte den Werten des linearen Modells, das mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnet wurde, sehr nahe. Bei größeren Konzentrationen nimmt die Abweichung zu.

³die Temperatur im Labor zum Zeitpunkt der Messungen betrug in etwa 22°C , weswegen der Effekt der Temperatur auf den Vergleich als vernachlässigbar erachtet wird

⁴große Standardabweichungen

3.0.1 Auswertung der Abweichungen bei unterschiedlichen Konzentrationen

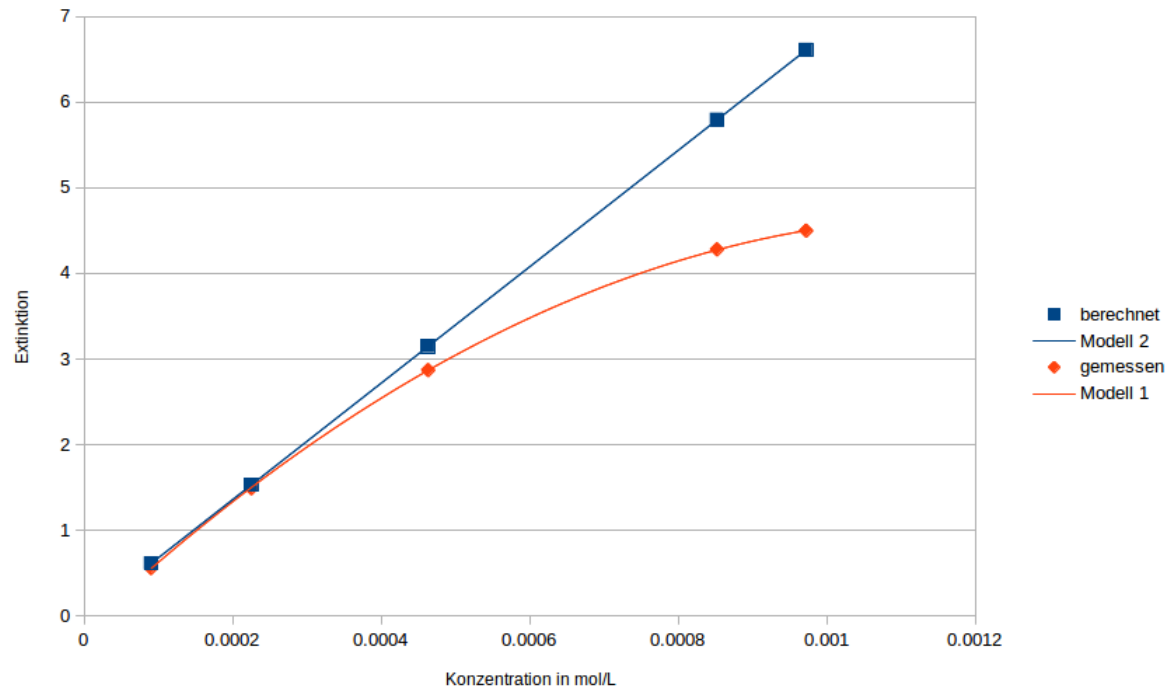


Abbildung 1: Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}_{eq.}$:
 Modell 2 = $6800x - 7.25 \times 10^{-16}$, $R^2 = 1$; Modell 1 = $-3.40 \times 10^6 x^2 + 8.09 \times 10^3 x - 0.147$, $R^2 \approx 1$

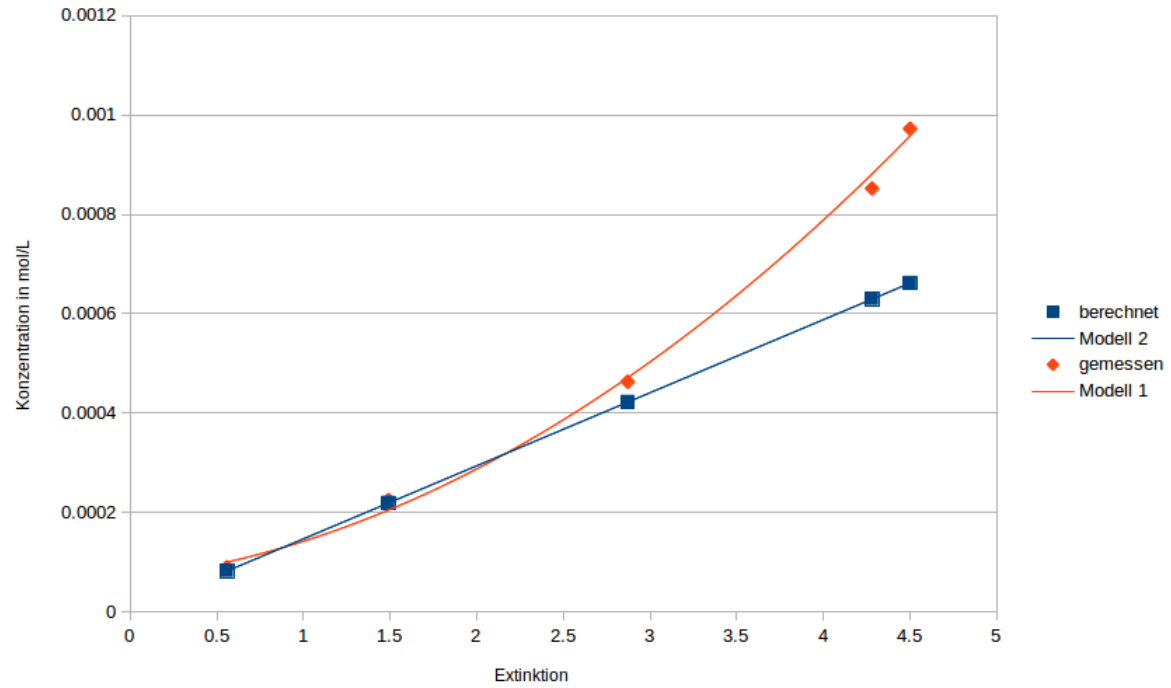


Abbildung 2: Auftragung der Konzentration gegen die Extinktion von $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{SCN}]^{2+}_{eq.}$:
 Modell 2 = $1.47 \times 10^{-4}x$, $R^2 = 1$; Modell 1 = $3.50 \times 10^{-5}x^2 + 4.06 \times 10^{-5}x - 6.65 \times 10^{-5}$, $R^2 = 0.998$

Reaktionsverzeichnis

Reaktion Rgl. 1	2
---------------------------	---

Literaturverzeichnis

- [1] Wolfgang Viertl et al. *Versuchsvorschriften PR Allgemeine Chemie - Universität Innsbruck*. 2019 (siehe S. 1).
- [2] Peter Atkins, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller und Fraser Armstrong. *Inorganic Chemistry*. 6th edition. Oxford: Oxford University Press, 2014 (siehe S. 2).
- [3] Georg Schwedt. *Taschenatlas der Analytik*. 3. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007 (siehe S. 2).
- [4] Rolf Pohling. *Chemische Reaktionen der Wasseranalyse*. Springer Spektrum, 2015 (siehe S. 6).

Abbildungsverzeichnis

1 Graph Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration, Quelle: Autor	7
2 Graph Auftragung der Konzentration gegen die Extinktion, Quelle: Autor	8

Tabellenverzeichnis

1 Materialienliste, Quelle: Autor	3
2 Ausgangs- und Anfangskonzentrationen, Quelle: Autor	4
3 Messergebnisse und Komplexbildungskonstanten 1, Quelle: Autor	5
4 Messergebnisse und Komplexbildungskonstanten 2, Quelle: Autor	5