

A34: Lambert Beer'sches Gesetz - Zerfall des Manganoxalat-Ions

Gruppe:

Betreuer:

20. April 2024

In diesem Versuch wird der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε von einem $Cu(NH_3)_4^{2+}$ -Komplexes in Wasser bestimmt, durch Messung der wellenlänge maximaler Absorbanz λ_{max} .

Im zweiten Teil des Versuch wird der Zerfall von Manganoxalat-Komplexen spektroskopisch beobachtet und die Geschwindigkeitskonstante bestimmt.

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Lambert-Beer'sches-Gesetz

Grundlage dieses Versuches ist das Lambert-Beersche Gesetz mit der Formel

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (1)$$

dabei ist

A = Absorbanz

I_0 = Intensität des einfallenden Lichts

I = Intensität des transmittierten Lichts

ε = der Extinktionskoeffizient

d = Schichtdicke (1cm)

c = Konzentration

Für den Intensitätsverlust des Lichts gilt außerdem

$$dI = -k \cdot I \cdot dx \quad (2)$$

und als Integration von $x = 0$ bis $x = d$

$$I = I_0 \cdot e^{-kd}, \quad (3)$$

mit k als Proportionalitätsfaktor. Dabei gilt der Zusammenhang

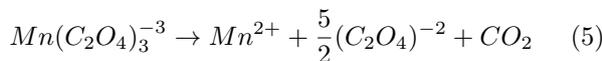
$$k = \frac{\varepsilon}{0,43} \cdot c \quad (4)$$

für k und ε .

Als Messmethode wird die UV-VIS-Spektroskopie verwendet, hierbei wird elektromagnetische Strahlung durch eine Probe gesendet und nach dem Durchdringen der Probe wird die Intensität der austretenden Strahlung gemessen und so die Absorbanz der Probe bestimmt. Es wird während der Messung die Wellenlänge verändert, da jeder Stoff unterschiedliche Wellenlängen unterschiedlich gut absorbieren kann.

1.2 Zerfall des Manganoxalat-Ions

Für den Zerfall des Manganoxalat-Ions wird sich wiederum die Absorbanz der maximal absorbierten Wellenlänge angeschaut. Dabei zerfällt das Manganoxalat-Ion gemäß der Reaktion (5) als Reaktion 1. Ordnung.



Es gilt

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (6)$$

und als Integral von t_0 bis t

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}, \quad (7)$$

hierbei ist zu beachten, dass k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante darstellt. Außerdem gilt Gl.1 und in Kombination mit Gl.6 ergibt sich

$$\frac{c}{c_0} = \frac{A(t)}{A_0} = e^{-kt}, \quad (8)$$

woraus dann

$$\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = -kt \quad (9)$$

folgt.

2 Durchführung

Es wurden sechs verschiedene Lösungen mit unterschiedlichen Mengen an Kupferlösung hergestellt, dabei wurden 0,5 mL, 1 mL, 2 mL, 4 mL, 6 mL und 8 mL einer 0,03 molaren $CuSO_4$ -Lösung mit jeweils 5 mL Ammoniumoxid-Lösung gemischt und auf 25 mL aufgefüllt. Die Konzentrationen und Fehler werden mit den Formeln

$$c = \frac{V_{Pipette} \cdot c_{Ausgang}}{V_{Messkolben}} \quad (10)$$

und

$$\Delta c = \frac{\Delta V_{Pip} \cdot c_{Ausgang}}{V_{Kolben}} + \Delta V_{Kolben} \cdot \frac{V_{Pip} \cdot c_{Ausgang}}{V_{Kolben}^2} \quad (11)$$

brechnet. Im zweiten Teil des Versuches wurde der Zerfall des Manganoxalat-Ion spektroskopisch gemessen. Dafür wurde eine Lösung von 17,5 mL 0,25 molare Oxalsäure, 2,5 mL 0,2 molare $MnSO_4$ -Lösung und 5 mL 0,02 molare $KMnO_4$ -Lösung hergestellt. Direkt nach der Zugabe des Kaliumpermanganat wurde ein Teil die Lösung in eine Küvette gefüllt und der Zerfall gemessen.

3 Ergebnisse und Auswertung

Es wurde anhand der maximalen Konzentration des Kupfertetramin-Komplexes ($0,0096 \frac{mol}{L}$) die Wellenlänge $\Lambda_{max} = 603nm$ mit der höchsten Absorbanz $A = 0,393$ bestimmt. Für alle weiteren Absorbanz Bestimmungen wurde diese Wellenlänge verwendet.

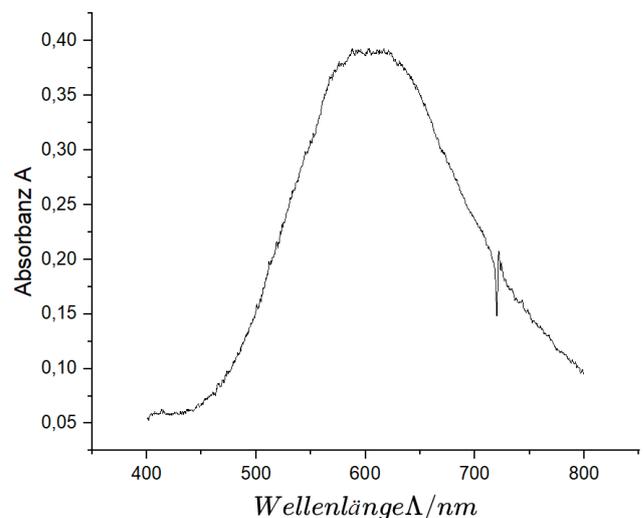


Abbildung 1: Auftragung der Absorbanz gegen die Wellenlänge für $c(Cu(NH_3)_4^{2+}) = 0,0096 \frac{mol}{L}$

Tabelle 1: Die maximale Absorbanz A von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ in Abhängigkeit der Konzentration c

c	0,0006	0,0012	0,0024	0,0048	0,0072	0,0096
A	0,021	0,053	0,098	0,191	0,288	0,393

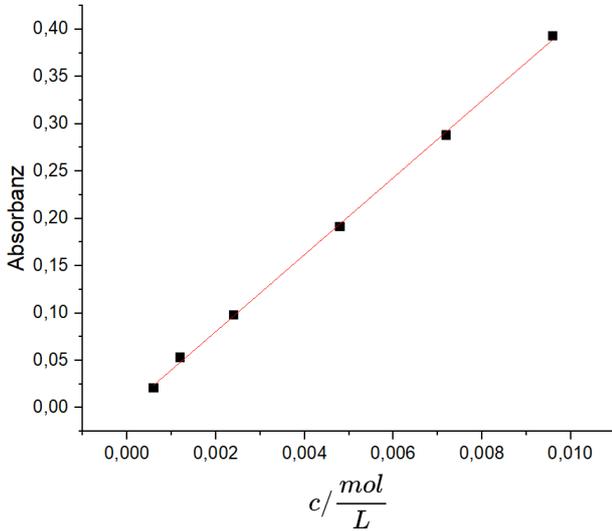


Abbildung 2: Auftragung der Absorbanz gegen die untersuchten Konzentrationen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ und die dazugehörige lineare Regression.

Die Steigung des Graphen in Abbildung 2 ist der Wert des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ . Aus der Auftragung erhalten wir

$$\epsilon = 40,61 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}. \quad (12)$$

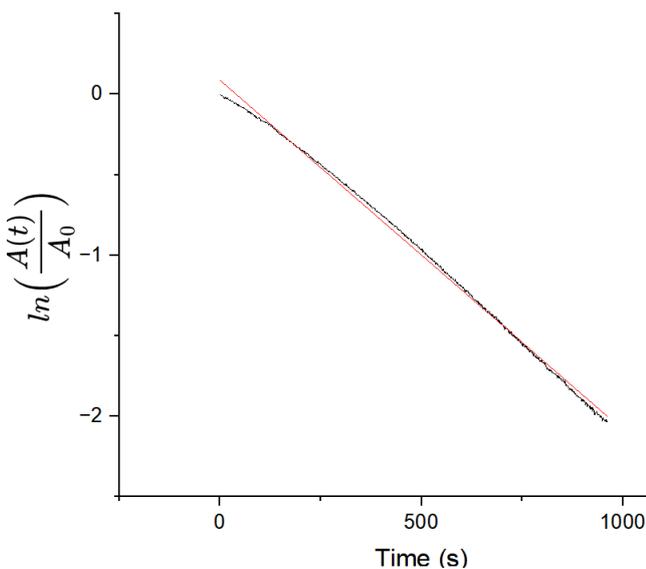


Abbildung 3: Auftragung $\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right)$ gegen t und linearer Fit vom Zerfall des Manganoxalats.

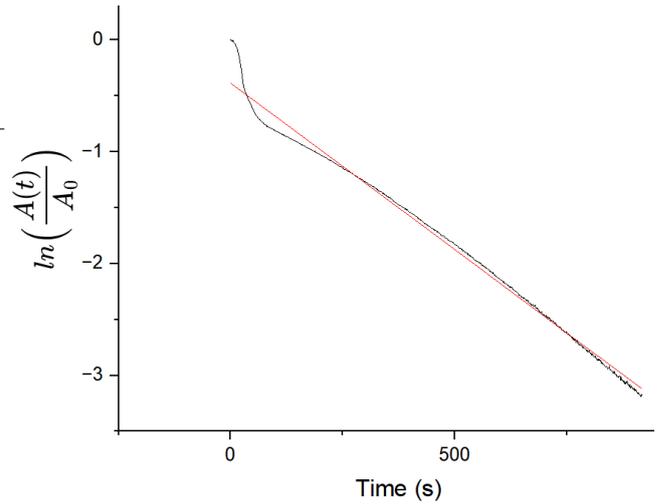


Abbildung 4: Auftragung $\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right)$ gegen t und lineare Regression vom Zerfall des Manganoxalats im zweiten Versuch.

Aus der Steigung des Graphen 3 wird die Geschwindigkeitskonstante k des Manganoxalatzersfalls ermittelt. Für die lineare Regression gilt

$$\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = 0,087 - 0,0022 \cdot t, \quad (13)$$

somit erhalten wir für k einen Wert von $0,0022 \frac{1}{s}$.

4 Fehlerdiskussion

Tabelle 2: Fehlerabschätzung

c / $\frac{\text{mol}}{L}$	Fehler	A	Fehler
0,0006	$\pm 3,07 \cdot 10^{-7}$	0,021	0,003
0,0012	$\pm 6,53 \cdot 10^{-7}$	0,053	0,003
0,0024	$\pm 2,23 \cdot 10^{-6}$	0,098	0,003
0,0048	$\pm 5,07 \cdot 10^{-6}$	0,191	0,003
0,0072	$\pm 8,52 \cdot 10^{-6}$	0,288	0,003
0,0096	$\pm 1,26 \cdot 10^{-5}$	0,393	0,00393

In Tabelle 2 sind die Fehler der Konzentrationen und der Absorbanz gegeben, der Fehler des Extinktionskoeffizienten ϵ wird durch die lineare Auftragung erhalten (s. Gleichung (11) und hat einen Fehler von $\pm 0,53 \cdot \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$. Der Literaturwert für den Extinktionskoeffizienten[1] liegt bei

$$\epsilon = 50 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}. \quad (14)$$

Der gemessene Extinktionskoeffizient $\epsilon = 40,61 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$ hat eine Abweichung zum Literaturwert von

$$\Delta\epsilon = (50 - 40,61) \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}} = 9,39 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}. \quad (15)$$

Dieser Fehler kann aus den in Tabelle 2 genannten Fehlerquellen zwar auch stammen, aber sind nicht

genügend für eine solche Abweichung. Weitere Gründe können Verunreinigungen von Chemikalien und Glasgeräten sein, aber auch menschlich ungenaues Arbeiten.

In Abbildung 3 ist der Graph für den Zerfall von Manganoxalat zu sehen. Die graphisch erhaltene Steigung, die der Geschwindigkeitskonstante äquivalent ist, beträgt $0,0022 \frac{1}{s}$ und einen Fehler von $\pm 3,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{s}$. In der Literatur findet sich der Wert $0,0019 \frac{1}{s}$ [2]. Der Unterschied zwischen dem gemessenen Wert und der Literatur ist sehr gering und mit Pipettenfehler und Verunreinigungen zu erklären. (Die zweite Messreihe wird vernachlässigt, da sie am Anfang einen großen Sprung hat.)

5 Zusatzfrage

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

Moleküle können von Strahlung, also auch von elektromagnetischer Strahlung angeregt werden. Dabei absorbiert ein Molekül die Strahlung und ein Elektron geht in einen angeregten Zustand über. Hier passiert was wenn die Lösung mit dem Kupfer sich blau färbt oder sich die Manganoxalat-Lösung entfärbt.

Für die Freiheitsgrade gilt, dass auch diese sich durch elektromagnetische Strahlung ändern können, zum Beispiel die Schwingungs- oder Rotationsfreiheitsgrade. Dabei können die Schwingungsfreiheitsgrade nicht ohne die Rotationsfreiheitsgrade angeregt werden, da nicht alle Kombinationen von Freiheitsgraden gehen, und bestimmte Moleküle nur bestimmte Freiheitsgrade erreichen können. Das Rotationsspektrum ist dabei

im Mikrowellenbereich und das Schwingungsspektrum im IR-Bereich. Außerdem gibt es noch den Kernspin, dessen Anregungen in NMR-Analysen verwendet werden.

6 Gute wissenschaftliche Praxis

Wissenschaftliche Integrität ist die Basis für das Vertrauen der Öffentlichkeit in die Forschung. Am KIT verpflichtet die Satzung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis alle Mitglieder zur Einhaltung der Grundprinzipien guter wissenschaftlicher Praxis. Hierzu zählt die Angabe aller verwendeten Hilfsmittel. Für die Erstellung dieses Protokolls wurden neben den im Literaturverzeichnis genannten Quellen folgende Hilfsmittel verwendet (Bitte ankreuzen, sofern verwendet.):

- Keine Verwendung weiterer Hilfsmittel
- Chatgpt oder äquivalente Programme:
- Altprotokolle: Gruppe 16 WS22/23 Jemina Enkelmann und Kevin Hafermann, Gruppe 20 WS23/24 Julian Müssele und Nikita Strokatov
- (Vorlesungs-)Skripte:
- Nicht wissenschaftlich zitierfähige Internetquellen, z. B. Wikipedia:
- Korrektur- und sonstige Hilfen:

6. Literatur

- (1) Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*; VCH: 1996, S. 1052.
- (2) Nikolaychuk, P. A.; Vayner, M. M. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics Vol. 1: Issue 2* **2016**, S.54.