

Hinweis: Bitte bringen Sie zum Versuchstag einen USB-Stick mit.

**Inhaltsverzeichnis**

1	Theoretische Grundlagen	1
1.1	Brillantgrünsolvolyse	1
1.2	Das Lambert-Beersche Gesetz	2
1.3	Isobestischer Punkt	2
1.4	pH-Wert	3
2	Versuchsaufbau	3
2.1	Spektralphotometer	3
2.2	Chemikalien	3
3	Platzausstattung	4
3.1	Arbeitsplatz	4
3.2	Chemikalien	4
4	Arbeitshinweise	4
4.1	Bedienung des Thermostaten	4
4.2	Pipettieren mit Mikropipetten	4
4.3	Bedienung des pH-Meters	4
5	Durchführung	5
5.1	Vorbereitung	5
5.2	Extinktionsspektrum von Brillantgrün	5
5.3	Extinktions-Zeit-Kurven	5
5.4	Zeitversetzte Spektren	6
5.5	Versuchsende	6
6	Auswertung	6
7	Vorbereitung auf das Kolloquium	6
8	Literaturverzeichnis	6
A	Gefahren- und Sicherheitshinweise der Chemikalien	7
A.1	Borsäure Gemisch	7
A.2	Kalilauge 0,1 mol/L	7
B	Vorlage für die Wertetabelle	8

**1 Theoretische Grundlagen**

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Brillantgrünsolvolyse soll in Abhängigkeit des pH-Wertes untersucht und die Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden.

**1.1 Brillantgrünsolvolyse**

**1.1.1 Kinetik**

Das dunkelgrüne Brillantgrün B reagiert unter Zugabe von Wasser oder Hydroxidionen zu seiner Carbinolbase C, die farblos erscheint (Abbildung 1). Das Geschwindigkeitsgesetz mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  lautet daher [FK91]

$$\frac{dc(B)}{dt} = -k_1 c(OH^-) c(B) - k_2 c(H_2O) c(B) \tag{1}$$

Damit handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung. Im Folgenden werden sinnvolle Annahmen gemacht, die die Reaktion zweiter Ordnung in eine erster Ordnung überführen.

1. Die Wasser-Konzentration ist konstant.

Diese Annahme ist sinnvoll, da in wässriger Lösung ein Überschuss an Wassermolekülen vorliegt und sich die Konzentration im Verlauf der Reaktion daher kaum ändert. Die Wasser-Konzentration kann daher in eine neue Geschwindigkeitskonstante einbezogen werden, der Teilgeschwindigkeitskonstanten  $k'_2$ .

$$k'_2 = k_2 c(H_2O) \tag{2}$$

2. Die Hydroxidionen-Konzentration ist konstant.

Diese Annahme kann gemacht werden, da der pH-Wert der im Versuch verwendeten Lösung durch ein Puffersystem konstant gehalten wird.

$$k'_1 = k_1 c(OH^-) \tag{3}$$

Mit diesen Annahmen lässt sich Gleichung 1 zu

$$\frac{dc(B)}{dt} = - \underbrace{(k'_2 + k'_1)}_{=k} c(B) \tag{4}$$

vereinfachen. Die Darstellung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante  $k$  als

$$k = k'_2 + k_1 c(OH^-) \tag{5}$$

erlaubt eine Bestimmung der Teilgeschwindigkeitskonstanten  $k'_2$  und  $k'_1$  durch die Auftragung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k$  gegen die Hydroxidionenkonzentration. Auch wird nun ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erhalten.

$$\frac{dc(B)}{dt} = -k c(B) \tag{6}$$

Diese Gleichung ist durch Separation der Variablen und anschließender Integration zu lösen.

$$\ln \left( \frac{c(B)_t}{c(B)_{t_0}} \right) = -k(t - t_0) \tag{7}$$

Dabei beschreibt der Term  $c(B)_{t_0}$  die Konzentration von Brillantgrün zum Zeitpunkt  $t_0$ . Es ist zweckmäßig, den Zeitpunkt  $t_0$  auf den Start der Messung zu legen, also  $t_0 = 0$ .

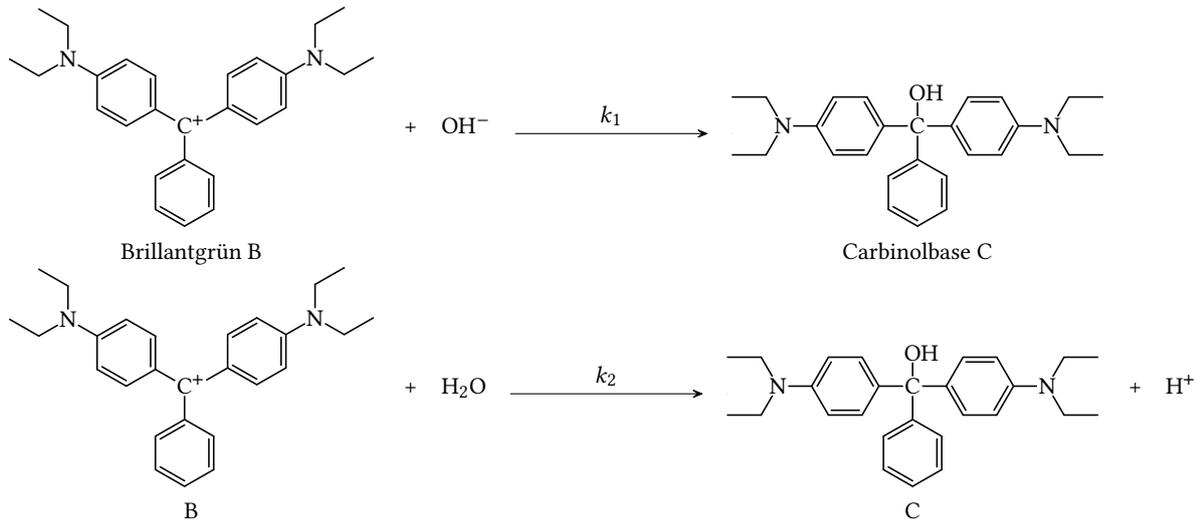


Abbildung 1: Reaktionsgleichung von Brillantgrün mit Hydroxidionen und Wasser

### 1.2 Das Lambert-Beersche Gesetz

Wird monochromatisches Licht mit der Intensität  $I_0$  durch eine lichtabsorbierende Substanz geleitet, verlässt es die Substanz mit der geringeren Intensität  $I$ . Die differentielle Abnahme der Intensität  $-dI$  ist in guter Näherung proportional zu der im differentiellen Wegabschnitt  $d\ell$  vorherrschenden Intensität  $I$ . Die Proportionalitätskonstante wird  $k'$  genannt.

$$-dI = k' I d\ell \quad (8)$$

Durch Separation der Variablen und anschließender Integration erhält man, unter Berücksichtigung der Logarithmengesetze, das Bouguer-Lambertsche Gesetz.

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = k' \ell \quad (9)$$

Es wird eine neue Konstante  $k$  eingeführt um den natürlichen Logarithmus in den dekadischen Logarithmus zu überführen. Der dekadische Logarithmus des Verhältnisses  $I_0/I$  wird Extinktion  $E$  genannt.

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = k \ell \quad (10)$$

Nach dem Beerschen Gesetz ist die Proportionalitätskonstante  $k$  proportional zu der Konzentration  $c$ .

$$k = \epsilon c \quad (11)$$

Dabei ist  $\epsilon$  der molare dekadische Extinktionskoeffizient. Durch Einsetzen von Gleichung 11 in Gleichung 10 erhält man das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E = \log\frac{I_0}{I} = \epsilon c \ell \quad (12)$$

Die so erhaltenen Gesetze gelten unter folgenden Voraussetzungen:

1. Das Bouguer-Lambertsche Gesetz gilt nur für monochromatisches Licht in einem optisch homogenen Medium.
2. Das Beersche Gesetz gilt nur für Lösungen, in denen sich keine konzentrationsabhängigen Gleichgewichte einstellen.
3. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt nur für niedrig konzentrierte Lösungen, da nur hier die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vernachlässigbar sind.

### 1.3 Isosbestischer Punkt

Mithilfe einer einfachen Methode kann belegt werden, dass die Konzentrationen von Edukten und Produkten während einer Reaktion in einem festen stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen. Daraus folgt, dass die Reaktion ohne Folge- und Nebenreaktionen stattfindet und die oben dargestellten einfachen Kinetikgesetze gelten [FK91].

Bei Extinktionsmessungen wird die Extinktion als Funktion der Wellenlänge in einem Spektrum dargestellt. Für die Extinktion einer Reaktion, an der zwei absorbierende Substanzen A und B teilnehmen, gilt

$$E = \ell(\epsilon_A c_A + \epsilon_B c_B) \quad (13)$$

Die molaren Extinktionskoeffizienten sind wellenlängenabhängige Stoffkonstanten, ihr Verhältnis zueinander lässt sich durch einen Faktor  $\nu$  ausdrücken.

$$\epsilon_A = \nu \epsilon_B \quad (14)$$

Diese Beziehung kann in Gleichung 13 eingesetzt werden, wodurch man folgenden Zusammenhang erhält:

$$E = \ell \epsilon_B (\nu c_A + c_B) \quad (15)$$

Es wird der Fall untersucht, dass  $\nu$  das stöchiometrische Verhältnis wiedergibt, da sich dann der Term in den Klammern als Gesamtkonzentration  $c_0$  darstellen lässt. Damit sind alle Terme auf der rechten Seite konstant.

$$E = \ell \epsilon_B \underbrace{(\nu c_A + c_B)}_{c_0} = \text{konst} \quad (16)$$

Das bedeutet, dass die Extinktion an allen Punkten, an denen das Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten von A und B die Stöchiometrie wiedergibt, konstant ist. Diese Punkte werden isosbestische Punkte genannt. Betrachtet man mehrere zeitlich versetzt aufgenommene Spektren in einem Graphen, so handelt es sich bei der Wellenlänge, bei der sich alle Kurven schneiden, um den isosbestischen Punkt. Wie viele isosbestische Punkte beobachtet werden können liegt unter anderem am Spektrum von Edukt und Produkt.

### 1.3.1 Extinktionsmessung von Brillantgrün

Brillantgrün besitzt eine Extinktionsbande im sichtbaren Lichtspektrum und erscheint daher grün. Die Carbinolbase hingegen erscheint farblos. Die Konzentrationsabnahme lässt sich daher spektralphotometrisch verfolgen [FK91]. Da der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  für Brillantgrün besonders groß ist, reichen schon geringste Konzentrationen dieser Substanz aus, um Lösungen grün zu färben. Einsetzen des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gleichung 12)

$$E(t) = \epsilon c(B)_t \ell \quad E(t = t_0) = E_0 = \epsilon c(B)_{t_0} \ell \quad (17)$$

in Gleichung 7 liefert mit  $t_0 = 0$  dann unmittelbar

$$\ln\left(\frac{E(t)}{E_0}\right) = -kt \quad (18)$$

Dabei ist  $E_0$  die Extinktion zum Zeitpunkt  $t = 0$ , also dem Start der Messung.

Diese Beziehung ermöglicht es die Gesamtgeschwindigkeitskonstante zu ermitteln, indem man  $\ln\left(\frac{E}{E_0}\right)$  als Funktion der Messzeit  $t$  aufträgt und die Steigung mithilfe eines Fits bestimmt.

Dabei gilt Gleichung 18 nur unter der Voraussetzung, dass bei der Wellenlänge, bei der die Extinktion  $E$  gemessen wird, ausschließlich der Farbstoff Brillantgrün absorbiert. Um zu prüfen, ob diese Voraussetzung erfüllt ist, müssen die Extinktionsspektren der Reinsubstanzen Brillantgrün und Carbinolbase aufgenommen werden. Während diese Messung im Fall des Brillantgrüns direkt erfolgen kann, kann das Spektrum der Carbinolbase nur indirekt ermittelt werden, weil diese erst im Verlauf der Reaktion gebildet wird. Daher werden mehrere Spektren der Reaktionslösung zeitlich versetzt aufgenommen.

### 1.4 pH-Wert

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Konzentration an Oxoniumionen. Definitionsgemäß wird die Konzentration an Oxoniumionen in der Einheit  $\text{mol L}^{-1}$  angegeben.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\text{mol L}^{-1}}\right) \quad (19)$$

Der pH-Wert wird mit Hilfe einer Glaselektrode bestimmt. Analog dazu ist der pOH-Wert

$$\text{pOH} = -\log\left(\frac{c(\text{OH}^-)}{\text{mol L}^{-1}}\right) \quad (20)$$

Aus dem Ionenprodukt der Autoprotolysereaktion von Wasser folgt

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (21)$$

## 2 Versuchsaufbau

In diesem Versuch wird die Kinetik der Brillantgrünsolvolyse in Abhängigkeit von dem pH-Wert bei konstanter Temperatur untersucht. Zur Messung des pH-Wertes wird ein digitales pH-Meter mit Glaselektrode verwendet. Die Konzentrationsänderungen des Brillantgrüns werden durch Messungen der Absorption mit einem Spektralphotometer mit temperierbarem Probenhalter verfolgt.

### 2.1 Spektralphotometer

Im Versuch wird ein handelsübliches Spektralphotometer benutzt. Der Aufbau des Spektralphotometers ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Die Lichtquelle dient dazu, ein möglichst breites Wellenlängenspektrum zur Verfügung zu stellen. Üblicherweise verwendet man hierzu Wolfram-, Deuterium- oder Xenonlampen, letztere wird im Praktikum eingesetzt. Aufgabe des Monochromators ist es, das einfallende Licht nach der Wellenlänge aufzuteilen (zu „monochromatisieren“), so dass immer nur Licht eines möglichst engen Spektralbereichs durch die Probe strahlt. Als Monochromatoren verwendet man Prismen oder, wie in diesem Versuch, Gitter. Nach dem Durchstrahlen der Küvette wird die Lichtintensität mit Hilfe von Photomultipliern oder Photodioden in elektrischen Strom umgewandelt und gemessen.

Der Strahlengang des verwendeten Spektralphotometers ist in Abbildung 3 dargestellt.

Die verwendete Küvette besteht aus Quarzglas, da herkömmliches Glas in dem betrachteten Wellenlängenbereich zu stark absorbiert. Um die Messung bei einer kontrollierten Temperatur durchzuführen, befindet sich im Photometer eine Temperierhalterung, in die die Küvette gesteckt wird. Mithilfe eines Thermostaten kann diese Temperatur eingestellt und konstant gehalten werden.

Die Quarzküvette besitzt zwei klare (Strahldurchführung) und zwei mattierte Seitenwände. Für die Messungen im Photometer muss die Küvette stets so in den Küvettenhalter gesetzt werden, dass der Lichtstrahl durch die klaren Seitenwände fällt. Achten Sie darauf, dass sie diese Seiten nie mit den Fingern berühren! Halten Sie die Küvette deshalb stets am obersten Ende der mattierten Seitenwände.

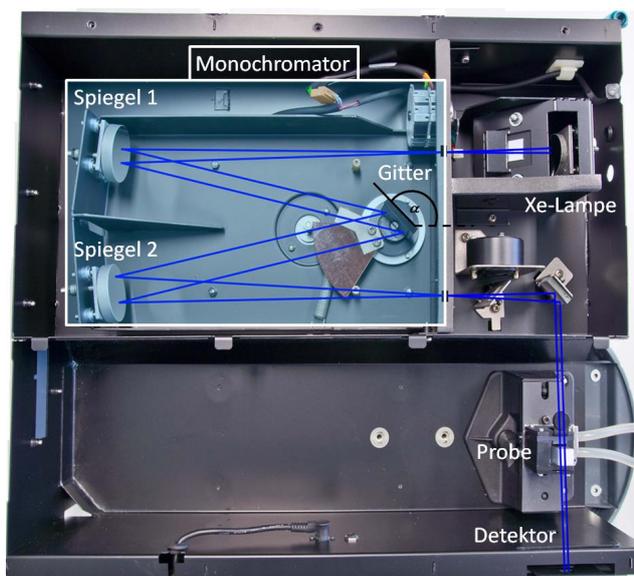


Abbildung 3: Strahlengang des CARY 50 Spektralphotometers.

### 2.2 Chemikalien

Folgende Lösungen stehen bereits angesetzt aus:

1. Wässrige Brillantgrün-Lösung mit einer Konzentration von  $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .
2. Vier Pufferlösungen A, B, C und D aus wässriger Borax-Stammlösung (Dinatriumtetraborat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ). Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit wässriger Kaliumhydroxid-Lösung ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Verschiedene Ionenstärken verfälschen die Messergebnisse. Mit Hil-

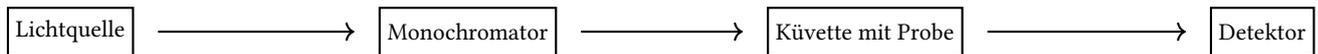


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Spektrometers

fe einer wässrigen Kaliumchlorid-Lösung ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) wurden die Pufferlösungen so eingestellt, dass alle Lösungen die selbe Ionenstärke an Kalium-Ionen besitzen.

### 3 Platzausstattung

Bitte melden Sie defekte oder nicht vorhandene Geräte und Materialien der Saalaufsicht.

#### 3.1 Arbeitsplatz

Anzahl	Gerät
1	Abfallgefäß für gebrauchte Pipettenspitzen
1	Aufbewahrungsgefäß für die pH-Elektrode
1	Becherglas 400 mL
6	Becherglas 50 mL
1	Computer mit Monitor, Tastatur und Maus
1	Digitalthermometer GMH 1150
1	Halterung für Mikropipetten
1	Küvettenhalterung
1	Mikropipette 1 mL
1	Mikropipette 5 mL
1	pH-Meter SI Analytics Lab845 mit pH-Elektrode
1	Pipettenspitzen in Vorratsgefäß
1	Präzisions-Glasküvette, 10 mm Schichtdicke
1	Präzisionswischtücher
1	Spektralphotometer Cary 50 Bio
1	Spritzflasche vollentsalztes Wasser
1	Stoppuhr
1	Thermostat Julabo 5

#### 3.2 Chemikalien

Behälter	Chemikalie
Schraubdeckelglas	Pufferlösung A
Schraubdeckelglas	Pufferlösung B
Schraubdeckelglas	Pufferlösung C
Schraubdeckelglas	Pufferlösung D
Braunglasflasche	Brillantgrünlösung
Gewindeflasche	Abfallflasche für Brillantgrün- und Pufferlösungen

## 4 Arbeitshinweise

### 4.1 Bedienung des Thermostaten

Der Thermostat besteht aus zwei Einheiten. In der unteren Einheit befindet sich ein Bad mit Thermostatflüssigkeit und Umwälzpumpe. Die obere Einheit besitzt einen Temperaturfühler, eine in die Thermostatflüssigkeit eintauchende Heizspirale und die Steuereinheit. Da der Thermostat keine Kühlfunktion besitzt, ist er an den Kühlwasserkreislauf angeschlossen.

Die Steuereinheit zeigt die aktuelle, im Bad vorherrschende Temperatur an. Beachten Sie, dass dies nicht die Temperatur im Gefäß ist, welches temperiert wird.

#### 4.1.1 Anschalten

1. Die obere Einheit des Thermostaten wird eingeschaltet.
2. Das Kühlwasser wird aufgedreht.
3. Falls der Thermostat dann **OFF** anzeigt, wird die Temperierung durch dreisekündiges Drücken der Taste **OK** angeschaltet.

#### 4.1.2 Einstellen der Temperatur

1. Einmaliges Drücken der Pfeiltasten auf der Bedieneinheit zeigt die eingestellte Temperatur an.
2. Drücken der Pfeiltasten erlaubt jetzt das Einstellen der Temperatur.
3. Ist die gewünschte Temperatur eingestellt, drückt man kurz auf **OK**, der Thermostat zeigt jetzt wieder die tatsächliche Temperatur der Thermostatflüssigkeit an und versucht durch Heizen oder Kühlen die eingestellte Temperatur zu erreichen.

#### 4.1.3 Ausschalten

1. Nach Beendigung des Versuches wird am Thermostat wieder die Starttemperatur eingestellt.
2. Das Gerät wird am Schalter ausgeschaltet.
3. Das Kühlwasser wird abgedreht.

### 4.2 Pipettieren mit Mikropipetten

Es stehen zwei Mikropipetten für das Pipettieren von Wasser und Brillantgrün mit entsprechenden Spitzen zur Verfügung. Die Spitzen für die Pufferlösungen brauchen während des Versuches nicht gewechselt zu werden. Die Spitzen für die Brillantgrünlösung müssen nach jedem Durchmischungsvorgang gewechselt werden.

Pipettieren Sie nicht direkt aus Vorratsgefäßen! Stattdessen wird die zu pipettierende Substanz in einem Becherglas vorgelegt. Überlegen Sie sich, wieviel Substanz Sie benötigen.

1. Setzen Sie zunächst die entsprechende Pipettenspitze auf den Konus der Pipette und drücken Sie diese leicht an. Berühren Sie die Spitze dabei nur am oberen Rand!
2. Drücken Sie den Pipettierknopf nach unten und stellen Sie sicher, dass Sie zwei verschiedene „Druckpunkte“ spüren.
3. Zur Probenaufnahme drücken Sie den Pipettierknopf zunächst *nur bis zum ersten Druckpunkt*. Tauchen Sie die Spitze jetzt in die Probelösung und lassen Sie den Pipettierknopf gleichmäßig zurückgleiten, so dass keine Luftblasen mit aufgezogen werden.
4. Zur Probenabgabe wird die Pipette in die Küvette gehalten und *jetzt bis zum zweiten Druckpunkt* durchgedrückt. Dabei wird die Spitze durch Überhub vollständig entleert.
5. Um die Spitze abzuwerfen wird die Pipette über ein Abfallgefäß gehalten und die graue Abwurfaste gedrückt.

### 4.3 Bedienung des pH-Meters

Das Messgerät besteht aus einer Glaselektrode und der Anzeigeeinheit. Die pH-Elektrode muss bei der Messung mindestens 2 cm in die Lösung eintauchen.

Zur Messung des pH-Wertes schalten Sie zunächst das Gerät mit der ON/OFF-Taste an. Warten Sie, bis das Gerät den pH-Wert der Flüssigkeit in der Halterung anzeigt.

Zum Messen des pH-Wertes muss die Glaselektrode in die Lösung eintauchen. Spülen Sie vor und nach jeder Messung die Elektrode mit destilliertem Wasser ab, um Verunreinigungen zu vermeiden.

Ziehen Sie nicht den Stecker des pH-Meters. Die Glaselektrode darf nicht austrocknen und muss nach jeder Benutzung in der entsprechenden (mit Flüssigkeit befüllten) Halterung aufbewahrt werden.

## 5 Durchführung

### 5.1 Vorbereitung

1. Schalten Sie den Computer an und melden Sie sich mit dem Benutzer `.\Praktikum` und dem Kennwort `Passwort*` an.
2. Stellen Sie den Thermostaten auf eine Temperatur von 25 °C ein und drehen Sie das Kühlwasser auf.
3. Messen Sie die pH-Werte der Pufferlösungen mithilfe des pH-Meters. Die Messung kann zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Durchführung erfolgen.

*Hinweis beim interaktiven Versuch:* Warten Sie etwa 10 Sekunden, bis sich der pH-Wert nach der Auswahl der Lösung auf einen konstanten Wert eingestellt hat. Klicken Sie dann auf `Reaktion erneut starten` und anschließend auf `Neues Spektrum aufzeichnen` bzw. `Neue Zeitserie aufzeichnen`.

### 5.2 Extinktionsspektrum von Brillantgrün

Nehmen Sie das Extinktionsspektrum von reinem Brillantgrün bei 25 °C im Wellenlängenbereich von 250 bis 800 nm auf.

1. Stellen Sie die Küvette in die Temperiervorrichtung des Photometers und geben Sie mit der Mikropipette ein Volumen von 2,5 mL Wasser in die Küvette.
2. Die Celsiustemperatur der Küvette mit der Probe wird vom Spektralphotometer automatisch gemessen und angezeigt. Warten Sie, bis dieser über einen Zeitraum von drei Minuten eine konstante Celsiustemperatur von 25 °C hat.
3. Starten Sie das Programm `Spektrum Brillantgrün`. Das Programm gibt zwei Meldungen aus, die angeben, dass keine Basislinienkorrektur vorliegt. Bestätigen Sie beide Meldungen mit `Ok`.
4. Erstellen Sie zunächst eine Basislinienkorrektur durch Drücken von `Baseline`. Der Vorgang ist beendet, wenn wieder alle Schaltflächen im Programm verfügbar sind.
5. Jetzt kann das Spektrum von Brillantgrün gemessen werden. Drücken Sie dazu `Start` und geben Sie den Speicherort und einen aussagekräftigen Dateinamen für Ihre Messdaten an. Die Dateien sollen im Ordner `D:\Userdaten\` als CSV-Datei gespeichert werden. Legen Sie darin einen Ordner mit Ihrer Gruppennummer an. Bestätigen Sie mit `Save`.
6. Geben Sie jetzt mit der Mikropipette ein Volumen von 0,3 mL der Brillantgrünlösung zu dem Wasser in die Küvette. Durchmischen Sie die Lösung sorgfältig durch wiederholtes Ansaugen und Ablassen der Mischung mithilfe der Pipette.
7. Drücken Sie zum Start der Messung im Dialogfenster `Sample Name` den Knopf `Ok`. Der Name, der an dieser Stelle angegeben wird, ist unerheblich. Daraufhin erscheint ein Fenster mit ablaufendem zwei-Minuten-Timer. Während dieser Zeit muss erneut `Ok` gedrückt werden, um die Messung zu beginnen.

8. Die Messung kann am Monitor verfolgt werden. Währenddessen werden nacheinander fünf Graphen vom Programm erstellt. Beendet ist die Messung sobald `Start` wieder hellgrau hinterlegt ist.
9. Wenn die Messung beendet ist, wird im Dialogfenster `Sample Name` der Knopf `Finish` gedrückt.
10. Lesen Sie in dem Diagramm die Wellenlänge des Extinktionsmaximums ab und notieren Sie diese. Für eine genauere Betrachtung des Extinktionsmaximums kann dieses, durch Halten der linken Maustaste und Einrahmung eines Diagrammabschnitts, vergrößert dargestellt werden. Schließen Sie das Programm. Die Werte werden automatisch gespeichert.
11. Entnehmen Sie die Küvette aus der Temperiervorrichtung und überprüfen Sie sie auf mögliche Verunreinigungen und Luftblasen. Leeren Sie den Inhalt der Küvette in das Abfallgefäß, spülen Sie die Küvette mit vollentsalztem Wasser aus und trocknen Sie diese mit fusselfreien Tüchern.

*Hinweis beim interaktiven Versuch:* Die Basislinienkorrektur ist unnötig. Verwenden Sie Puffer A für die Messung des Spektrums.

### 5.3 Extinktions-Zeit-Kurven

Messen Sie die Extinktion bei der Wellenlänge des Extinktionsmaximums von Brillantgrün für jeden der vier pH-Werte bei 25 °C über einen Zeitraum von jeweils 4 Minuten.

1. Befüllen Sie die Küvette mit 2,5 mL der Pufferlösung A und stellen Sie diese in die Temperiervorrichtung des Photometers.
2. Messen Sie die Temperatur der befüllten Küvette. Warten Sie, bis der Inhalt der Küvette über einen Zeitraum von drei Minuten eine konstante Temperatur von 25 °C hat.
3. Öffnen Sie das Programm `Extinktions-Zeit-Kurven`.
4. Stellen Sie über die Schaltfläche `Setup` die Wellenlänge des Extinktionsmaximums von Brillantgrün ein und übernehmen Sie die Einstellung mit `Ok`.
5. Drücken Sie `Start` und geben Sie den Speicherort und einen aussagekräftigen Dateinamen für Ihre Messdaten an (aus technischen Gründen können zur Benennung nur Buchstaben und Zahlen verwendet werden). Die Dateien sollen im Ordner `D:\Userdaten\Gruppennummer` gespeichert werden. Bestätigen Sie mit `Save`.
6. Geben Sie jetzt mit der Mikropipette ein Volumen von 0,3 mL der Brillantgrünlösung zu der Pufferlösung in die Küvette. Durchmischen Sie die Lösung sorgfältig durch wiederholtes Ansaugen und Ablassen der Mischung mithilfe der Pipette.
7. Drücken Sie zum Start der Messung im Dialogfenster `Loading Guide` den Knopf `Ok`. Der Name, der an dieser Stelle angegeben wird, ist unerheblich. Drücken Sie auch im nächsten erscheinenden Dialogfenster `Sync Start` auf `Ok`.
8. Die Messung kann am Monitor verfolgt werden. Dabei ist es sinnvoll, über das Doppelpfeilsymbol oder durch Scrollen eine sinnvolle Skalierung der Achsen einzustellen.
9. Entnehmen Sie die Küvette aus der Temperiervorrichtung und überprüfen Sie sie auf mögliche Verunreinigungen und Luftblasen. Leeren Sie den Inhalt der Küvette nach dem Ende der Messung in das Abfallgefäß, spülen Sie die Küvette mit vollentsalztem Wasser aus und trocknen Sie diese mit fusselfreien Tüchern.

Wiederholen Sie die Messung für Puffer B bis D. Ein erneuter Programmstart ist nicht erforderlich.

## 5.4 Zeitversetzte Spektren

Bei einer Temperatur von 25 °C sollen fünf Spektren im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 800 nm aufgenommen werden. Dabei sollen die Messungen zeitlich um je drei Minuten versetzt erfolgen. Verwenden Sie Pufferlösung D.

1. Befüllen Sie die Küvette mit 2,5 mL der Pufferlösung D und stellen Sie diese in die Temperiervorrichtung des Photometers.
2. Messen Sie die Temperatur der befüllten Küvette. Warten Sie, bis der Inhalt der Küvette über einen Zeitraum von drei Minuten eine konstante Temperatur von 25 °C hat.
3. Öffnen Sie das Programm **zeitabhängige Spektren**. Das Programm gibt zwei Meldungen aus, die angeben, dass keine Basislinienkorrektur vorliegt. Bestätigen Sie beide Meldungen mit **Ok**.
4. Erstellen Sie zunächst eine Basislinienkorrektur durch Drücken von **Baseline**. Der Vorgang ist beendet, wenn wieder alle Schaltflächen im Programm verfügbar sind.
5. Drücken Sie zum Messen der Spektren **Start** und geben Sie den Speicherort und einen aussagekräftigen Dateinamen für Ihre Messdaten an (aus technischen Gründen können zur Benennung nur Buchstaben und Zahlen verwendet werden). Die Dateien sollen im Ordner **D:\Userdaten\Gruppennummer** gespeichert werden. Bestätigen Sie mit **Save**.
6. Geben Sie jetzt mit der Mikropipette ein Volumen von 0,3 mL der Brillantgrünlösung zu der Pufferlösung in die Küvette. Durchmischen Sie die Lösung sorgfältig durch wiederholtes Ansaugen und Ablassen der Mischung mithilfe der Pipette.
7. Drücken Sie zum Start der Messung im Dialogfenster **Sample Name** den Knopf **Ok**. Der Name, der an dieser Stelle angegeben wird, ist unerheblich. Drücken Sie auch im nächsten erscheinenden Dialogfenster **Sync Start** auf **Ok**.
8. Das Programm nimmt nun über einen Zeitraum von zwölf Minuten im Abstand von drei Minuten jeweils ein Spektrum auf. Die Messungen können am Monitor verfolgt werden.
9. Entnehmen Sie die Küvette aus der Temperiervorrichtung und überprüfen Sie sie auf mögliche Verunreinigungen und Luftblasen. Leeren Sie den Inhalt der Küvette nach dem Ende der Messung in das Abfallgefäß, spülen Sie die Küvette mit vollentsalztem Wasser aus und trocknen Sie diese mit fusselfreien Tüchern.
10. Nach dem Schließen des Programmes sind die Werte automatisch gespeichert.

## 5.5 Versuchsende

1. Entsorgen Sie die restlichen Pufferlösungen in die Brillantgrün-Abfallflasche.
2. Kopieren Sie die CSV-Dateien Ihrer Messungen auf Ihren USB-Stick. Die Original-Daten bleiben auf dem Computer und werden nicht gelöscht.
3. Schalten Sie das pH-Meter, den Computer, den Thermostaten und das Kühlwasser aus.

## 6 Auswertung

*Hinweis:* Geben Sie bitte alle Messwerte (einschließlich Spektren) im Protokoll an.

1. Tragen Sie die Extinktion  $E$  in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  von Brillantgrün auf. Geben Sie die Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  an, bei der Brillantgrün maximal absorbiert. Bestimmen Sie den Fehler von  $\lambda_{\max}$  unter Berücksichtigung der Genauigkeit Ihrer Messung.
2. Tragen Sie gemäß Gleichung 18 den Term  $\ln\left(\frac{E}{E_0}\right)$  gegen die Zeit in min auf. Fassen Sie die Verläufe der verschiedenen pH-Werte in einem Diagramm zusammen. Berücksichtigen Sie die signifikanten Stellen der Extinktionswerte. Bestimmen Sie aus den Geradensteigungen die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  sowie deren Fehler. Wählen Sie jeweils einen sinnvollen Bereich für die lineare Regression aus. Diskutieren Sie den Einfluss des pH-Wertes auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstante  $k$ .
3. Tragen Sie die Extinktion  $E$  in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  der zeitlich versetzt aufgenommenen Spektren von Brillantgrün in einem Diagramm auf. Diskutieren Sie den Verlauf und geben Sie die Wellenlängen der isosbestischen Punkte sowie deren Fehler an.
4. Tragen Sie gemäß Gleichung 5 die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k$  in Abhängigkeit der Hydroxidionkonzentration  $c(\text{OH}^-)$  auf. Bestimmen Sie daraus die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen  $k'_1$  und  $k'_2$  sowie deren Fehler. Vergleichen Sie die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen bei verschiedenen pH-Werten. Überprüfen Sie, ob Sie die folgenden theoretischen Werte der Geschwindigkeitskonstante  $k'_1$  reproduzieren konnten [Bla19]:

$$\text{pH} = 10,3 \pm 0,1 : \quad k'_1 = (0,0025 \pm 0,0005) \text{ min}^{-1} \quad (22)$$

$$\text{pH} = 10,6 \pm 0,1 : \quad k'_1 = (0,0050 \pm 0,0005) \text{ min}^{-1} \quad (23)$$

$$\text{pH} = 11,0 \pm 0,1 : \quad k'_1 = (0,015 \pm 0,005) \text{ min}^{-1} \quad (24)$$

$$\text{pH} = 11,6 \pm 0,1 : \quad k'_1 = (0,049 \pm 0,005) \text{ min}^{-1} \quad (25)$$

## 7 Vorbereitung auf das Kolloquium

Das Kolloquium beinhaltet zwei Themen. In beiden Themen wird vorausgesetzt, dass von den besprochenen Größen die physikalische Bedeutung, die Einheit und die Berechnung des zugehörigen Fehlers bekannt sind.

Erstes Thema:

1. Erläutern Sie Versuchsziele, Versuchsdurchführung, verwendete Apparaturen und gemessene Größen.

Zweites Thema:

1. Erläutern Sie die Bedeutung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante  $k$  und der Teilgeschwindigkeitskonstanten  $k'_1$  und  $k'_2$  und zeigen Sie wie sie bestimmt werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- [Bla19] Nuri Blachnik. *Eigenmessung im Rahmen des Grundpraktikums Physikalische Chemie*. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2019.
- [FK91] Horst-Dieter Försterling und Hans Kuhn. *Praxis der Physikalischen Chemie*. 3. Auflage. Wiley-VCH, 1991.

## A Gefahren- und Sicherheitshinweise der Chemikalien

### A.1 Borsäure Gemisch

#### Gefahrenhinweise

EUH210 Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.

#### Sicherheitshinweise

P101 Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.

P102 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.

P103 Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

### A.2 Kalilauge 0,1 mol/L



#### Gefahrenhinweise

H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H315 Verursacht Hautreizungen.

H319 Verursacht schwere Augenreizung.

#### Sicherheitshinweise

P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

P302 + P352 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.

P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

