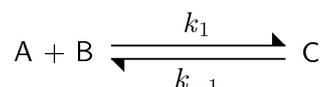


Blitzlichtphotolyse

In dem Versuch sollen kinetische Untersuchungen zur Bildung von Eisenthioocyanatkomplexen in wässriger Lösung durchgeführt werden. Mit Hilfe der Relaxationsmethode sollen die Geschwindigkeitskonstanten zweier Reaktionskanäle bestimmt werden. Dazu wird ein bestehendes chemisches Gleichgewicht gestört, und die Einstellung eines neuen Gleichgewichts wird photometrisch beobachtet.

Im folgenden wird die Relaxationsmethode für einen allgemeinen Fall einer Reaktion von A und B beschrieben.



Die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Stoffe (Index eq) werden nun um x aus dem Gleichgewicht ausgelenkt. Dafür gilt:

$$\begin{aligned} [A] - [A]_{eq} &= x \\ [B] - [B]_{eq} &= x \\ [C] - [C]_{eq} &= -x \end{aligned}$$

Die Zeitabhängigkeit von x wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1([A]_{eq} + x)([B]_{eq} + x) - k_{-1}([C]_{eq} - x)$$

Durch Ausmultiplizieren und Anwendung der Bedingung für den Gleichgewichtsfall

$$k_1[A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-1}[C]_{eq}$$

ergibt sich:

$$-\frac{dx}{dt} = \{k_1([A]_{eq} + [B]_{eq}) + k_{-1}\}x + k_1x^2$$

Da die Lösung dieser Differentialgleichung relativ kompliziert ist, wird eine Vereinfachung vorgenommen. Für sehr kleine Störungen des Systems kann der quadratische Term vernachlässigt werden, ohne dass ein größerer Fehler verursacht wird. Man erhält damit:

$$-\frac{dx}{dt} \approx \{k_1([A]_{eq} + [B]_{eq}) + k_{-1}\}x = k_{obs}x$$

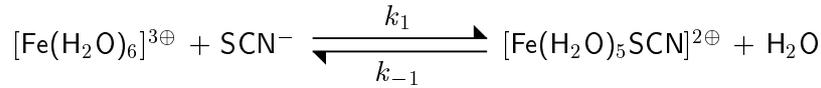
In der Nähe des Gleichgewichts wird die Reaktion also hinreichend genau durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit der zu beobachtenden Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} beschrieben.

Mit $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ folgt für k_{obs} :

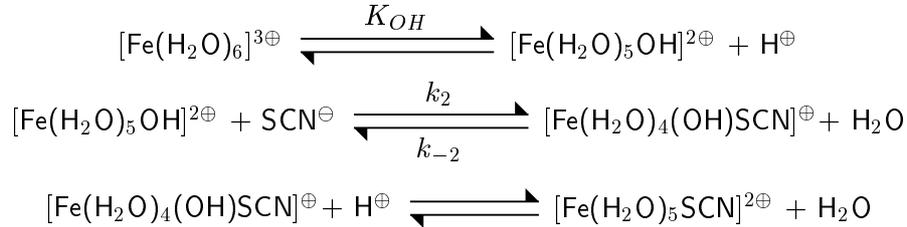
$$k_{obs} = k_1 \left\{ ([A]_{eq} + [B]_{eq}) + \frac{1}{K} \right\}$$

Um die Relaxationsmethode auf die im Versuch untersuchte Reaktion anzuwenden, müssen zunächst die die möglichen Reaktionsmechanismen betrachtet werden.

1. direkter Weg:



2. mehrstufig:



Im Folgenden werden die Wassermoleküle in der Hydrathülle weggelassen.

Das Zeitgesetz für die Bildung des Eisenthiocyanat-Komplexes lautet:

$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2\oplus}]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{3\oplus}][\text{SCN}^\ominus] + k_2[\text{FeOH}^{2\oplus}][\text{SCN}^\ominus]$$

Mit $K_{OH} = \frac{[\text{FeOH}^{2\oplus}][\text{H}^\oplus]}{[\text{Fe}^{3\oplus}]}$ erhält man:

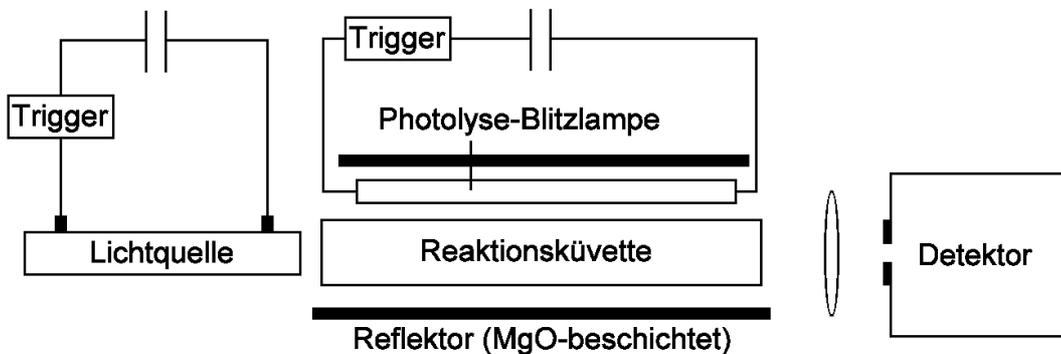
$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2\oplus}]}{dt} = \left(k_1 + \frac{k_2 K_{OH}}{[\text{H}^\oplus]} \right) [\text{Fe}^{3\oplus}][\text{SCN}^\ominus]$$

Mit der für den allgemeinen Fall hergeleiteten Gleichung und $K = \frac{[\text{FeSCN}^{2\oplus}]_{eq}}{[\text{Fe}^{3\oplus}]_{eq}[\text{SCN}^\ominus]_{eq}}$ erhält man:

$$k_{obs} = \left(k_1 + \frac{k_2 K_{OH}}{[\text{H}^\oplus]} \right) \left\{ ([\text{Fe}^{3\oplus}]_{eq} + [\text{SCN}^\ominus]_{eq}) + \frac{1}{K} \right\}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 können durch Auftragung von k_{obs} gegen $[\text{H}^\oplus]^{-1}$ aus der Steigung und dem Achsenabschnitt ermittelt werden, da K und K_{OH} bekannt sind.

Zur Messung wurde eine Blitzlichtphotolyseapparatur verwendet. Sie bestand aus einem Photometer, dessen Detektor mit einem Transientenrecorder verbunden war. Dieser speicherte die vom Photometer aufgenommenen Daten in bestimmten Abständen über einen eingestellten Zeitintervall nach Auslösen der Photolyse-Blitzlampe. Die aufgenommenen Daten wurden von einem Computer ausgelesen. Dieser berechnete aus den Intensität-Zeit-Kurven die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} .



Die Formel, nach der der Computer aus den gemessenen Daten k_{obs} bestimmt wird im Folgenden hergeleitet.

Für die Extinktion zur Zeit t gilt nach Lambert-Beer:

$$E_t = \ln \frac{I_t}{I_{ref}} = -\alpha L [FeSCN^{2\oplus}]_t$$

Im Gleichgewicht gilt:

$$E_{eq} = \ln \frac{I_{eq}}{I_{ref}} = -\alpha L [FeSCN^{2\oplus}]_{eq}$$

Subtrahiert man die Gleichungen, so erhält man:

$$E_t - E_{eq} = \ln \frac{I_t}{I_{eq}} = \alpha L ([FeSCN^{2\oplus}]_t - [FeSCN^{2\oplus}]_{eq})$$

Durch Umformen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \ln \frac{I_t}{I_{eq}} &= \alpha L (-x_t) \\ &= \alpha L (-x_0 e^{-k_{obs} t}) \\ \ln \left(\ln \frac{I_t}{I_{eq}} \right) &= \ln (-\alpha L x_0) - k_{obs} t \\ &= \ln \{ \alpha L ([FeSCN^{2\oplus}]_0 - [FeSCN^{2\oplus}]_{eq}) \} - k_{obs} t \\ &= \ln \left(\ln \frac{I_0}{I_{eq}} \right) - k_{obs} t \end{aligned}$$

Trägt man $\ln \left(\ln \frac{I_t}{I_{eq}} \right)$ gegen t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $m = -k_{obs}$.

Die Messungen wurden für wässrige Lösungen von $FeCl_3$, $KSCN$, $HClO_4$ und $NaClO_4$ in verschiedener Zusammensetzung je fünfmal durchgeführt und die Messergebnisse gemittelt.

Für die Messungen wurden zunächst vier Lösungen hergestellt:

| | Lösung | Herstellung |
|---|-----------------------------------|---|
| A | 0.08 m $FeCl_3$ in 0.2 m $HClO_4$ | 2.1622 g $FeCl_3$ auf 100 ml mit 0.2 m $HClO$ aufgefüllt |
| B | 0.08 m $KSCN$ | 0.7774 g $KSCN$ mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt |
| C | 0.20 m $HClO_4$ | 10.94 ml 60 proz. $HClO_4$ mit dest. Wasser auf 500 ml aufgefüllt |
| D | 1.00 m $NaClO_4$ | Von Vorgängern hergestellte Lösung verwendet |

Aus diesen Lösungen wurden fünf Mischungen nach folgender Tabelle (alle Angaben in ml) hergestellt und mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt:

| | A | B | C | D |
|---|-----|-----|------|------|
| 1 | 0.5 | 0.5 | 4.5 | 24.0 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 7.0 | 23.5 |
| 3 | 0.5 | 0.5 | 12.0 | 22.5 |
| 4 | 0.5 | 0.5 | 17.0 | 21.5 |
| 5 | 0.5 | 0.5 | 24.5 | 20.0 |

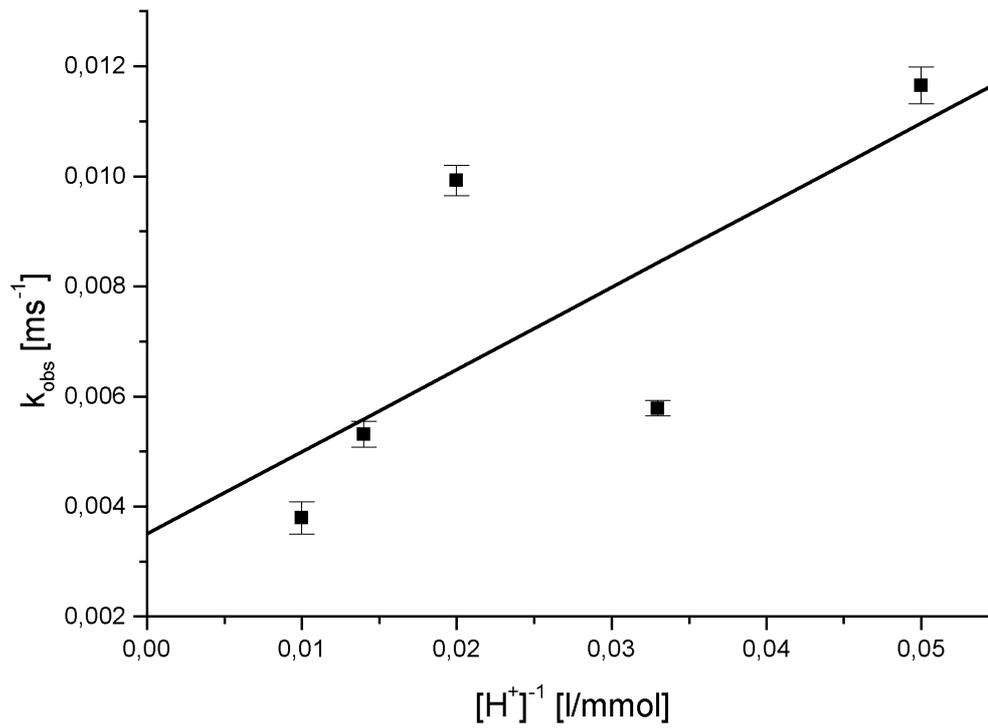
Die Messungen der einzelnen Mischungen ergaben folgende Ergebnisse:

| Mischung | Messung | Temperatur [C°] | k_{obs} [ms^{-1}] | $[H^\oplus]/mmol\ l^{-1}$ | $[H^\oplus]^{-1}/l\ mmol^{-1}$ |
|----------|-------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 1 | A | 27.0 | 0.01619 | 20 | 0.050 |
| | B | 26.8 | 0.01697 | | |
| | C | 26.8 | 0.01620 | | |
| | D | 26.8 | 0.01667 | | |
| | E | 26.7 | 0.01652 | | |
| | Mittelwert: | | 0.01651 | | |
| 2 | A | 27.8 | 0.00564 | 30 | 0.033 |
| | B | 27.7 | 0.00570 | | |
| | C | 27.7 | 0.00601 | | |
| | D | 27.7 | 0.00579 | | |
| | E | 27.7 | 0.00575 | | |
| | Mittelwert: | | 0.00578 | | |
| 3 | A | 28.1 | 0.00979 | 50 | 0.020 |
| | B | 28.1 | 0.00984 | | |
| | C | 28.1 | 0.00998 | | |
| | D | 28.1 | 0.00964 | | |
| | E | 28.1 | 0.01037 | | |
| | Mittelwert: | | 0.00992 | | |
| 4 | A | 28.1 | 0.00506 | 70 | 0.014 |
| | B | 28.2 | 0.00536 | | |
| | C | 28.2 | 0.00536 | | |
| | D | 28.3 | 0.00513 | | |
| | E | 28.4 | 0.00565 | | |
| | Mittelwert: | | 0.00531 | | |
| 5 | A | 28.2 | 0.00333 | 100 | 0.010 |
| | B | 28.2 | 0.00386 | | |
| | C | 28.4 | 0.00412 | | |
| | D | 28.4 | 0.00365 | | |
| | E | 28.5 | 0.00362 | | |
| | Mittelwert: | | 0.00379 | | |

Die Auftragung von $[H^\oplus]^{-1}$ gegen k_{obs} ergibt eine Gerade mit der Steigung $m = 0.305 \frac{mol}{l \cdot s}$ und dem Achsenabschnitt $b = 1.71s^{-1}$.

Nach der bereits hergeleiteten Formel gilt:

$$\begin{aligned}
 m &= k_2 K_{OH} \left\{ [Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + [SCN^\ominus]_{eq} + \frac{1}{K} \right\} \\
 b &= k_1 \left\{ [Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + [SCN^\ominus]_{eq} + \frac{1}{K} \right\}
 \end{aligned}$$



Mit den Größen

$$\begin{aligned}
 K_{OH} &= 1.89 \frac{mmol}{l} \\
 K &= 139 \frac{l}{mol} \\
 [Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} &= 0.8 \frac{mmol}{l} \\
 [SCN^{\ominus}]_{eq} &= 0.8 \frac{mmol}{l}
 \end{aligned}$$

erhält man für k_1 und k_2 :

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \frac{b}{[Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + [SCN^{\ominus}]_{eq} + \frac{1}{K}} = 194 \frac{l}{mol \cdot s} \\
 k_2 &= \frac{m}{K_{OH}([Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + [SCN^{\ominus}]_{eq}) + \frac{1}{K}} = 18350 \frac{l}{mol \cdot s}
 \end{aligned}$$

Fehlerrechnung:

Fehler von k_{obs} :

| Reaktionsmischung | $k_{obs} [ms^{-1}]$ | Standardabweichung $\Delta k_{obs} [ms^{-1}]$ | rel. Fehler [%] |
|-------------------|---------------------|---|-----------------|
| 1 | 0.01619 | | |
| | 0.01697 | | |
| | 0.01620 | | |
| | 0.01667 | | |
| | 0.01652 | | |
| | Mittelwert: 0.01651 | | |
| | | $3.301 \cdot 10^{-4}$ | 2.0 |
| 2 | 0.00564 | | |
| | 0.00570 | | |
| | 0.00601 | | |
| | 0.00579 | | |
| | 0.00575 | | |
| | Mittelwert: 0.00578 | | |
| | | $1.413 \cdot 10^{-4}$ | 2.4 |
| 3 | 0.00979 | | |
| | 0.00984 | | |
| | 0.00998 | | |
| | 0.00964 | | |
| | 0.01037 | | |
| | Mittelwert: 0.00992 | | |
| | | $2.774 \cdot 10^{-4}$ | 2.8 |
| 4 | 0.00506 | | |
| | 0.00536 | | |
| | 0.00536 | | |
| | 0.00513 | | |
| | 0.00565 | | |
| | Mittelwert: 0.00531 | | |
| | | $2.321 \cdot 10^{-4}$ | 4.4 |
| 5 | 0.00333 | | |
| | 0.00386 | | |
| | 0.00412 | | |
| | 0.00365 | | |
| | 0.00362 | | |
| | Mittelwert: 0.00379 | | |
| | | $2.943 \cdot 10^{-4}$ | 7.8 |

Fehler der Eisen(III)-chloridlösung:

Die Konzentration der Eisen(III)-chloridlösung berechnet sich nach:

$$[Fe^{3\oplus}]_{Lsg.} = \frac{m(FeCl_3 \text{ Einwaage})}{m(1 \text{ mol } FeCl_3) \cdot V_{Lsg.}}$$

Damit gilt für $\Delta[Fe^{3\oplus}]_{Lsg.}$:

$$\Delta[Fe^{3\oplus}]_{Lsg.} = \frac{\Delta m(FeCl_3 \text{ Einwaage})}{m(1 \text{ mol } FeCl_3) \cdot V_{Lsg.}} + \frac{m(FeCl_3 \text{ Einwaage}) \cdot \Delta V_{Lsg.}}{m(1 \text{ mol } FeCl_3) \cdot V_{Lsg.}^2}$$

Der Einwaagefehler wird zu $\Delta m(FeCl_3 \text{ Einwaage}) = 5 \text{ mg}$ angenommen. Der Volumenfehler der Kolben liegt bei $\Delta V = 0.12 \text{ ml}$. Damit folgt:

$$\Delta[Fe^{3\oplus}]_{Lsg.} = 4.682 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \equiv 0.58\%$$

Fehler der Eisen(III)-chloridkonzentration in den Mischungen:

Die Eisen(III)-konzentration der Mischungen errechnet sich aus:

$$[Fe^{3\oplus}]_{Mischung} = \frac{V_{Lsg.abpip.} \cdot [Fe^{3\oplus}]_{Lsg.}}{V_{Mischung}}$$

Mit einem Fehler von $\Delta V_{Lsg.abpip.} = 0.01 \text{ ml}$ und $\Delta V_{Mischung} = 0.12 \text{ ml}$ ergibt sich $\Delta[Fe^{3\oplus}]_{Mischung}$ zu:

$$\Delta[Fe^{3\oplus}]_{Mischung} = 2.260 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \equiv 2.8\%$$

Fehler der Kaliumthiocyanatlösung:

Die Konzentration der Kaliumthiocyanatlösung berechnet sich nach:

$$[SCN^{\ominus}]_{Lsg.} = \frac{m(KSCN \text{ Einwaage})}{m(1 \text{ mol } KSCN) \cdot V_{Lsg.}}$$

Damit gilt für $\Delta[SCN^{\ominus}]_{Lsg.}$:

$$\Delta[SCN^{\ominus}]_{Lsg.} = \frac{\Delta m(KSCN \text{ Einwaage})}{m(1 \text{ mol } KSCN) \cdot V_{Lsg.}} + \frac{m(KSCN \text{ Einwaage}) \cdot \Delta V_{Lsg.}}{m(1 \text{ mol } KSCN) \cdot V_{Lsg.}^2}$$

Der Einwaagefehler wird zu $\Delta m(KSCN \text{ Einwaage}) = 5 \text{ mg}$ angenommen. Der Volumenfehler der Kolben liegt bei $\Delta V = 0.12 \text{ ml}$. Damit folgt:

$$\Delta[SCN^{\ominus}]_{Lsg.} = 6.105 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \equiv 0.76\%$$

Fehler der Kaliumthiocyanatkonzentration in den Mischungen:

Die Thiocyanatkonzentration der Mischungen errechnet sich aus:

$$[SCN^{\ominus}]_{Mischung} = \frac{V_{Lsg.abpip.} \cdot [SCN^{\ominus}]_{Lsg.}}{V_{Mischung}}$$

Mit einem Fehler von $\Delta V_{Lsg.abpip.} = 0.01 \text{ ml}$ und $\Delta V_{Mischung} = 0.12 \text{ ml}$ ergibt sich $\Delta[SCN^{\ominus}]_{Mischung}$ zu:

$$\Delta[SCN^{\ominus}]_{Mischung} = 2.403 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \equiv 3.0\%$$

Fehler der hergestellten Perchlorsäure:

Die Protonenkonzentration der Perchlorsäure berechnet sich nach:

$$[H^{\oplus}]_{Lsg} = \frac{\rho(60\% HClO_4) \cdot c(\text{konz. } HClO_4 [\text{Massenproz.}]) \cdot V_{abpip.}}{m(1 \text{ mol } HClO_4) \cdot V_{HClO_4-Lsg.}}$$

Angenommene Fehler der fehlerbehafteten Größen:

$$\begin{aligned}\Delta V_{abpip.} &= 0.15\text{ml} \\ \Delta V_{HClO_4-Lsg.} &= 0.12\text{ml}\end{aligned}$$

Der Fehler der H^\oplus -Konzentration der angesetzten Perchlorsäure beträgt somit:

$$\Delta[H^\oplus]_{Lsg} = 2.789 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \equiv 1.4\%$$

Fehler der $[H^\oplus]$ -Konzentration der Mischungen:

Der Fehler der $[H^\oplus]$ -Konzentration der Mischungen berechnet sich aus:

$$\Delta[H^\oplus]_{Mischung} = \frac{\Delta[H^\oplus]_{HClO_4-Lsg.} \cdot V_{HClO_4-Lsg.}}{V_{Mischung}} + \frac{[H^\oplus]_{HClO_4-Lsg.} \cdot \Delta V_{HClO_4-Lsg.}}{V_{Mischung}} + \frac{[H^\oplus]_{HClO_4-Lsg.} \cdot V_{HClO_4-Lsg.} \cdot \Delta V_{Mischung}}{V_{Mischung}^2}$$

Da die gewünschte Menge Perchlorsäure für eine Mischung durch wiederholtes Pipettieren abgemessen wurde, wird der maximale Fehler von V_{HClO_4-Lsg} zu $\Delta V_{HClO_4-Lsg} = 0.25\text{ml}$ abgenommen. Der Fehler von $V_{Mischung}$ beträgt $\Delta V_{Mischung} = 0.12\text{ml}$. Die folgende Tabelle zeigt die so ermittelten Fehler:

| Mischung | $V_{HClO_4-Lsg.}$ [ml] | $[H^\oplus]_{Mischung}$ $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ | $\Delta[H^\oplus]_{Mischung}$ $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ | rel. Fehler [%] |
|----------|------------------------|--|--|-----------------|
| 1 | 5.0 | 20 | 1.33 | 6.6 |
| 2 | 7.5 | 30 | 1.49 | 5.0 |
| 3 | 12.5 | 50 | 1.82 | 3.6 |
| 4 | 17.5 | 70 | 2.14 | 3.1 |
| 5 | 25.0 | 100 | 2.63 | 2.6 |

Fehler der Geschwindigkeitkonstanten k_1 und k_2 :

Um die Fehler der Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln, müssen zunächst die der Steigung und des Achsenabschnitts der Ausgleichsgeraden betrachtet werden. Sie ergeben sich zu:

$$\begin{aligned}\Delta m &= 0.055 \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}} \equiv 18.2\% \\ \Delta b &= 1.57\text{s}^{-1} \equiv 91.8\%\end{aligned}$$

k_1 berechnet sich aus:

$$k_1 = \frac{b}{[Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + [SCN^\ominus]_{eq} + \frac{1}{K}}$$

Somit gilt für Δk_1 :

$$\Delta k_1 = \frac{\Delta b}{[Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + [SCN^\ominus]_{eq} + \frac{1}{K}} + \frac{b \cdot \Delta \left\{ [Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + [SCN^\ominus]_{eq} + \frac{1}{K} \right\}}{\left\{ [Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + [SCN^\ominus]_{eq} + \frac{1}{K} \right\}^2}$$

Dabei beträgt $\Delta \left\{ [Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + [SCN^\ominus]_{eq} + \frac{1}{K} \right\} = \Delta [Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{eq} + \Delta [SCN^\ominus]_{eq} = (0.0260 + 0.0240) \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = 0.050 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$. Δk_1 beträgt also:

$$\Delta k_1 = 180 \frac{\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \equiv 93\%$$

Für k_2 gilt:

$$k_2 = \frac{m}{K_{OH}([Fe(H_2O)_6^{3\oplus}]_{e,q} + [SCN^\ominus]_{e,q}) + \frac{1}{K}}$$

Der Fehler berechnet sich äquivalent zur Berechnung von Δk_1 zu:

$$\Delta k_2 = 3337 \frac{l}{mol \cdot s} \equiv 18.2\%$$

Bewertung der Messung:

Wie in der Auftragsangabe zu erkennen ist, werden die Meßpunkte durch die Ausgleichsgerade nicht sehr gut beschrieben. Es sind zum Teil deutliche Abweichungen zu erkennen. Vermutlich ist uns bei der Herstellung der Reaktionsmischungen ein Fehler unterlaufen.

Es ist jedoch auch unter Berücksichtigung der ermittelten Fehler zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die mehrstufige Reaktion um zwei Zehnerpotenzen größer ist als die der direkten Reaktion. Somit ist es wahrscheinlich, dass die Reaktion über das vorgelagerte Gleichgewicht die schnellere ist.