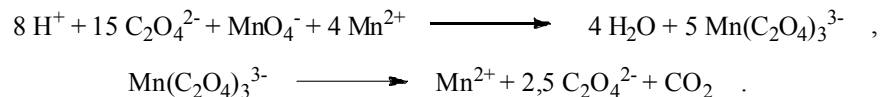


## Mangan(III)-trioxalat-Zersetzung

### Theorie

Werden Kaliumpermanganat, Oxalsäure und Mangan(II)sulfat in wässriger Lösung miteinander umgesetzt, so entsteht zuerst unter Komproportionierung das braunefarbte Mangan(III)-trioxalatanion, das hernach in einer Reaktionsfolge zerfällt:



Hierbei ist der erste Schritt der Zerfallsreaktion geschwindigkeitsbestimmend und verhält sich näherungsweise wie eine Reaktion erster Ordnung, so dass sich für eine konstante Temperatur  $T$  und  $c_K$  als Konzentration des Komplexanions zur Zeit  $t$  folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung ergibt:

$$-\frac{dc_K}{dt} = k \cdot c_K \Rightarrow \ln \frac{c_K}{c_{K_0}} = -k \cdot t .$$

Da das Komplexanion bei der Wellenlänge  $\lambda=460$  nm eine starke Absorptionsbande besitzt, alle anderen Ionen und Moleküle in der Lösung jedoch in diesem Spektralbereich nicht absorbieren, kann die Abnahme der Komplexanionenkonzentration photometrisch verfolgt werden. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration  $c_K$  und der gemessenen Extinktion  $E_{i,\lambda}$  als Maß für die Lichtabsorption ist durch das Lambert-Beer'sche Gesetz  $E_{i,\lambda} = \varepsilon_{i,\lambda} \cdot c \cdot d$  gegeben, wobei  $\varepsilon_{i,\lambda}$  der von der Wellenlänge abhängige dekadische Extinktionskoeffizient und  $d$  die durchleuchtete Schichtdicke ist. Sind die Wellenlänge  $\lambda$  und die Schichtdicke  $d$  konstant, ist  $E_{i,\lambda}$  direkt proportional zu  $c_K$  und es gilt:

$$\ln \frac{E}{E_0} = -k \cdot t \Rightarrow \ln E = -k \cdot t + \ln E_0 .$$

Nach einer 1889 von Svante Arrhenius (1859-1927) aufgestellten und nach ihm benannten Gleichung existiert für die Geschwindigkeitskonstante eine Temperaturabhängigkeit gemäß

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \Rightarrow \ln \frac{k}{k^+} = -\frac{E_A}{R \cdot T} + \ln \frac{A}{A^+} .$$

Bei der eigentlich nur für Gasreaktionen gedachten Näherung für kleine Temperaturintervalle stellt  $E_A$  die Aktivierungsenergie und  $A$  den Frequenzfaktor dar;  $A^+$  und  $k^+$  sind Normierungsfaktoren für die gilt:  $A^+ = k^+ = 1 \text{ min}^{-1}$ . Es ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt. Bei höherer Temperatur haben die Moleküle eine höhere kinetische Energie, so dass statistisch mehr Moleküle die zur Reaktion nötige Aktivierungsenergie aufbringen. Für  $T \rightarrow \infty$  hätten alle Moleküle die nötige Aktivierungsenergie, jeder Stoß würde zur Reaktion führen und die Geschwindigkeitskonstante wäre gleich dem Frequenzfaktor (Stoßzahl), der beschreibt, wie oft Moleküle pro Zeit zusammenstoßen.

## Versuch

Ziel des Versuches war die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors für die Mangan(III)-trioxalat-Zersetzung. Alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten.

Zuerst wurden 1 L 0,013 molare Kaliumpermanganatlösung, 250 mL 0,1 molare Mangan(II)sulfatlösung und 250 mL 0,1 molare Oxalsäurelösung angesetzt. Für jede der fünf bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Messungen wurde jeweils 3,5 mL Oxalsäure und 1 mL Mangan(II)sulfatlösung in einer Küvette temperiert. Mit einer Spritze wurden 0,5 mL Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben und die Extinktion in Intervallen von 30 Sekunden mit einem Photometer gemessen.

Zur Veranschaulichung des Reaktionsverlaufes wurde die Extinktion gegen die Zeit aufgetragen; die Geschwindigkeitskonstante für eine bestimmte Temperatur ergibt sich jeweils als Steigung der Ausgleichsgeraden der Auftragung von  $-\ln(E)$  gegen die Zeit.

Aus der Auftragung von  $-\ln(k/k^+)$  gegen die reziproke Temperatur ergibt sich die Geradensteigung  $m = E_A/R$ , somit die Aktivierungsenergie zu  $E_A = m \cdot R = 10606 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{88,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ , der Frequenzfaktor ergibt sich aus dem Achsenabschnitt  $x = -\ln(A/A^+)$  zu  $A = e^{33,23} = \underline{2,7 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}}$ .

Der theoretische relative Fehler für die Aktivierungsenergie ergibt sich aus dem theoretischen relativen Fehler der Steigung  $m$ , da  $E_A = m \cdot R$ , wenn  $R$  als fehlerfrei angesehen wird. Somit folgt:

$$m = \frac{\ln(k_2/k^+) - \ln(k_1/k^+)}{1/T_2 - 1/T_1} = \frac{T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(k_2/k_1)}{T_1 - T_2},$$

$$|\Delta m| = \left| \left( \frac{\partial m}{\partial k_1} \right) \cdot \Delta k_1 \right| + \left| \left( \frac{\partial m}{\partial k_2} \right) \cdot \Delta k_2 \right| + \left| \left( \frac{\partial m}{\partial T_1} \right) \cdot \Delta T_1 \right| + \left| \left( \frac{\partial m}{\partial T_2} \right) \cdot \Delta T_2 \right|.$$

Wählt man exemplarisch die Werte der ersten und letzten Messung, so ergibt sich mit dem jeweiligen Wert der Regressionsanalyse für  $\Delta k$  und wenn  $|\Delta T|$  zu 0,2 K angenommen wird:

$$\left| \frac{\Delta E_A}{E_A} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| = \left| \frac{369,71 \text{ K}}{10606 \text{ K}} \right| = \underline{0,0349}$$

$$\Rightarrow |\Delta E_A| = \underline{3,1 \text{ kJ}}.$$

Die tatsächliche Standardabweichung der Ausgleichsgeradensteigung  $\Delta m = 0,006$  ist sehr klein, so dass von einer erreichten guten Reproduzierbarkeit bei diesem Versuch ausgegangen werden kann.

Der theoretische relative Fehler für den Frequenzfaktor kann wie folgt erfasst werden:

$$\ln \frac{A}{A^+} = \ln \frac{k}{k^+} + \frac{E_A}{R \cdot T} \Rightarrow A = \exp \left[ \ln \frac{A}{A^+} \right] = \exp \left[ \ln \left( \frac{k}{k^+} \right) + \frac{E_A}{R \cdot T} \right].$$

Somit folgt exemplarisch mit den Werten der dritten Messung, wenn  $R$  als fehlerfrei und  $|\Delta T|$  zu 0,2 K angenommen wird:

$$\left| \frac{\Delta A}{A} \right| = \left| \frac{\Delta E_A}{R \cdot T} \right| + \left| \frac{\Delta T \cdot E_A}{R \cdot T^2} \right| + \left| \frac{\Delta k}{k} \right|,$$

$$\left| \frac{\Delta A}{A} \right| = |1,25| + |0,024| + |2,7 \cdot 10^{-3}| = \underline{1,267}.$$

Diese Rechnung zeigt, dass ein kleiner Fehler der Aktivierungsenergie einen großen Einfluss auf den Frequenzfaktor hat, bei dem somit nur die Angabe der Größenordnung Sinn macht, vor allem weil *in vitro* viele Faktoren den Frequenzfaktor beeinflussen und die Arrheniusgleichung nur eine Näherung für die Gasphase ist.

**Werte für die  $E/t$ -Diagramme**

$t/\text{min}$	18 °C		21 °C		24 °C		27 °C		29,9 °C	
	$E$	$-\ln E$	$E$	$-\ln E$	$E$	$-\ln E$	$E$	$-\ln E$	$E$	$-\ln E$
0,0	0,583	0,5396	0,606	0,5009	0,566	0,5692	0,566	0,5692	0,517	0,6597
0,5	0,571	0,5604	0,595	0,5192	0,549	0,5997	0,543	0,6106	0,458	0,7809
1,0	0,559	0,5816	0,577	0,5499	0,527	0,6406	0,512	0,6694	0,415	0,8795
1,5	0,549	0,5996	0,560	0,5798	0,502	0,6892	0,477	0,7402	0,368	0,9996
2,0	0,533	0,6292	0,549	0,5997	0,482	0,7298	0,449	0,8007	0,333	1,0996
2,5	0,522	0,6501	0,527	0,6406	0,454	0,7897	0,416	0,8699	0,295	1,2208
3,0	0,512	0,6694	0,512	0,6694	0,432	0,8393	0,387	0,9493	0,262	1,3394
3,5	0,501	0,6911	0,492	0,7093	0,407	0,8989	0,357	1,0300	0,237	1,4397
4,0	0,487	0,7195	0,477	0,7402	0,387	0,9493	0,330	1,1087	0,210	1,5606
4,5	0,477	0,7402	0,458	0,7809	0,368	0,9997	0,304	1,1907	0,190	1,6607
5,0	0,468	0,7593	0,440	0,8210	0,346	1,0613	0,281	1,2694	0,167	1,7898
5,5	0,454	0,7896	0,423	0,8604	0,330	1,1087	0,259	1,3509	0,150	1,8971
6,0	0,440	0,8210	0,407	0,8989	0,310	1,1711	0,242	1,4188	0,135	2,0024
6,5	0,432	0,8393	0,391	0,9390	0,295	1,2207	0,223	1,5006	0,122	2,1037
7,0	0,418	0,8723	0,375	0,9808	0,278	1,2801	0,206	1,5799	0,109	2,2164
7,5	0,406	0,9014	0,361	1,0188	0,264	1,3318	0,192	1,6503	0,096	2,3434
8,0	0,399	0,9188	0,350	1,0498	0,249	1,3903	0,177	1,7316	0,087	2,4418
8,5	0,387	0,9493	0,333	1,0996	0,237	1,4397	0,164	1,8079	0,077	2,5639
9,0	0,380	0,9676	0,323	1,1301	0,223	1,5006	0,151	1,8905	0,070	2,6593
9,5	0,368	0,9997	0,310	1,1712	0,212	1,5512	0,141	1,9590	0,062	2,7806
10,0	0,357	1,0300	0,298	1,2106	0,202	1,5994	0,130	2,0402	0,055	2,9004
10,5	0,350	1,0498	0,287	1,2483	0,190	1,6607	0,120	2,1203	0,050	2,9957
11,0	0,340	1,0788	0,275	1,2910	0,179	1,7204	0,111	2,1982	0,045	3,1011
11,5	0,333	1,0996	0,264	1,3318	0,170	1,7720	0,103	2,2730	0,040	3,2189
12,0	0,323	1,1301	0,254	1,3704	0,160	1,8326	0,095	2,3539	0,035	3,3524
12,5	0,313	1,1616	0,247	1,3984	0,153	1,8773	–	–	–	–
13,0	0,307	1,1809	0,234	1,4524	0,144	1,9379	–	–	–	–
13,5	0,298	1,2107	0,228	1,4784	–	–	–	–	–	–
14,0	0,290	1,2379	0,219	1,5187	–	–	–	–	–	–
14,5	0,281	1,2694	0,210	1,5606	–	–	–	–	–	–
15,0	0,275	1,2910	0,202	1,5995	–	–	–	–	–	–
15,5	0,267	1,3205	0,194	1,6399	–	–	–	–	–	–
16,0	0,259	1,3509	0,185	1,6874	–	–	–	–	–	–
16,5	0,252	1,3783	0,179	1,7204	–	–	–	–	–	–
17,0	0,247	1,3984	0,172	1,7603	–	–	–	–	–	–
17,5	0,239	1,4313	–	–	–	–	–	–	–	–
18,0	0,235	1,4482	–	–	–	–	–	–	–	–
18,5	0,228	1,4784	–	–	–	–	–	–	–	–
19,0	0,221	1,5096	–	–	–	–	–	–	–	–
19,5	0,214	1,5418	–	–	–	–	–	–	–	–
20,0	0,210	1,5606	–	–	–	–	–	–	–	–
20,5	0,204	1,5896	–	–	–	–	–	–	–	–
21,0	0,198	1,6195	–	–	–	–	–	–	–	–

**Werte zur Bestimmung der Aktivierungsenergie**

Meßreihe	$T/\text{K}$	$T^{-1}/\text{K}^{-1}$	$k/\text{min}^{-1}$	$-\ln(k)$
1	291,15	$3,4347 \cdot 10^{-3}$	0,0533	2,9318
2	194,15	$3,3996 \cdot 10^{-3}$	0,0780	2,5510
3	297,15	$3,3653 \cdot 10^{-3}$	0,1100	2,2073
4	300,15	$3,3317 \cdot 10^{-3}$	0,1550	1,8643
5	303,05	$3,2998 \cdot 10^{-3}$	0,2238	1,4970