

**Versuche im Physikalisch-Chemischen Praktikum
für Fortgeschrittene Thermodynamik,
Elektrochemie, Kinetik**

Relaxationskinetik

verantwortlich: Prof. Dr. R. Strey
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
der Universität Köln

2009

Inhaltsverzeichnis

1. Chemische Relaxation.....	3
1.1 Relaxationsgleichung	4
1.2 Relaxationszeiten für einfache Reaktionsschritte.....	6
1.3 Thermodynamik der Störung des Gleichgewichts: Die Relaxationsamplitude	9
1.4 Relaxationsspektrum gekoppelter Reaktionen	11
1.5 Kinetik eines speziellen gekoppelten Systems.....	13
1.6 Vereinfachte Methode zur näherungsweisen Berechnung der langsamsten Relaxationszeit eines Reaktionssystems	16
2 Untersuchte Systeme	18
2.1 Protonenübertragung: Orange II / OH ⁻ (Protolytische Reaktion).....	18
2.2 Metallkomplexbildung: Fe(III)/SCN ⁻	21
3 Experimenteller Teil.....	25
3.1 Messapparatur	25
3.2 Aufgabenstellung	29
3.3 Versuchsdurchführung und Auswertung.....	29
4 Literatur	31

1. Chemische Relaxation

Die Methoden zur Messung des Zeitablaufs schneller chemischer Reaktionen in Lösung lassen sich nach der Art und Weise klassifizieren, wie die Auslösung der Reaktion, d.h. wie die Erzeugung eines Nicht-Gleichgewichtszustandes erfolgt. Danach kann zwischen Mischungs-, Störungs-, Photolyse- und spektroskopische Methoden unterschieden werden. Zur Verfolgung des Ablaufs der Reaktion können geeignete physikalische Größen, wie z.B. die optische Absorption der Reaktionspartner, die elektrische Leitfähigkeit, etc. heran gezogen werden. Bei den Mischungsmethoden wird ein Nicht-Gleichgewichtszustand durch Vermischung der Reaktionspartner in einer Mischkammer erzeugt. Die erreichbare zeitliche Auflösung von "Continuous flow" bzw. "stopped-flow"-Methoden liegt bei etwa 1 Millisekunde. Die elektrochemischen Methoden stellen ein weiteres Verfahren zur Konzentrationsänderung dar, wobei ein Reaktionspartner durch eine Elektrodenreaktion aus dem Reaktionssystem entfernt wird. Bei den Störungsmethoden wird die Reaktion durch die schnelle Änderung einer (intensiven) thermodynamischen Zustandsvariable - Temperatur, Druck, elektrische Feldstärke- ausgelöst. Große Störungen lassen sich, vor allem bei Gasreaktionen in Stosswellen erreichen. Bei der Anwendung nur kleiner Störungen, d. h. bei Ablauf der Reaktion in der Nähe des chemischen Gleichgewichtes spricht man von Relaxationsmethoden. Die verschiedenen Verfahren wie z.B. die Temperatursprung-, Drucksprung- und Ultraschallmethoden erfassen einen Zeitbereich bis ca. 1 Nanosekunde. Durch Einstrahlung elektromagnetischer Energie können instabile, elektronisch angeregte Moleküle gebildet werden, die zu verschiedenen Photolyseprodukten, insbesondere Radikalen führen. Damit lassen sich Reaktionspartner oder Zwischenprodukte erzeugen, die unter Gleichgewichtsbedingungen praktisch nicht auftreten. Da mit Lasern Lichtimpulse im Picosekunden-Bereich erzeugt werden können, sind dynamische Vorgänge bis in diesen Zeitbereich erfassbar.

Jedes chemische Gleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht, in dem die Reaktion fortwährend in beiden Richtungen abläuft. Um Informationen über die Kinetik zu erhalten, ist es daher prinzipiell nicht notwendig, dass ein makroskopischer Umsatz erfolgt. Die spektroskopischen Methoden - kernmagnetische Resonanz, Elektronen Spin-Resonanz- erlauben Aussagen über die Dynamik einer Reaktion im thermodynamischen Gleichgewicht. Erfasst wird hier direkt die mittlere Lebensdauer eines Moleküls. Die chemische Umwandlung verkürzt die Spin-Spin-Relaxationszeit.

1.1 Relaxationsgleichung

Unter dem Begriff "Relaxation" versteht man allgemein die (zeitlich) verzögerte Antwort eines Systems auf eine Störung. Nach Auslenkung des Systems aus einem bestehenden Gleichgewichtszustand relaxiert dieses in einen neuen Gleichgewichtszustand. Relaxationsprozesse treten bei allen dynamischen Vorgängen auf; neben der hier diskutierten chemischen Relaxation sind auch die mechanische (viskoelastisches Verhalten von Stoffen), die dielektrische (Orientierung von Dipolen im elektrischen Feld) sowie die magnetische Relaxation (Spinorientierung im Magnetfeld) von Bedeutung. Bei den chemischen Relaxationsmethoden wird ein Gleichgewichtszustand durch eine schnelle Änderung der Temperatur, des Druckes oder der elektrischen Feldstärke gestört. Die Störung erfolgt i. A. sprungförmig (Sprung-Methoden). Aber auch periodische Störungen lassen sich z. B. durch die Druckänderungen in einer Ultraschallwelle erzeugen. Das System, das unmittelbar nach "Einschalten" der Störung nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht ist, stellt sich dann mit einem charakteristischen Zeitverlauf, der durch die kinetischen Größen der Reaktionen bestimmt ist auf den neuen, gegebenenfalls zeitabhängigen Gleichgewichtszustand ein. Im Folgenden wird ein einfacher Relaxationsprozess betrachtet, d.h. ein System, in dem nur eine einzige chemische Reaktion abläuft. Der Begriff "Relaxation" impliziert i. A. die Anwendung kleiner Störungen und damit nur kleiner Abweichungen vom ursprünglichen Gleichgewichtszustand. Unter diesen Bedingungen lässt sich der Zeitverlauf der Konzentrationen durch die Relaxationsgleichung (Gl. 1) beschreiben, die in der angegebenen Form für eine beliebige Reaktion und für einen beliebigen Zeitverlauf der Störung gilt.

$$\frac{d}{dt} C_i(t) = -\frac{1}{\tau} [C_i(t) - \bar{C}_i(t)] \quad (1)$$

τ : Relaxationszeit

$C_i(t)$: Konzentration der Teilchensorte i zum Zeitpunkt t

$\bar{C}_i(t)$: Die der Störung zum Zeitpunkt t entsprechende Gleichgewichtskonzentration der

Teilchensorte i [**Gleichgewichtskonzentrationen werden im Folgenden jeweils mit dem überstrichenen Symbol bezeichnet**].

Die Relaxationsgleichung besagt: Die zeitliche Änderung der Konzentrationen, d.h. die Geschwindigkeit, mit der sich ein System auf den Gleichgewichtszustand einstellt, ist zu jedem Zeitpunkt proportional zur momentanen Abweichung der Konzentrationen vom Gleichgewichtswert. Analoge Ansätze werden bei den anderen genannten Relaxationsprozessen gemacht. Bei der dielektrischen Relaxation wird die elektrische Polarisation eines Systems in einem Wechselfeld betrachtet, bei der magnetischen Relaxation ist es die Magnetisierung des Systems (vgl. die Bloch'-Gleichungen der Kernmagnetischen Resonanz). Die Relaxationsgleichung (Gl. 1) für die chemische

Relaxation lässt sich aus den phänomenologischen Geschwindigkeitsgleichungen für die Reaktion ableiten. Unabhängig von der Reaktionsordnung der Hin - und Rückreaktion ergibt sich bei kleinen Störungen, d.h. bei einer Linearisierung der Geschwindigkeitsgleichungen, das durch Gl. 1 beschriebene Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Im Sinne der Thermodynamik irreversibler Prozesse handelt es sich um kleine Störungen, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen "Flüssen" (hier: Umsatzgeschwindigkeit) und "Kräften" (hier: chemische Affinität der Reaktion) besteht. Die Lösung der Differentialgleichung (Gl. 1), zusammen mit der Anfangsbedingung bei $t = 0$, ergibt den Zeitverlauf der Konzentrationen ("Relaxationsfunktion"). Abb. 1 zeigt den Zeitverlauf der Störfunktion und der Relaxationsfunktion für eine solche sprunghafte Störung. Die der Störung entsprechende Gleichgewichtskonzentration in Gl. 1 ist hier die zeitlich konstante Konzentration nach Einschalten der sprunghafte Störung: $\bar{C}_i(t) = \bar{C}_i^\infty$. In diesem Fall lautet die Relaxationsgleichung

$$\frac{d}{dt} C_i(t) = -\frac{1}{\tau} [C_i(t) - \bar{C}_i^\infty] \quad (2)$$

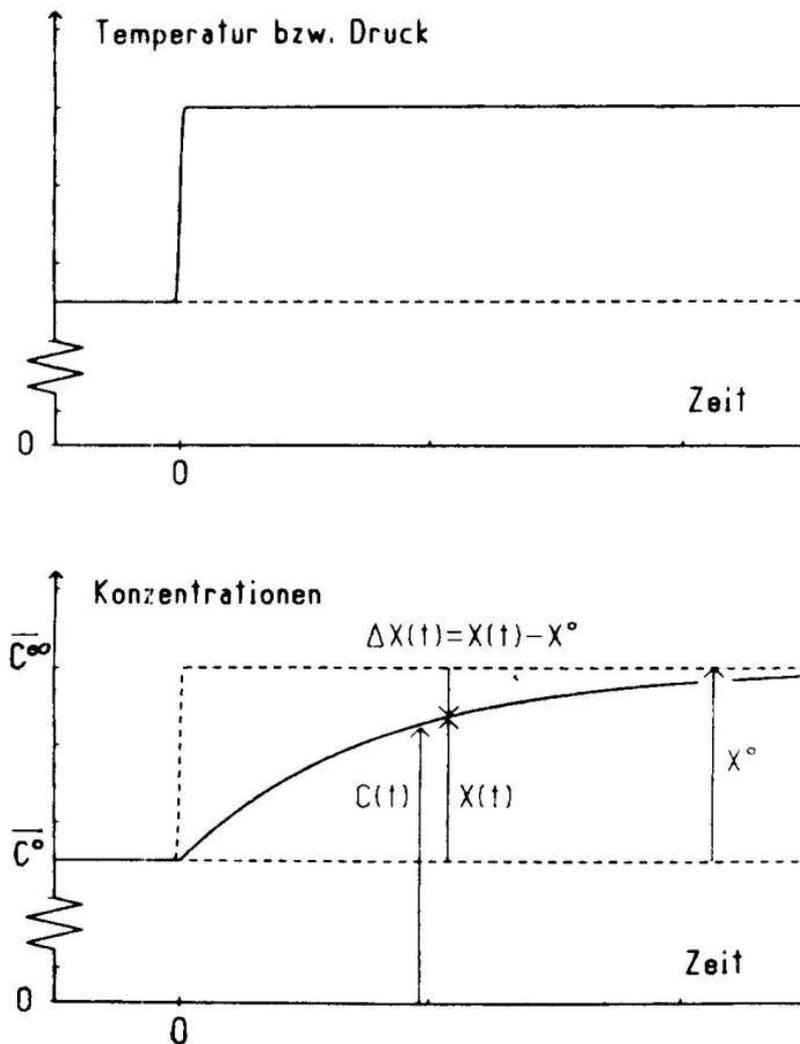


Abb. 1 : Zeitverlauf der Störfunktion und der Relaxationsfunktion bei einer sprunghafte Störung.

Es ist zweckmäßig, als Variablen die Konzentrationsabweichungen $X_i \equiv \delta C_i$ von einem zeitunabhängigen Referenzwert einzuführen. Wird der Gleichgewichtszustand vor Einschalten der Störung (\bar{C}_i^0 in Abb. 1) als Referenzzustand gewählt, so lässt sich die Relaxationsgleichung in der Form schreiben:

$$\frac{d}{dt} X_i(t) = -\frac{1}{\tau} [X_i(t) - \bar{X}_i^0] \quad (3)$$

$$X_i = C_i(t) - \bar{C}_i^0$$

$$\bar{X}_i^0(t) = \bar{C}_i^\infty - \bar{C}_i^0$$

Die Integration von Gl. 3 mit der Anfangsbedingung $X_i(t=0) = 0$ ergibt, wie in Abb. 1 dargestellt, einen exponentiellen Zeitverlauf für die Gleichgewichtseinstellung (Gl. 4). Die Relaxationszeit τ ist abhängig von den Geschwindigkeitskonstanten und den Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner. Die Relaxationsamplitude X^0 ist durch die thermodynamischen Reaktionsgrößen bestimmt.

$$X_i(t) = \bar{X}_i^0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (4)$$

1.2 Relaxationszeiten für einfache Reaktionsschritte

Die Ableitung der Relaxationsgleichung aus den phänomenologischen Geschwindigkeitsgleichungen und damit die Berechnung der Relaxationszeit wird im Folgenden an einem konkreten Beispiel durchgeführt. Als Beispiel wird eine (Elementar-) Reaktion des Typs gewählt.



k_R : Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination von A und B

k_D : Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation von AB gewählt.

Für die Gleichgewichtskonstante (Konzentrationskonstante) gilt:

$$K = \frac{k_D}{k_R} = \frac{\bar{C}_A \bar{C}_B}{\bar{C}_{AB}} \quad (6)$$

Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten sind von der Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Lösung abhängig. Auf Grund der Massenerhaltung muss zu jedem Zeitpunkt Gl. 6 gelten.

$$\begin{aligned} C_A + C_{AB} &= \text{konst.} \\ C_B + C_{AB} &= \text{konst.} \end{aligned} \quad (7)$$

Die Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung von AB lautet:

$$\frac{d}{dt} C_{AB} = -k_D C_{AB} + k_R C_A C_B \quad (8)$$

Die momentane Konzentration $C_i(t)$ lässt sich als Summe von Gleichgewichtswert und Abweichung von diesem darstellen (vgl. Abb. 1):

$$C_i(t) = \bar{C}_i^0 + (X_i^0 - X_i(t)) \quad (9)$$

Für die Konzentrationsabweichungen gilt dabei wegen der Massenerhaltung (Gl. 7) zu jedem Zeitpunkt:

$$\begin{aligned} X_A + X_{AB} &= 0 \\ X_B + X_{AB} &= 0 \\ X_A = X_B &= -X_{AB} \end{aligned} \quad (10)$$

Wird Gl. 9 in die Geschwindigkeitsgleichung Gl. 8 eingesetzt, so ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. 10 folgende Gl. 11.

$$\frac{d}{dt} X_{AB} = -[k_D + k_R (\bar{C}_A + \bar{C}_B)] (X_{AB} - \bar{X}_{AB}^0) + k_R (X_{AB} - \bar{X}_{AB}^0)^2 + (-k_D \bar{C}_{AB} + k_R \bar{C}_A \bar{C}_B) \quad (11)$$

Der letzte Term in Gl. 11 verschwindet aufgrund der Gleichgewichtsbedingung (Gl. 6). Der in den Konzentrationsabweichungen quadratische Term kann bei kleinen Störungen, d. h. bei $|X_i| \ll \bar{C}_i$, gegenüber dem in den Abweichungen linearen ersten Term vernachlässigt werden. Damit ergibt sich für die obige Reaktion die Relaxationsgleichung Gl. 12.

$$\frac{d}{dt} X_{AB} = -\frac{1}{\tau} \left[X_{AB} - \bar{X}_{AB}^0 \right] \quad (12)$$

$$\text{mit } \frac{1}{\tau} = k_D + k_R (\bar{C}_A + \bar{C}_B)$$

Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonzentrationen beziehen sich auf den Zustand nach Anlegen der sprunghaftigen Störung. Tabelle 1 enthält die Ausdrücke für die Relaxationszeit einiger Reaktionstypen. Sie ergeben sich in analoger Weise aus den linearisierten Geschwindigkeitsgleichungen unter Berücksichtigung der Massenerhaltung. Die Relaxationszeit für die Gleichgewichtseinstellung enthält jeweils die Summe eines Beitrages der Hin- und der Rückreaktion. Während die Relaxationsgleichung immer ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung darstellt, kommt die Molekularität bzw. Ordnung der Reaktion in der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit zum Ausdruck. Bei nicht idealem Verhalten der Reaktionspartner, z.B. bei Ionenreaktionen sind die Geschwindigkeitskonstanten abhängig von den Aktivitätskoeffizienten der Teilchensorten im Ausgangs- bzw. im Endzustand sowie im Übergangskomplex (primärer Salzeffekt bei Ionenreaktionen). Bei der Ableitung der in der Tab. 1 angegebenen Ausdrücke ist vorausgesetzt, dass sich die Aktivitätskoeffizienten beim Ablauf der Reaktion nicht ändern (siehe dazu H. Strehlow loc. cit., Seite 88).

Tab. 1 : Relaxationszeiten für verschiedene Reaktionstypen.

Reaktion	Relaxationszeit
$A \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} B$	$\frac{1}{\tau} = k_{21} + k_{12}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} AB$	$\frac{1}{\tau} = k_{21} + k_{12} (\bar{C}_A + \bar{C}_B)$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} C + D$	$\frac{1}{\tau} = k_{21} (\bar{C}_C + \bar{C}_D) + k_{12} (\bar{C}_A + \bar{C}_B)$
$A + B + C \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} ABC$	$\frac{1}{\tau} = k_{21} + k_{12} (\bar{C}_A \bar{C}_B + \bar{C}_A \bar{C}_C + \bar{C}_B \bar{C}_C)$
$A + C \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} B + C$	$\frac{1}{\tau} = (k_{21} + k_{12}) \bar{C}_C$ (C: Katalysator)

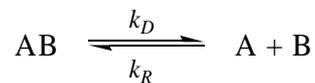
1.3 Thermodynamik der Störung des Gleichgewichts: Die Relaxationsamplitude

Eine Störung des chemischen Gleichgewichts durch eine Temperaturänderung δT oder Druckänderung δp führt zu einer Änderung der Gleichgewichtskonstante K der Reaktion und damit zu einer Änderung der Gleichgewichtskonzentration $\delta \bar{C}_i$ jeder reagierenden Teilchensorte. Für die folgende Diskussion wird wieder eine einzige Reaktion zugrunde gelegt. Im Falle kleiner Störungen gilt:

$$\delta \bar{C}_i \equiv \bar{X}_i = \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \ln K} \frac{\partial \ln K}{\partial T} \delta T$$

$$\text{bzw. } \bar{X}_i = \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \ln K} \frac{\partial \ln K}{\partial p} p \quad (13)$$

Der erste Faktor in Gl. 13 beschreibt den chemischen Umsatz bei einer Änderung der Gleichgewichtskonstante. In der Literatur wird der chemische Umsatz i. A. mit dem Symbol Γ bezeichnet. Der zweite Faktor beschreibt die Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante. Durch eine Linearisierung des Massenwirkungsgesetzes unter Berücksichtigung der Massenerhaltung lässt sich Γ ermitteln: Bei dem aus Kapitel 1.2 bekannten Beispiel



gilt bei einer Änderung der Gleichgewichtskonstante von dem Wert K auf den Wert $K + \delta K$ für die Konzentrationsänderungen

$$K + \delta K = \frac{(\bar{C}_A + \bar{X}_A)(\bar{C}_B + \bar{X}_B)}{\bar{C}_{AB} + \bar{X}_{AB}}$$

$$= \frac{\bar{C}_A \bar{C}_B}{\bar{C}_{AB}} \cdot \frac{(1 + \bar{X}_A / \bar{C}_A)(1 + \bar{X}_B / \bar{C}_B)}{(1 + \bar{X}_{AB} / \bar{C}_{AB})}$$

$$\cong K \left(1 + \bar{X}_A / \bar{C}_A + \bar{X}_B / \bar{C}_B - \bar{X}_{AB} / \bar{C}_{AB} \right) \quad (14)$$

Da es sich um kleine Störungen des Gleichgewichts handeln soll, werden sowohl bei der Entwicklung des Bruches gemäß

$$1/(1+y) = 1 - y + y^2 - y^3 \pm \dots \quad \text{für } y < 1 \quad (15)$$

als auch bei den Produkten im Zähler, alle quadratischen und höheren Potenzen in den Konzentrationsabweichungen $y_i = X_i / C_i$ vernachlässigt. Mit der Bedingung für die Massenerhaltung (Gl. 10) ergibt sich für die relative Änderung der Gleichgewichtskonstante

$$\frac{\delta K}{K} = \delta \ln K = -\bar{X}_{AB} \left[1/\bar{C}_A + 1/\bar{C}_B + 1/\bar{C}_{AB} \right] \quad (16)$$

Tab. 2 : Umsatzfaktoren Γ für verschiedene Reaktionstypen.

Reaktion	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{\partial \ln K}{\partial \bar{C}_i}$
$A \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} B$	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\bar{C}_A} + \frac{1}{\bar{C}_B}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} AB$	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\bar{C}_A} + \frac{1}{\bar{C}_B} + \frac{1}{\bar{C}_{AB}}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} C + D$	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\bar{C}_A} + \frac{1}{\bar{C}_B} + \frac{1}{\bar{C}_C} + \frac{1}{\bar{C}_D}$
$A + B + C \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} ABC$	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\bar{C}_A} + \frac{1}{\bar{C}_B} + \frac{1}{\bar{C}_C} + \frac{1}{\bar{C}_{ABC}}$
$2A \xrightleftharpoons[k_{21}]{k_{12}} A_2$	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{4}{\bar{C}_A} + \frac{1}{\bar{C}_{A_2}}$

Tab. 2 enthält die Ausdrücke für den Umsatzfaktor für eine Reihe von Reaktionen. Sie ergeben sich in analoger Weise aus dem linearisierten Massenwirkungsgesetz. Zur Korrelation der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten mit den thermodynamischen Reaktionsgrößen sind die Bedingungen zu spezifizieren, unter denen die Zustandsänderung erfolgt. Bei schnellen Temperaturänderungen liegen meistens isobare Bedingungen vor, schnelle Druckänderungen erfolgen dagegen unter adiabatischen Bedingungen, da ein Temperatenausgleich mit der Umgebung nur relativ langsam eintritt. Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bei konstantem Druck und für die Druckabhängigkeit bei konstanter Temperatur bzw. konstanter Entropie gelten die van't Hoff'schen Gleichungen (Gl. 17). Dabei stellt ΔH die Reaktionsenthalpie und ΔV das Reaktionsvolumen, d. h. die Differenz der partiellen molaren Enthalpien, bzw. der partiellen

Molvolumina von Produkten und Ausgangsstoffen bei der gegebenen Zusammensetzung dar (mit R : Gaskonstante; α : Ausdehnungskoeffizient; c_p : spezifische Wärme; ρ : Dichte der Lösung).

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln K}{\partial T} &= \frac{\Delta H}{RT^2} \\ \frac{\partial \ln K}{\partial p} &= -\frac{\Delta V}{RT} \\ \frac{\partial \ln K}{\partial p} &= -\frac{\Delta V}{RT} + \frac{\alpha}{c_p \rho} \frac{\Delta H}{RT}\end{aligned}\quad (17)$$

1.4 Relaxationsspektrum gekoppelter Reaktionen

Die bisherige Diskussion war beschränkt auf ein System, in dem nur eine einzige Reaktion abläuft. Für ein System mehrerer gekoppelter Reaktionen ergibt sich nach einer Linearisierung der Geschwindigkeitsgleichungen an Stelle der Relaxationsgleichung (Gl. 1) ein System gekoppelter, linearer Differentialgleichungen. Für eine sprungförmige Störung lässt sich schreiben

$$\frac{d}{dt} C_i(t) = - \sum_{k=1}^N \tilde{a}_{ik} [C_k(t) - \bar{C}_k^\infty] \quad i = 1, \dots, N \quad (18)$$

bzw. nach Einführung der Konzentrationsabweichungen entsprechend Gl. 3:

$$\frac{d}{dt} X_i(t) = - \sum_{k=1}^N \tilde{a}_{ik} [X_k(t) - \bar{X}_k^0] \quad i = 1, \dots, N \quad (19)$$

N bezeichnet dabei die Gesamtzahl der reagierenden Teilchensorten. Die zeitliche Änderung der Konzentration einer Teilchensorte ist hier auch abhängig von den Konzentrationen der anderen Teilchensorten. Die Koeffizienten \tilde{a}_{ik} der "kinetischen Matrix" enthalten die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Reaktionen und die Gleichgewichtskonzentrationen der reagierenden Teilchen. Die in Gl. 19 auftretenden Konzentrationsvariablen sind nicht linear unabhängig, da aufgrund der Massenerhaltung Bedingungsgleichungen bestehen, die zu jedem Zeitpunkt erfüllt sein müssen (vgl. Gl. 7 und 10 für den Fall einer einzigen Reaktion). Es ist zweckmäßig, diese Bedingungsgleichungen in Gl. 19 einzuführen und damit das $N \cdot N$ Differentialgleichungssystem auf ein System der Dimension $n \cdot n$ zu reduzieren. Es hat dann die Form:

$$\frac{d}{dt} X_i(t) = - \sum_{k=1}^n \tilde{a}_{ik} [X_k(t) - \bar{X}_k^0] \quad i = 1, \dots, n \quad (20)$$

wobei sich die Summe nur über die n unabhängigen Konzentrationsvariablen erstreckt. Die Lösung des Gleichungssystem Gl. 19 bzw. Gl. 20 für eine sprunghafte Störung ist durch eine Summe von n Exponentialtermen gegeben:

$$X_i(t) = \sum_{k=1}^n A_{ik} 1 - e^{-\frac{t}{\tau_k}} \quad i = 1, \dots, n \quad (21)$$

Die Relaxationskinetik eines Systems gekoppelter Reaktionen ist charakterisiert durch ein "Spektrum" von Relaxationszeiten; die Zahl n der Relaxationszeiten ist gleich der Zahl der unabhängigen Konzentrationsvariablen bzw. gleich der Zahl der thermodynamisch unabhängigen Reaktionen. Die Größen A_{ik} bezeichnen die Amplitudenfaktoren für die Teilchensorte i bezüglich der Relaxationszeit Nummer k. Zur Beachtung: Eine bestimmte Relaxationszeit kann nicht einer bestimmten Reaktion im System zugeordnet werden. Dies ist nur in speziellen Fällen näherungsweise möglich. Die Relaxationszeiten ergeben sich als Eigenwerte der kinetischen Matrix (a_{ik}). Sie berechnen sich aus der Determinantengleichung:

$$\text{Det } a_{ik} - \frac{1}{\tau} \delta_{ik} = 0 \quad (22)$$

Die Bedingungsgleichung Gl. 22 kann durch Einsetzen des Lösungsansatzes Gl. 21 in das Differentialgleichungssystem Gl. 20 verifiziert werden. Eine explizite Berechnung der Relaxationszeiten nach Gl. 22 für einen vorgegebenen Reaktionsmechanismus ist im Allgemeinen nur für numerische Simulationsrechnungen sinnvoll. Geschlossene Ausdrücke ergeben sich für den Fall eines Systems mit zwei Relaxationszeiten. Die Determinantengleichung (Gl. 22) lautet in diesem Fall:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - 1/\tau & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - 1/\tau \end{vmatrix} = (a_{11} - 1/\tau)(a_{22} - 1/\tau) - a_{12}a_{21} = 0 \quad (23)$$

Die quadratische Gleichung ergibt für die beiden Relaxationszeiten:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{2} (a_{11} + a_{22}) \pm \sqrt{(a_{11} + a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})} \quad (24)$$

Einfache - und für die praktische Anwendung wichtige - Ausdrücke ergeben sich, falls der erste Term in der Wurzel sehr viel größer als der zweite Term ist. Unter der Bedingung:

$$(a_{11} + a_{22})^2 \gg -4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) \quad (25)$$

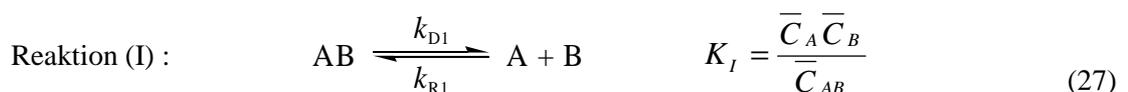
lässt sich die Wurzel entwickeln; für die Relaxationszeiten ergibt sich dann in guter Näherung:

$$\begin{aligned} 1/\tau_1 &= a_{11} + a_{22} \\ 1/\tau_2 &= \frac{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}}{a_{11} + a_{22}} \end{aligned} \quad (25)$$

Falls Bedingung Gl. 25 erfüllt ist, liegen die beiden Relaxationszeiten zeitlich weit auseinander, so dass $1/\tau_1 \gg 1/\tau_2$ gilt. Ein solcher Fall liegt immer dann vor, wenn einer der beiden Reaktionsschritte sehr viel schneller äquilibriert, als der andere. Dies wird in Kapitel 1.5 anhand eines konkreten Beispielles diskutiert.

1.5 Kinetik eines speziellen gekoppelten Systems

Als Beispiel für die Berechnung der Relaxationszeiten eines gekoppelten Reaktionssystems werden folgende beiden (Elementar)-Reaktionen betrachtet, die über den Reaktionspartner AB gekoppelt sind (Diese Reaktionen sind Teil des für die Komplexbildung am Eisen(III)-Ion anzusetzenden Mechanismus)



Die Kinetik des Systems ist durch zwei Relaxationszeiten charakterisiert. Für dieses Reaktionssystem wird die kinetische Matrix a_{ik} aufgestellt und die Relaxationszeiten nach der in Kap. 1.4 gegebenen Methode berechnet, und zwar unter der Voraussetzung, dass Reaktion (I) sehr viel schneller äquilibriert, als Reaktion (II). In Kap. 1.6 wird dann eine vereinfachte Berechnungsmethode für die Relaxationszeiten unter der obigen Voraussetzung angegeben. Von den 5 reagierenden Teilchensorten sind wegen der 3 Beziehungen der Massenerhaltung nur 2 Spezies linear unabhängig. Als unabhängige

Variable werden die Konzentrationen von A und ABC gewählt. Die kinetischen Gleichungen für die unabhängigen Variablen und die Beziehungen der Massenerhaltungen lauten:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}C_A &= k_{D1}C_{AB} - k_{R1}C_A C_B \\ \frac{d}{dt}C_{ABC} &= -k_{D2}C_{ABC} + k_{R2}C_{AB}C_C\end{aligned}\quad (29)$$

$$\begin{aligned}C_A + C_{AB} + C_{ABC} &= \textit{konst.} \\ C_B + C_{AB} + C_{ABC} &= \textit{konst.} \\ C_C + C_{ABC} &= \textit{konst.}\end{aligned}\quad (30)$$

Nach Linearisierung ergibt sich (vgl. Kap. 1.2: zur Abkürzung wird $X - \overline{X} = \Delta X$, wobei der Querstrich bei den Gleichgewichtskonzentrationen weggelassen wird.)

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}X_A &= k_{D1}\Delta X_{AB} - k_{R1}C_A\Delta X_B - k_{R1}C_B\Delta X_A \\ \frac{d}{dt}X_{ABC} &= -k_{D2}\Delta X_{ABC} + k_{R2}C_{AB}\Delta X_C + k_{R2}C_C\Delta X_{AB}\end{aligned}\quad (31)$$

Die Massenerhaltungsbedingungen lauten:

$$\begin{aligned}X_A + X_{AB} + X_{ABC} &= 0 \\ X_B + X_{AB} + X_{ABC} &= 0 \\ X_C + X_{ABC} &= 0\end{aligned}\quad (32)$$

bzw. nach den abhängigen Variablen aufgelöst:

$$\begin{aligned}X_B &= X_A \\ X_C &= -X_{ABC} \\ X_{AB} &= -X_A - X_{ABC}\end{aligned}\quad (33)$$

Durch Einsetzen von Gl. 32 in Gl. 30 ergibt sich:

$$\begin{aligned}
-\frac{d}{dt} X_A &= a_{11} \Delta X_A - a_{12} \Delta X_{ABC} \\
-\frac{d}{dt} X_{ABC} &= a_{21} \Delta X_A - a_{22} \Delta X_{ABC}
\end{aligned}
\tag{34}$$

mit

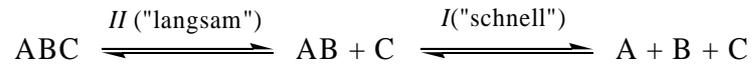
$$\begin{aligned}
a_{11} &= k_{D1} + k_{R1} (C_A + C_B) \\
a_{12} &= k_{D1} \\
a_{21} &= k_{R2} C_C \\
a_{22} &= k_{D2} + k_{R2} (C_{AB} + C_C)
\end{aligned}
\tag{35}$$

Die Matrixkoeffizienten a_{11} und a_{22} entsprechen den reziproken Relaxationszeiten der ungekoppelten Reaktionen I und II (vgl. Kap. 1.2). Die Koeffizienten a_{12} und a_{21} sind für die Kopplung der Reaktionen verantwortlich. Unter der Voraussetzung, dass Reaktion I sehr viel schneller äquilibriert als Reaktion II, gilt $a_{11} \gg a_{22}$ und die Bedingungsgleichung Gl. 25 ist erfüllt. Für die beiden Relaxationszeiten ergibt sich nach Gl. 26:

$$\begin{aligned}
1/\tau_1 &= a_{11} + a_{22} \cong a_{11} \\
&= k_{D1} + k_{R1} (C_A + C_B) \\
1/\tau_2 &= \frac{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}}{a_{11} + a_{22}} \cong a_{22} - \frac{a_{12}a_{21}}{a_{11}} \\
&= k_{D2} + k_{R2} C_{AB} + C_C \frac{C_{AB} + C_C}{C_A + C_B + K_I}
\end{aligned}
\tag{36}$$

Die schnelle Relaxationszeit τ_1 entspricht der ungekoppelten Reaktion I. Sie äquilibriert nach einer Störung in einem Zeitbereich, in dem bei der langsamen Reaktion II praktisch noch kein Umsatz erfolgt. Die langsame Relaxationszeit τ_2 ist durch die Geschwindigkeitskonstanten der langsamen Reaktion II bestimmt. Während der Äquilibration erfolgt der Umsatz in Reaktion II, aber auch ein Umsatz in Reaktion I, da sich das "schnelle Gleichgewicht" in Reaktion I laufend neu einstellen muss. Da diese "Nachdissoziation" schnell erfolgt, treten im Ausdruck für τ_2 nur die Gleichgewichtskonstante K_I , nicht aber die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion I auf.

1.6 Vereinfachte Methode zur näherungsweise Berechnung der langsamsten Relaxationszeit eines Reaktionssystems



Am Beispiel des Systems wird eine vereinfachte Methode zur Berechnung der langsamen Relaxationszeit benutzt, die unter der obigen Voraussetzung sehr unterschiedlicher Zeitkonstanten der Gleichgewichtseinstellung anwendbar ist. Diese Methode erlaubt auch in komplexeren Reaktionssystemen die Berechnung der langsamsten Relaxationszeit. Dabei wird die Voraussetzung, dass für Reaktion I während des Umsatzes in Reaktion II immer das Gleichgewicht eingestellt ist, direkt in die Geschwindigkeitsgleichung einbezogen. Für die zeitliche Änderung der sich schnell ineinander umwandelnden Spezies A und AB gilt nach Gl. 27 bis 28

$$\frac{d}{dt}(C_A + C_{AB}) = k_{D_2} C_{ABC} - k_{R_2} C_{AB} C_C \quad (37)$$

und nach Linearisierung

$$\frac{d}{dt}(X_A + X_{AB}) = k_{D_2} \Delta X_{ABC} - k_{R_2} C_{AB} \Delta X_C - k_{R_2} \Delta X_{AB} C_C \quad (38)$$

Unter der Voraussetzung, dass für Reaktion I während des Ablaufs der Reaktion II das Gleichgewicht immer eingestellt ist, ist von den 5 Konzentrationsvariablen nur noch eine einzige Variable unabhängig, da zusätzlich zu den 3 Massenerhaltungsbeziehungen noch die Bedingung

$$\frac{C_A C_B}{C_{AB}} = K_I \quad (39)$$

erfüllt sein muss. Eine Linearisierung der Gleichgewichtsbedingung (38) führt zu

$$C_B \Delta X_A + C_A \Delta X_B - K_I \Delta X_{AB} = 0 \quad (40)$$

Die Gl. 38 lässt sich durch Multiplikation und Division mit $\Delta X_A + \Delta X_{AB}$ auf die Form der Relaxationsgleichung (Gl. 4) bringen.

$$\frac{d}{dt}(X_A + X_{AB}) = -k_{D_2} \frac{\Delta X_{ABC}}{\Delta X_A + \Delta X_{AB}} + k_{R_2} C_{AB} \frac{\Delta X_C}{\Delta X_A + \Delta X_{AB}} + k_{R_2} C_C \frac{\Delta X_{AB}}{\Delta X_A + \Delta X_{AB}} (\Delta X_A + \Delta X_{AB}) \quad (41)$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern entspricht der Relaxationszeit $1/\tau$. Die in diesem Ausdruck auftretenden Verhältnisse $\Delta X_A / \Delta X_{AB}$, etc. sind eindeutige zeitunabhängige Funktionen der Gleichgewichtskonzentrationen und lassen sich aus den vier Nebenbedingungen, den drei Massenerhaltungsbeziehungen aus Gl. 31 und aus der Gleichgewichtsbedingung aus Gl. 39 berechnen. Die Bestimmungsgleichungen lauten:

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 1 & 0 & 0 & \Delta X_A / \Delta X_{ABC} & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & \Delta X_{AB} / \Delta X_{ABC} & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \Delta X_C / \Delta X_{ABC} & -1 \\ C_B & -K_I & 0 & C_A & \Delta X_B / \Delta X_{ABC} & 0 \end{array} = \quad (42)$$

mit der Lösung

$$\begin{aligned} \frac{\Delta X_A}{\Delta X_{ABC}} &= \frac{K_I}{C_A + C_B + K_I} \\ \frac{\Delta X_B}{\Delta X_{ABC}} &= \frac{K_I}{C_A + C_B + K_I} \\ \frac{\Delta X_{AB}}{\Delta X_{ABC}} &= \frac{C_A + C_B}{C_A + C_B + K_I} \\ \frac{\Delta X_C}{\Delta X_{ABC}} &= -1 \end{aligned} \quad (43)$$

Für die in Gl. 40 auftretenden Verhältnisse ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta X_{ABC}}{\Delta X_A + \Delta X_{AB}} &= -1 \\ \frac{\Delta X_{ABC}}{\Delta X_A + \Delta X_{AB}} &= +1 \\ \frac{\Delta X_{AB}}{\Delta X_A + \Delta X_{AB}} &= \frac{C_A + C_B}{C_A + C_B + K_I} \end{aligned} \quad (44)$$

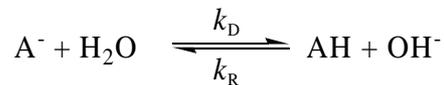
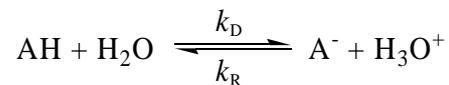
Für die Relaxationszeit τ_2 resultiert somit der gleiche Ausdruck wie in Gl. 35.

2 Untersuchte Systeme

Ziel kinetischer Untersuchungen ist es, Aussagen über den Mechanismus einer Reaktion zu machen. Dieses umfasst die Aufklärung der Reaktionsschritte und der Reaktionswege, den Nachweis und Charakterisierung der Zwischenprodukte sowie die Charakterisierung der Elementarschritte durch die thermodynamischen und kinetischen Parameter. Die Gültigkeit eines Reaktionsmechanismus kann durch kinetische Untersuchungen nicht "bewiesen" werden. Es können nur im Prinzip alle nicht zutreffenden Mechanismen ausgeschlossen werden. Es wird daher im Allgemeinen ein Reaktionsmechanismus als Arbeitshypothese postuliert und die theoretischen Vorhersagen mit dem experimentellen Befund verglichen.

2.1 Protonenübertragung: Orange II / OH⁻ (Protolytische Reaktion)

Protolytische Reaktionen vom Typ

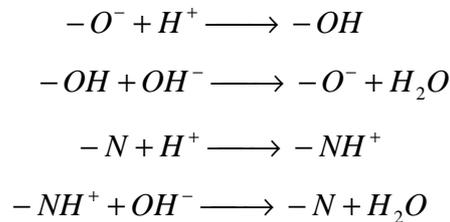


verlaufen im Allgemeinen diffusionsbestimmt, d. h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Rekombination von Säure mit OH⁻ bzw. Base mit H₃O⁺ ist die Diffusion der Reaktionspartner zueinander. Nach der Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen ergibt sich eine obere Grenze für die Rekombinations-Geschwindigkeitskonstante von ca. 10¹⁰ bis 10¹¹ M⁻¹s⁻¹. Da zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Elementarschritte und der Gleichgewichtskonstante die Beziehungen Gl. 45 und Gl. 46 bestehen,

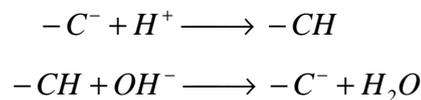
$$\frac{C_A C_H}{C_{AH}} = K_a = \frac{k_{H(I)}}{k_{R(I)}} \quad (45)$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{C_{AH} C_{OH}}{C_A} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{k_{H(II)}}{k_{R(II)}} \quad , \quad (46)$$

spiegelt bei diffusionskontrollierter Rekombination die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation nur die relative Stabilität des Komplexes wieder. Diese ist bereits durch die Gleichgewichtskonstante gegeben, allerdings im absoluten Maß der Lebensdauer des Komplexes. Es gibt charakteristische Ausnahmen. Während Reaktionen vom Typ



diffusionsbestimmte Rekombination zeigen, tritt bei Kohlenstoffsäuren



eine um Größenordnungen niedrigere Rekombinationsgeschwindigkeit auf. Protonenübertragung bei Kohlenstoffsäuren ist u. a. wegen fehlender Ausbildung von Wasserstoffbrücken aktivierungskontrolliert.

Auch Reaktionen von Sauerstoffsäuren mit Hydroxylionen verlaufen dann nicht mehr diffusionskontrolliert, wenn das Proton in einer intramolekularen Wasserstoffbrücke gebunden ist. Ein Beispiel dafür ist der Azofarbstoff Orange II.

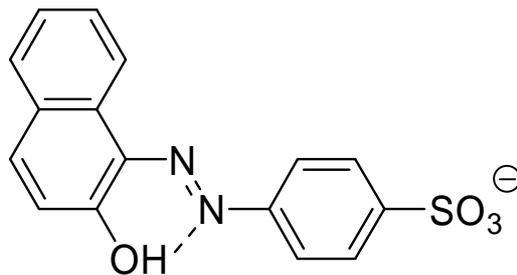


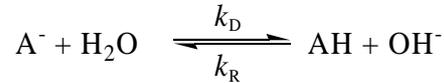
Abb. 2 : Der Azofarbstoff Orange II (protonierte Form)

Säure und konjugierte Base haben ein verschiedenes, optisches Absorptionsspektrum. Die Reaktion kann daher über die optische Extinktion E nach dem Lambert-Beer'sches Gesetz (Gl. 47) verfolgt werden.

$$E = (\varepsilon_A C_A + \varepsilon_{AH} C_{AH})d \quad (47)$$

$\varepsilon_A, \varepsilon_{AH}$: opt. Extinktionskoeffizienten von A, AH d : Lichtweg in der Messzelle

Die Reaktion von Orange II mit Hydroxylionen lässt sich durch die einfache Reaktionsgleichung beschreiben, bei der die Ladung der an der Reaktion unbeteiligten Sulfonatgruppe unberücksichtigt bleibt.



Die Gleichgewichtskonstante kann durch optische Titration bestimmt werden und hat den Wert (20°C; Ionenstärke 0.1 M)

$$\frac{C_{AH}C_{OH}}{C_A} = K_b = \frac{k_D}{k_R} = 2 \cdot 10^{-3} M \quad (\text{pK} = 11.3) \quad (48)$$

k_D ist als Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung angesetzt und enthält die Konzentration des Wassers. Für die Relaxationszeit dieses Systems gilt nach der Tab. 1:

$$\frac{1}{\tau} = k_D + k_R(C_{AH} + C_{OH}) \quad (49)$$

$$\frac{1}{\tau} = k_R(K_b + C_{AH} + C_{OH}) \quad (50)$$

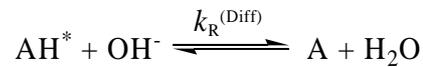
Die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit wird besonders einfach, wenn $C_{OH} \gg C_{AH}$ ist. Dann ist

$$\frac{1}{\tau} \approx k_R(K_b + C_{OH}) \quad (51)$$

Aus Messungen der Relaxationszeit bei verschiedenen pH-Werten können k_D und k_R separat bestimmt werden. Ihr Verhältnis muss gleich der aus statischen Messungen bestimmten Gleichgewichtskonstante sein (wichtiger Test auf Gültigkeit des angesetzten Mechanismus!). Es ergibt sich eine Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante der Größenordnung $k_R \approx 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, die um mehrere Größenordnungen kleiner ist, als der für eine diffusionsbestimmte Reaktion erwartete Wert (z.B. Phenol/ OH^- $k_R = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Interpretation nach Eigen und Kruse (loc. cit.): Das Proton in Orange II liegt in einer reaktiven Form AH^* (d. h. H-Brücke offen) und in einer nicht-reaktiven Form AH (d. h. H-Brücke geschlossen) vor. In der reaktiven Form zeigt es die Eigenschaften normaler OH-Säuren. Die Reaktion ist dann durch die beiden Elementarschritte



und



zu charakterisieren. Das Verhältnis der experimentell beobachteten Geschwindigkeitskonstante k_R und dem diffusionsbestimmten Wert k_R^{Diff} ist ein Maß für die Stärke der Wasserstoffbrücke:

$$\frac{k_R^{\text{Diff}}}{k_R} = K_H \quad (\text{pK} = 11.3) \quad (52)$$

Für die Relaxationsamplitude, d. h. für die Änderung der optischen Extinktion gilt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$\begin{aligned} \delta E &= (\varepsilon_A \delta C_A + \varepsilon_{\text{AH}} \delta C_{\text{AH}}) d \\ &= (\varepsilon_A - \varepsilon_{\text{AH}}) \cdot d \cdot \delta C_{\text{AH}} \\ &= (\varepsilon_A - \varepsilon_{\text{AH}}) \cdot d \cdot \Gamma \cdot \frac{\Delta H}{RT^2} \delta T \end{aligned} \quad (53)$$

$$\text{mit} \quad \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{C_{\text{AH}}} + \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_{\text{OH}}}$$

Die kleinste Gleichgewichtskonzentration bestimmt den Wert von Γ und damit die Größe des beobachtbaren Effektes. Optimale Messbedingungen liegen daher bei $C_{\text{AH}} \approx C_A$, also bei einem pH-Wert in der Nähe des pK-Wertes ($C_{\text{OH}} \approx K$) vor.

2.2 Metallkomplexbildung: Fe(III)/SCN⁻

Bei der Bildung von Metallkomplexen in wässriger Lösung handelt es sich um die Substitution eines Wassermoleküls in der inneren Koordinationsschale eines Metallions. Es hat sich experimentell gezeigt, dass bei vielen Metallionen die Substitutionsgeschwindigkeiten weitgehend unabhängig von der Natur des Liganden sind. Diese Metallionen- insbesondere zweiwertige Ionen - sind daher durch "charakteristische Substitutionsgeschwindigkeiten" gekennzeichnet (Eigen 1963), die von Größe, Ladung und Elektronenkonfiguration abhängen (s. Abb. 3).

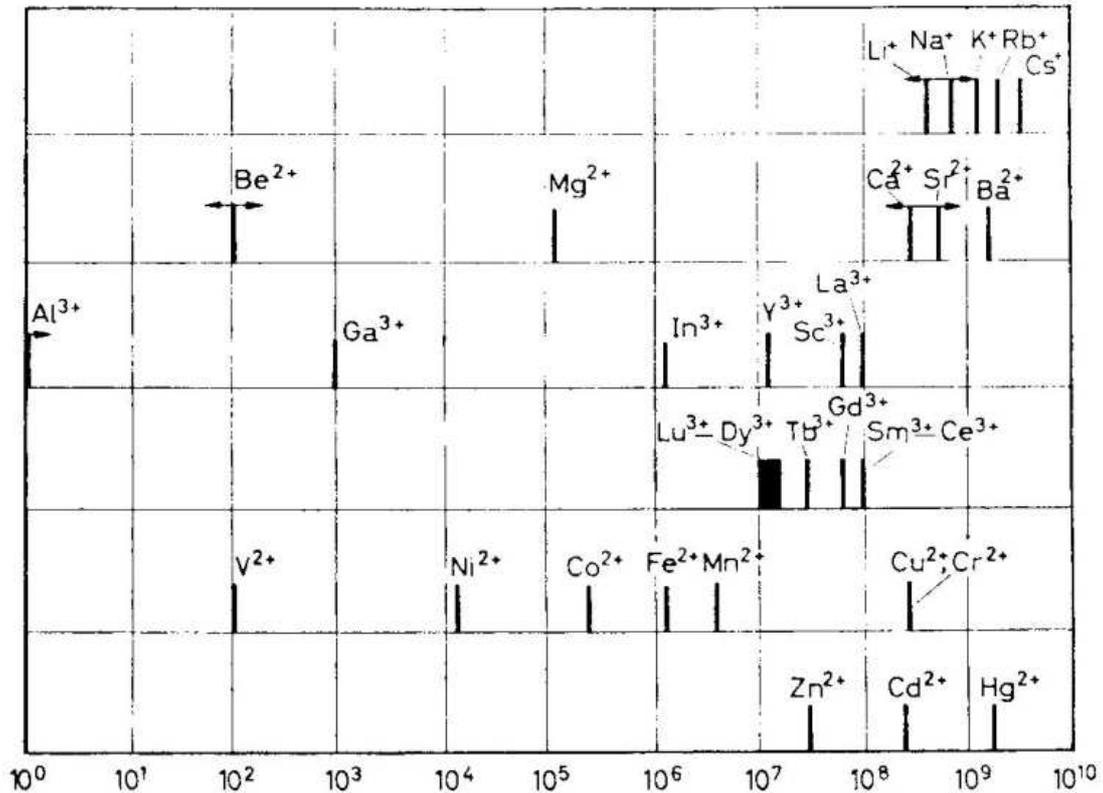
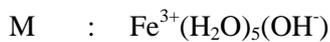
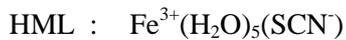
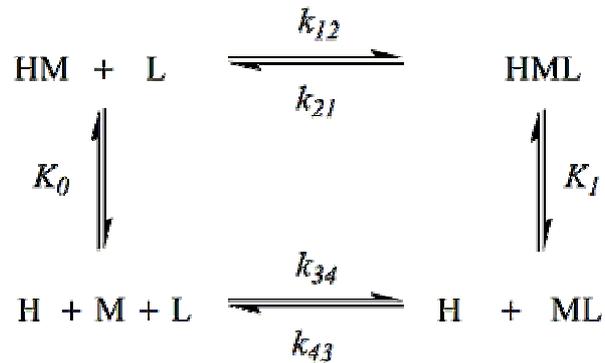


Abb. 3 : Charakteristische Geschwindigkeitskonstanten (s^{-1}) für die Substitution eines Wassermoleküles der inneren Koordinationsschale verschiedener Ionen. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung beziehen sich auf den Übergang von "outer sphere" Komplex zum "inner-sphere" Komplex. (Quelle: Diebler et al., loc. cit.)

Das kinetische Verhalten lässt sich damit erklären, dass der Austritt des H_2O -Moleküles aus der inneren Koordinationsschale der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Nachdem eine freie Koordinationsstelle geschaffen ist, kann der Ligand schnell in die Lücke eintreten. Man bezeichnet einen solchen Mechanismus als S_{N1} -Mechanismus oder D-Mechanismus. Die Geschwindigkeitskonstanten für dreiwertige Ionen, z. B. auch für Fe^{3+} streuen in einem größeren Bereich. Der Grenzfall des S_{N1} -Mechanismus ist hier nicht mehr streng erfüllt. Als Beispiel für die kinetischen Untersuchungen ist die Reaktion von Eisen(III)-Ionen mit Rhodanid-Ionen gewählt. Bei der Aufstellung eines Reaktionsschemas muss berücksichtigt werden, dass Eisen(III) in wässriger Lösung hydrolysiert.

Es ist daher anzusetzen:



Die Thermodynamik des Systems wird als bekannt vorausgesetzt. Die Gleichgewichtskonstanten haben die Werte (20°C, Ionenstärke 0.2 M):

$$K_I = \frac{C_{\text{HM}} C_{\text{L}}}{C_{\text{HML}}} = 4.8 \cdot 10^{-3} M$$

$$K_{II} = \frac{C_{\text{M}} C_{\text{L}}}{C_{\text{ML}}} \gg K_I$$

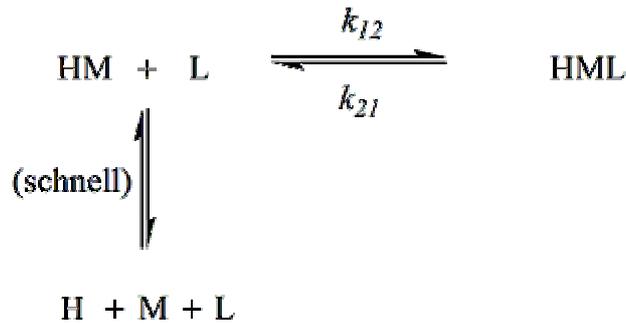
$$K_0 = \frac{C_{\text{H}} C_{\text{M}}}{C_{\text{HM}}} = 1.8 \cdot 10^{-3} M$$

$$K_1 = \frac{C_{\text{H}} C_{\text{ML}}}{C_{\text{HML}}} \ll K_0 \quad (54)$$

Von diesen 4 Reaktionen sind nur 3 Reaktionen thermodynamisch unabhängig, da Gl. 55 gelten muss.

$$K_0 K_1 = K_I K_{II} \quad (55)$$

Da der Rhodanid-Komplex nur eine schwache Säure ist, liegt die Teilchensorte $\text{Fe}^{3+}(\text{OH}^-)(\text{SCN}^-) \equiv \text{ML}$ im sauren pH-Bereich nur in sehr kleiner Konzentration vor. Es ist daher nahe liegend, experimentell jedoch nicht erfüllt, als einfachstes, mögliches Reaktionsschema anzusetzen:



Die Relaxationskinetik dieses Systems ist in Kap. 1.5 beschrieben (mit $\text{H} = \text{A}$, $\text{M} = \text{B}$, $\text{L} = \text{C}$, $\text{HM} = \text{AB}$, $\text{HML} = \text{ABC}$). Da die protolytische Reaktion sehr schnell gegenüber der Substitution am Eisen ist, kann der diskutierte Grenzfall angenommen werden. Die danach erwartete Abhängigkeit der Relaxationszeit vom pH-Wert wird experimentell aber nicht bestätigt. Es muss das vollständige Reaktionsschema betrachtet werden, in dem auch der base-katalysierte Reaktionsweg für die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung berücksichtigt ist. Das Reaktionssystem ist durch drei Relaxationszeiten charakterisiert. Zwei Zeiten entsprechen den schnellen protolytischen Schritten. Die langsame Relaxationszeit entspricht der Ligandenaustauschreaktion. Sie kann nach der in Kap. 1.6 angegebenen Methode berechnet werden. Es ergibt sich eine relativ komplizierte Beziehung, die nur unter folgenden Messbedingungen einfach analysiert werden kann:

a) Die Konzentration an Fe(III) wird klein gehalten und die pH-Werte auf $\text{pH} < 2.7$ beschränkt:

$$C_{\text{H}} \gg C_{\text{M}}, C_{\text{ML}} \text{ und } C_{\text{H}} \gg K_0, K_1$$

b) Es wird die gleiche Gesamteinwaage von Eisen und Rhodanid gewählt:

$$C_{\text{Fe}}^0 = C_{\text{SCN}}^0, \text{ d. h. } C_{\text{L}} = C_{\text{M}} + C_{\text{HM}}$$

Unter diesen Bedingungen lässt sich die Relaxationszeit durch einen näherungsweise pH-unabhängigen Term und einen Term proportional zu $1/C_{\text{H}}$ ausdrücken:

$$\frac{1}{\tau} = k_{12}(K_1 + 2C_L) + k_{43}K_0(K_1 + 2C_L) \frac{1}{C_H} \quad (56)$$

bzw.
$$\frac{1}{\tau} = (k_{21} + k_{12} \cdot 2C_L) + (k_{43}K_1 + k_{34}K_0 \cdot 2C_L) \frac{1}{C_H} \quad (57a)$$

Da $K_1 \ll K_0$ lässt sich Gl. (57a) nähern zu

$$\frac{1}{\tau} = (k_{21} + k_{12} \cdot 2C_L) + (k_{34}K_0 \cdot 2C_L) \frac{1}{C_H} \quad (57b)$$

Die Konzentration C_L an freiem Rhodanid ist unter diesen Bedingungen pH-unabhängig und lässt sich aus der Gesamteinwaage C_0 an Eisen bzw. Rhodanid aus folgender Beziehung berechnen:

$$\frac{C_L^2}{C_0 - C_L} = K_I \left(1 + \frac{K_0}{C_H} \right) \approx K_I \quad (58)$$

Experimentell ergibt sich unter den genannten Messbedingungen eine lineare Abhängigkeit von $1/\tau$ mit $1/C_H$. Aus der Analyse folgt $k_{34} \approx 100 \cdot k_{12}$. Das Hydroxid komplexiert also 100mal schneller. Deshalb liefert FeOH^{2+} bereits dann den gleichen Beitrag zur Reaktionsgeschwindigkeit, wenn es in 100mal kleinerer Konzentration wie Fe^{3+} vorliegt.

3 Experimenteller Teil

3.1 Messapparatur

Die Störung des chemischen Gleichgewichtes erfolgt bei dieser Anlage durch eine schnelle Temperaturerhöhung. Dies wird durch direkte elektrische Heizung in der Messzelle mittels einer Kondensatorentladung erreicht. Gemessen wird die Änderung der durch die Messzelle tretenden Lichtintensität als Funktion der Zeit. Diese Änderung wird über einen Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt und auf einem Speicheroszillographen registriert. Abb. 4 zeigt schematisch den Aufbau des Entladekreises. Der Kondensator wird vom Netzgerät auf eine Spannung U_0 aufgeladen. Nach dem Zünden der Funkenstrecke durch eine pneumatische Nährung der Elektroden der Funkenstrecke entlädt sich der Kondensator über die Messzelle. Der gesamte Entladekreis ist koaxial aufgebaut. Die Spannung an der Messzelle fällt nach Zünden exponentiell mit der Zeit ab. Somit ergibt sich auch ein exponentieller Zeitverlauf der Temperaturerhöhung in der Messzelle.

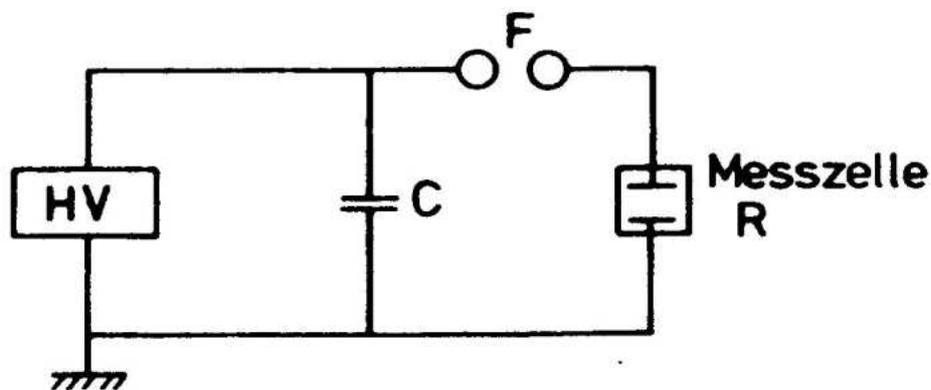


Abb. 4 : Schematischer Aufbau des Entladekreises

HV :	Hochspannungs-Netzgerät	R:	Widerstand Messzelle
C :	Kapazität-Kondensators	F:	Funkenstrecke

Die Zeitkonstante der Temperaturerhöhung ist durch Gl. 59 gegeben.

$$\tau_h = \frac{1}{2} RC \quad (59)$$

Die nach der Entladung in der Messzelle dissipierte Energie

$$E = \frac{1}{2} CU^2 = n \cdot c_{p,m} \cdot \Delta T = \frac{m}{M} \cdot c_{p,m} \cdot \Delta T \quad (60)$$

führt zu einer Temperaturänderung von

$$\Delta T = \frac{M \cdot C \cdot U^2}{2 \cdot m \cdot c_{p,m}} \quad (61)$$

mit

τ_h = Aufheizzeit der Messzelle

U = Spannung des Kondensators

n = Stoffmenge

$c_{p,m}$ = molare Wärmekapazität von Wasser ($c_{p,m} = 75,3 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

ΔT = Temperaturerhöhung

M = molare Masse von Wasser

m = Masse der Messlösung

Für die Berechnung der Temperaturerhöhung werden die verdünnten Messlösungen wie reines Wasser angesehen. Das Volumen der Messzelle beträgt ca. 2 cm^3 .

Da die Aufheizung schnell sein soll (im Mikrosekundenbereich), andererseits der Widerstand R durch die Leitfähigkeit der Messlösung bedingt wird (Größenordnung 100 bei einer Ionenstärke von 0.1 M), ist die Kapazität des Kondensators auf einen relativ kleinen Wert ($5,5 \cdot 10^{-8} \text{ F}$) festgelegt. Um damit noch Temperaturerhöhungen von einigen Grad zu erreichen, ist der Einsatz hoher Spannungen erforderlich (Bei der Apparatur ist $U_0 = 20 \text{ kV}$).

**ACHTUNG: Hochspannungsschläge im kV-Bereich sind LEBENSGEFÄHRLICH.
Befolgen Sie daher genau die Sicherheitsanweisungen.**

Der schematische Aufbau der optischen Messanordnung ist in Abb. 5 dargestellt: Der Lichtstrahl einer Wolframlampe wird durch ein Linsensystem parallelisiert. Durch eine weitere Linse wird der Glühfaden in die Messzelle fokussiert und dann auf die aktive Schicht eines Photomultipliers abgebildet. Die Empfindlichkeit des Photomultipliers kann durch die Zahl der aktiven Dynoden variiert werden (jede Dynodenstufe bringt ca. einen Faktor 5 in der Empfindlichkeit). Abb. 6 zeigt die Beschaltung des Photomultipliers (RCA 1P28). Der in den Messkopf einbezogene Operationsverstärker wirkt als Strom-Spannungswandler und sorgt für ein niederohmiges Ausgangssignal. Das grundsätzlich mit Schrotrauschen behaftete Signal kann mit Hilfe eines Rauschfilters (R-C-Glied als Tiefpass) geglättet werden. Um das Messsignal nicht durch die künstlich erzeugte Exponentialfunktion zu verzerren, ist es notwendig, die Zeitkonstante des Rauschfilters um mindestens einen Faktor 10 kleiner zu wählen, als die Zeitskalierung (in Zeiteinheiten/cm auf dem Oszillographenschirm), mit der das Signal beobachtet wird. Da nur die Änderung des Messsignals beobachtet werden soll, wird das zeitlich konstante Signal vor der Auslösung der Entladung durch eine Spannungsquelle kompensiert. Die Änderung des Signals kann dann mit hoher Empfindlichkeit am Oszillographen beobachtet und gespeichert werden.

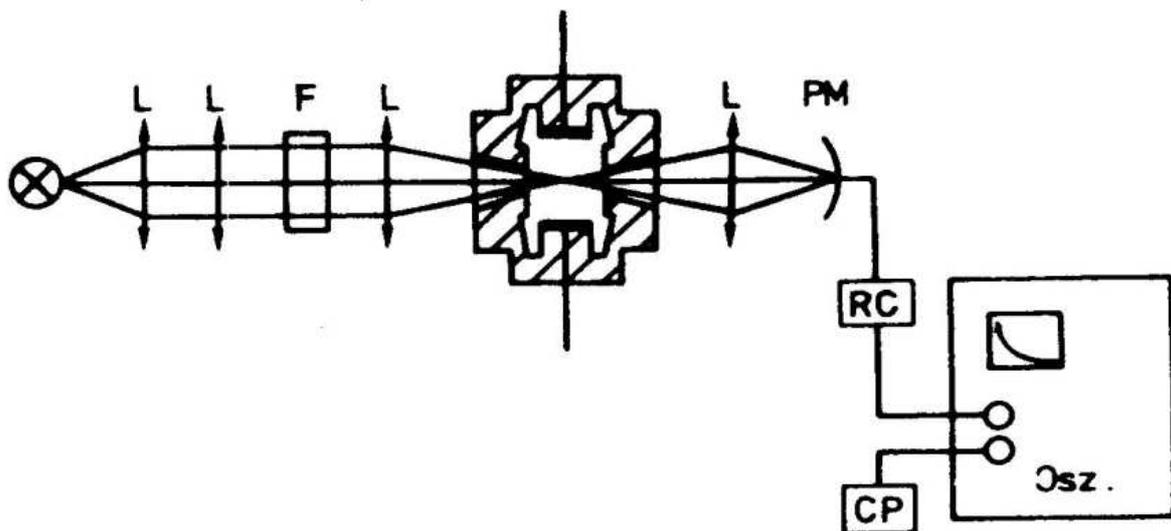


Abb. 5 : Schematischer Aufbau der optischen Messanordnung

- L : Kondensator bzw. Abbildungslinsen
- F : optisches Farbglasfilter (entfällt)
- PM : Photomultiplier
- RC : elektrisches Rauschfilter
- CP : Kompensations-Spannungsquelle

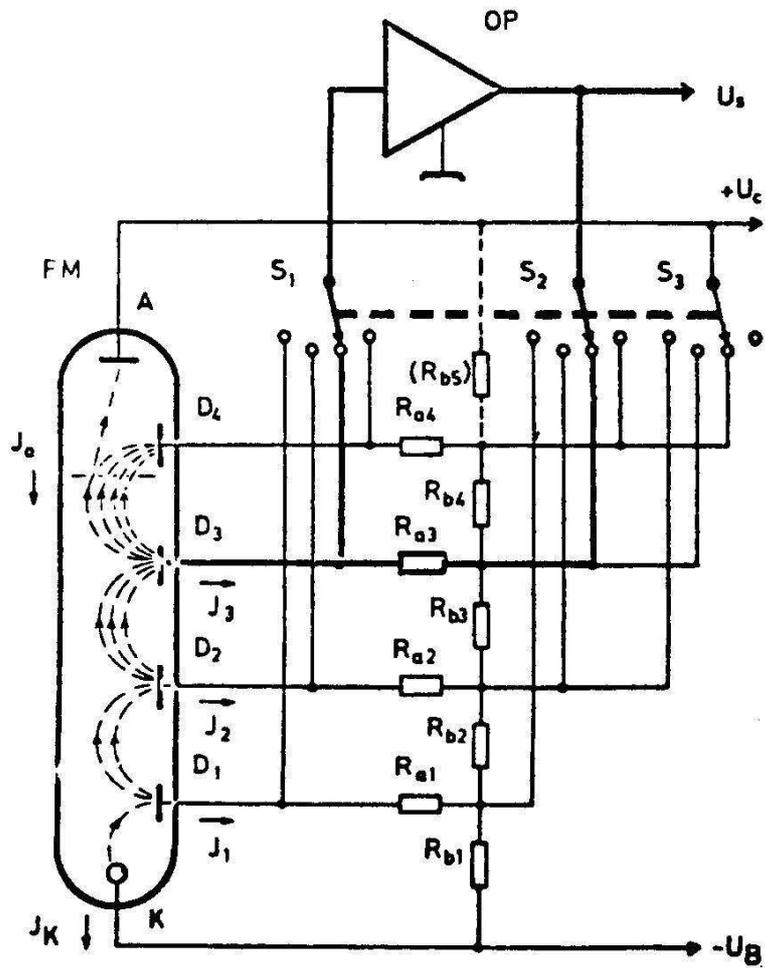


Abb. 6 : Prinzipschaltung des Photomultipliers (Nach Rabl, in Dechema Monographien "Technische Biochemie" Ed. Rehm, Vol 71_, 187, Verlag Chemie (1973))
 K, A, D : Kathode, Anode, Dynoden
 J : Ströme
 UB, UC : Spannungsversorgung des PM (-650V/+130V)
 US : Ausgangssignal
 Ra : Arbeitswiderstände (82 k)
 Rb : Spannungsteilerwiderstände (82 k)
 S : Schalter für Dynodenumschaltung
 OP : Operationsverstärker

3.2 Aufgabenstellung

Aufgabe Nr. 1: Temperatursprung- Relaxationsmethode: Bestimmung der Aufheizzeit

Aufgabe Nr. 2: Protonenübertragung: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Azofarbstoffes Orange II mit Hydroxylionen

Aufgabe Nr. 3: Metallkomplexbildung: Messung der Relaxationszeiten, Analyse des Reaktionsmechanismus und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Eisen(III)-Ionen mit Thiocyanat-Ionen.

3.3 Versuchsdurchführung und Auswertung

Allgemeine_Vorbemerkungen:

Die Anlage darf nur in Gegenwart des Assistenten in Betrieb genommen bzw. abgeschaltet werden!

Zum Wechseln der Messlösung und während sonstiger Arbeitspausen ist darauf zu achten, dass der Kondensator entladen ist und sich der Schalter für die Dynodenumschaltung am Photomultiplier in Stellung "D" befindet.

Zur Auswertung von Relaxationskurven:

1. Stellen Sie die Relaxationskurven zunächst graphisch dar.
2. Aus der halblogarithmischen Auftragung $\ln(1-/U(t)-U_{Ende})$ gegen die Zeit (t) wird aus der Steigung der sich ergebenden Geraden die Relaxationszeit bzw. Aufheizzeit bestimmt.

Aufgaben:

1.) Bestimmung der Aufheizzeit τ_h

Um die Zeitkonstante der Temperaturerhöhung in der Messzelle zu bestimmen, wird eine gepufferte Kresolrotlösung verwendet; die Kinetik der protolytischen Reaktion ist sehr viel schneller, als die Aufheizzeit. Ermitteln Sie aus der vom Assistenten ausgegebenen Relaxationskurve die Zeitkonstante der Aufheizung. Vergleichen Sie diesen experimentell bestimmten Wert mit dem aus Kondensatorkapazität und Widerstand der Messzelle berechneten Wert. Darüber hinaus soll die Temperaturerhöhung der Messlösung nach einer Kondensatorentladung mit Hilfe der molaren Wärmekapazität von Wasser, der Kondensatorkapazität und der Spannung berechnet werden.

2.) System Orange II / OH⁻

a) Bestimmen Sie aus den vom Assistenten ausgegebenen Relaxationskurven die Relaxationszeiten τ in Abhängigkeit von der Hydroxylionenkonzentration. Ermitteln Sie k_D , k_R und pK_a durch eine Auftragung von $1/\tau$ gegen C_{OH} .

b) Berechnen Sie für eine vorgegebene Gesamtkonzentration C_0 des Indikators Γ als Funktion der Hydroxylionenkonzentration C_{OH} und stellen Sie das Ergebnis graphisch dar. Berechnen Sie dazu Γ für $C_0 = 44 \mu\text{M}$ und $C_{OH} = 0$ bis 50 mM (davon 0 bis 10 mM im Abstand von 1 mM).

3.) System Fe(III)/SCN⁻

a) Messlösungen: Alle Messlösungen enthalten jeweils $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ und NaSCN , sowie:

Nr.	NaClO_4 [mM]	HClO_4 [mM]	pH
1	-	175	0.70
2	60	115	0.82
3	140	50.0	1.47
4	180	15.5	1.88
5	190	7.9	2.15

Die Konzentration an NaClO_4 ist so gewählt, dass sich jeweils eine Ionenstärke von $I = 0.2 \text{ M}$ ergibt. Die pH-Werte wurden mit der Glaselektrode bestimmt. (Da die Lösungen von Zeit zu Zeit neu angesetzt werden müssen, können die tatsächlichen pH-Werte von den oben genannten differieren. Beachten Sie daher bitte die zusätzlichen Angaben des zuständigen Assistenten!)

b) T-Sprung-Experiment

Beim Füllen der Messzelle ist darauf zu achten, dass sich keine Luftblasen zwischen den beiden Elektroden befinden.

Die zur Auswertung verwendeten Kurven sollten mit einer solchen Zeit aufgezeichnet werden, dass der Endwert des Signals für $t \rightarrow \infty$ eindeutig festgelegt ist. Die Kurve sollte daher nach etwa zwei Dritteln des Bildschirms den (konstanten) Endwert erreicht haben. Für jede Messlösung sollten mindestens drei Relaxationskurven ausgewertet werden. Vergessen Sie nicht, die Temperatur am Thermostaten abzulesen! Sie sollte möglichst 20°C betragen.

c) Auswertung

Bestimmen Sie aus den gemessenen Relaxationskurven die Relaxationszeiten und geben Sie in einer Tabelle die pH-, C_{H^-} , $1/C_{H^-}$, C_{SCN^-} , τ - und $1/\tau$ - Werte an. Verwenden Sie zur Berechnung von C_H einen Aktivitätskoeffizienten von $f_H = 0.77$ (bei $I = 0.2$ M). Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstanten der Komplexbildung von Fe^{3+} und $FeOH^{2+}$ aus einer Auftragung von $1/\tau$ gegen $1/C_H$ und bestimmen Sie das Verhältnis k_{34}/k_{12} .

4 Literatur

Chemische Relaxation:

- M. Eigen Die "unmessbar" schnellen Reaktionen, Ang. Chemie 1968, 80_, 892.
M. Eigen und L. de Maeyer "Relaxation Methods", in "Techniques of Organic Chemistry", Ed. A. Weissberger, Vol. VIII, Part 2, 1963, 895 ff.
M. Eigen und L. de Maeyer "Theoretical Basis of Relaxation Spectrometry", in "Techniques of Chemistry", Ed. A. Weissberger, Vol. 6, Part 2, 1973, 63 ff.
C. F. Bernasconi Relaxation Kinetics, Academic Press 1976.
H. Strehlow und W. Knoche Fundamentals of Chemical Relaxation, Verlag Chemie 1977.
H. Strehlow Rapid Reactions in Solution, Verlag Chemie 1992.

Protonenübertragung:

- M. Eigen Protonenübertragung, Säure-Base Katalyse und enzymatische Hydrolyse, Ang. Chemie 1963, 75, 489.
M. Eigen, W. Kruse, G. Maas, L. De Maeyer Rate constants of protolytic reactions in aqueous solution., Progress in Reaction Kinetics 1964, 2_, 287.
R. B. Bell The Proton in Chemistry, 2. Ed. Chapman and Hall 1973.
A. J. Kresge What makes proton transfer fast?, Accounts of Chemical Research, Vol. 8, 1975.
System Orange II/OH-Eigen und W. Kruse "Über den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindung, Struktur und elektrostatischer Wechselwirkung auf die Geschwindigkeit protolytischer Reaktionen, Z. Naturforschung 1963, 18_, 857.
Metallkomplexbildung M. Eigen Fast elementary steps in chemical reaction mechanisms, Pure Appl. Chem. 1963, 6_, 97.
H. Diebler, M. Eigen, G. Ilgenfritz, G. Maass, R. Winkler Kinetics and mechanism of reactions of main group metal ions with biological carriers, Pure Appl. Chem. 1969, 20_, 93.

System Fe(III)/SCN⁻:

- H. Wendt und H. Strehlow Schnelle Ionenreaktionen in Lösungen. Die Bildung einiger einfacher Komplexe des Eisen(III)-Ions, Z. Elektrochem. 1962, 66_, 228.
D. Seewald und N. Sutin The Kinetics of the Formation of the Monoazide Complex of the Iron(III), Inorg. Chem. 1963, 2_, 643.

F. Cavasino und M. Eigen Cinetica della reazione di formazione dell'ione complesso FeCNS^{2+} studiata col metodo del salto di temperatura, Rendiconti A 1964, 4, 3.

Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen

R. M. Noyes Effects of diffusion rates on chemical kinetics, Progress in Reaction Kinetics 1961, 1, 129.