

# AKTINOMETRIE: BESTIMMUNG DER QUANTENAUSBEUTE PHOTOCHEMISCHER REAKTIONEN

## 1. Lernziel

Anhand einer Substanz mit bekannter Quantenausbeute (=Aktinometer) lässt sich die Anzahl Photonen ermitteln, die während einem bestimmten Zeitintervall auf ein bestimmtes Volumen fallen. Wird das Experiment unter gleichen Bedingungen an einem anderen System mit unbekannter Quantenausbeute durchgeführt, kann durch Vergleich mit der Aktinometer-Referenz die Quantenausbeute der in diesem System ablaufenden photochemischen Reaktion bestimmt werden. Diese Methode wird im Labor häufig zur Bestimmung von Quantenausbeuten (z.B. Lumineszenzquantenausbeuten) verwendet, wobei Standardlösungen als Aktinometer dienen. Ziel des Versuchs ist es, eine allgemein anwendbare Methode für die Quantifizierung von photochemischen und photophysikalischen Reaktionen kennenzulernen.

## 2. Aufgabenstellung

Als Aktinometer wird Fe(III)oxalat verwendet. Unter Belichtung wird  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert und das Oxalat zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Die Quantenausbeute bei 366 nm und 0.006 M Fe(II)oxalatlösung beträgt 1.21. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration kann photometrisch bestimmt werden. Daraus kann die Anzahl Photonen, die in einem Zeitintervall auf die Probe gefallen sind, ermittelt werden. Anhand dieser Eichung soll dann die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion des sogenannten Reineckesalzes  $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  bestimmt werden. Durch Beleuchtung findet ein Ligandenaustausch zwischen Thiocyanat und Wasser statt. Die freigesetzte Menge  $\text{SCN}^-$  kann photometrisch bestimmt werden.

## 3. Theorie

Die Quantenausbeute  $\varphi$  gibt das Verhältnis zwischen der Anzahl Produktmoleküle  $n_E$  (in Mol), die eine photochemische Reaktion bewirken, und der Anzahl Lichtquanten  $n_q$  (in Einstein) an, die von den Edukten absorbiert werden:

$$\varphi = \frac{n_E}{n_q} \quad (3.1)$$

Der Photonenfluss  $\dot{n}_q$  ist die Anzahl Lichtquanten  $n_q$  (in Einstein), die pro Zeiteinheit  $\Delta t$  von der Probe absorbiert werden:

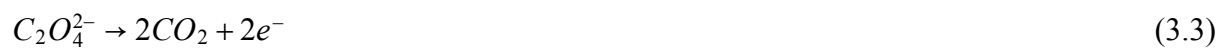
$$\dot{n}_q = \frac{n_q}{\Delta t} \quad (3.2)$$

Der Photonenfluss  $\dot{n}_q$  hängt von folgenden Faktoren ab:

- Art der Strahlungsquelle
- Geometrie der Messapparatur
- Wellenlänge der verwendeten Strahlung

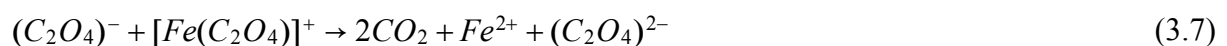
**Um eine aktinometrische Messung durchzuführen, müssen diese Faktoren während des ganzen Messvorgangs konstant bleiben!**

Eisen(III)oxalat, der zu verwendende Aktinometer, geht unter Lichteinstrahlung eine Redox Reaktion ein, wobei das Oxalat zu  $\text{CO}_2$  oxidiert, und das  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert wird:



Die Konzentration der gebildeten  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen kann photometrisch mit Hilfe des farbigen *o*-Phenantrolin Komplexes bei 509 nm bestimmt werden. Die Quantenausbeute dieser Reaktion beträgt 1.21 bei 366 nm und  $6 \cdot 10^{-3}$  M Eisen(III)ammoniumoxalatlösung und 1 cm Schichtdicke. Das heisst, dass pro absorbiertes Photon 1.21  $\text{Fe}^{2+}$  entstehen. Da aus der photochemischen Reaktion zwei  $\text{Fe}^{2+}$  hervorgehen, kann die Quantenausbeute grösser als eins sein (im Idealfall 2).

Der Eisen(III)oxalatkomplexes geht unter Belichtung bei 366 nm folgende photochemische Reaktion ein:



Die Durchlässigkeit unter diesen Bedingungen wird als 0 angenommen. Es sollte aber photochemisch überprüft werden, ob bei 366 nm alles Licht von der Probe absorbiert wird.

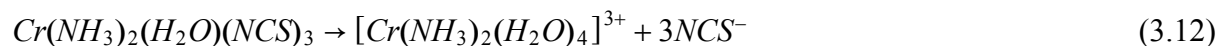
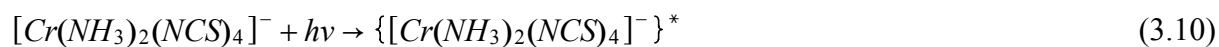
Die Anzahl Photonen, die von der Probe absorbiert werden ist demnach:

$$n_q = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V}{\varphi} \quad (3.8)$$

Wobei V für das vorgelegte Volumen der Probe steht. Im Zeitintervall  $\Delta t$  ergibt dies:

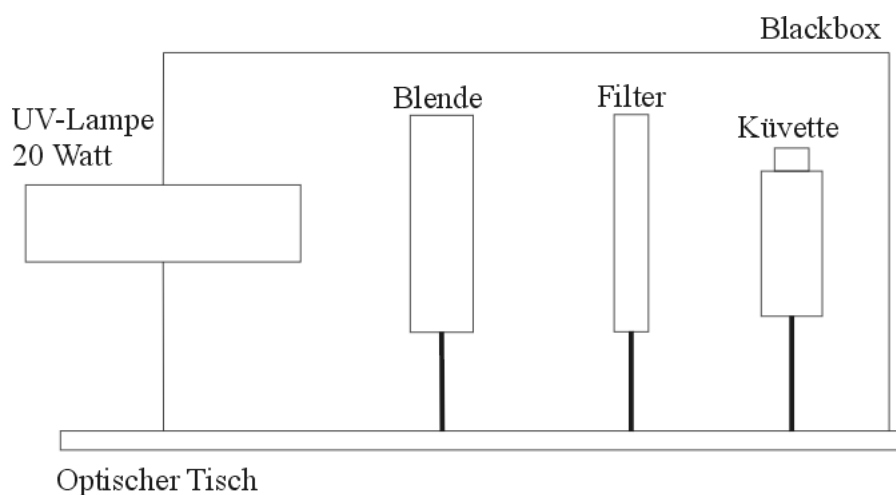
$$\dot{n}_q = \frac{1}{\Delta t} \cdot \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V}{\varphi} \quad (3.9)$$

Das Reineckesalz geht unter Belichtung folgende photochemische Reaktion ein:



Die Reaktion läuft bei Anregungswellenlängen im Bereich von 316 - 750 nm ab. Bei einer Wellenlänge von 366 nm wird ein NCS<sup>-</sup>-Molekül photolytisch gespalten, die anderen 3 NCS<sup>-</sup>-Moleküle werden anschliessend sofort hydrolysiert. D.h. pro Lichtquant werden 4 NCS<sup>-</sup>-Moleküle freigesetzt. Auch hier sollte die Durchlässigkeit überprüft und die Gleichung (3.8) resp. (3.9) ev. angepasst werden.

#### 4. Apparatur



Der Versuchsaufbau besteht aus Lampe, Blende, Interferenzfilter und Küvettenhalter, welche in dieser Reihenfolge möglichst nahe beieinander aufgestellt werden. **Wichtig:** Die Anordnung darf während des ganzen Praktikums nicht verändert werden! Während der Belichtung muss darauf geachtet werden, dass die Küvette durch die Blackbox vor Fremdlichteinfluss geschützt ist.

## 5. Experimentell Durchführung

### a) Bestimmung der Strahlungsintensität $I_0$ mittels $Fe^{2+}$ -Phenantrolin-Komplex

Zuerst müssen folgende Lösungen vorbereitet werden:

- 0.12% Phenantrolinlösung; 0.12 g Phenantrolin mit bidest. Wasser auf 100 ml auffüllen. Falls sich die Nadeln nicht lösen muss die Lösung erhitzt und gerührt werden.
- 1 Liter 0.5 M  $H_2SO_4$  Lösung
- 1 Liter 0.05 M  $H_2SO_4$  Lösung
- 1 Liter 1 M  $CH_3COONa$  Lösung
- 1 Liter Acetatpuffer: 600 ml 1 M  $CH_3COONa$  Lösung. 360 ml 0.5 M  $H_2SO_4$  Lösung 40 ml  $H_2O$ .
- 1 Liter  $4 \cdot 10^{-4}$  M  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ ; die berechnete Menge an  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  in Messkolben. 100 ml bidest. Wasser dazu. 100 ml 0.5 M  $H_2SO_4$  Lösung. auf 1000 ml mit bidest. Wasser auffüllen.
- **Achtung lichtempfindlich:** 1 Liter  $6 \cdot 10^{-3}$  M  $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3$  Lösung: 2.586 g  $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ . 800 ml Wasser. 100 ml 0.05 M  $H_2SO_4$  Lösung. auf 1000 ml mit bidest. Wasser auffüllen. Messkolben sofort in Alufolie einwickeln und im Dunkeln aufbewahren!

Nach folgendem Schema wird eine Eichgerade erstellt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Reihenfolge (von links nach rechts) und die Wartezeit genau eingehalten werden, damit der Komplex gebildet werden kann.

50 ml Mess- kolben Nr.	$4 \cdot 10^{-4}$ M $(NH_4)_2$ $Fe(SO_4)_2$ [ml]	0.12% Phenan- trolinlg. [ml]	Warten [min]	Acetat- puffer [ml]	bidest. Wasser [ml]	0.5 M $H_2SO_4$ [ml]	$V_{total}$ [ml]	$c(Fe^{2+})$ [ $10^{-5}$ mol/l]
1	0.5	2	15	5	9.5	8	25	0.8
2	1	2	15	5	9	8	25	1.6
3	1.5	2	15	5	8.5	8	25	2.4
4	2	2	15	5	8	8	25	3.2
5	2.5	2	15	5	7.5	8	25	4
6	3	2	15	5	7	8	25	4.8
7	3.5	2	15	5	6.5	8	25	5.6
8	4	2	15	5	6	8	25	6.4
9	4.5	2	15	5	5.5	8	25	7.2
10	5	2	15	5	5	8	25	8

Mit dem Photometer wird jeweils ein Spektrum von 300 - 700 nm aufgenommen. Das Absorptionsmaximum des *o*-Phenantrolin Komplexes sollte bei 509 nm liegen. Die Eichgerade wird anhand der Konzentration und der zugehörigen Intensitäten bei  $\lambda_{max}$  erstellt.

Herstellung von drei  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  Proben:

Es wird drei mal dieselbe Probe hergestellt und gemessen. Pro Probe gibt man 3 ml  $6 \cdot 10^{-3}$  M  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  Lösung in eine Küvette, welche 30 min. belichtet wird. Nach der Belichtung werden aus der Küvette 2 ml entnommen und in einen Messkolben gegeben, der bereits 2 ml Phenantrolinlösung enthält. Die Probe wird dann 15 min. im Dunkeln stehen gelassen. Anschliessend werden 21 ml der folgenden Zusammensetzung beigegeben:

- 8 ml 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 5 ml Acetat Puffer
- 8 ml bidest. Wasser

Von den Proben wird danach sofort ein Spektrum von 700 - 300 nm aufgenommen, und die unbekannt Konzentrationen mittels Eichgerade bestimmt. Zur Kontrolle wird eine Blindprobe gemäss obiger Vorschrift, jedoch ohne Belichtung hergestellt und gemessen. Mit dem Mittelwert der drei Konzentrationen kann anhand Gleichung (3.9) der Photonenfluss  $\dot{n}_q$  berechnet werden.

Die Lösungen werden in der dafür vorgesehenen Flasche gesammelt (Nicht in den Abfluss!)

### ***b) Bestimmung der Quantenausbeute $\phi$ des Reineckesalzes***

Zuerst müssen folgende Lösungen vorbereitet werden:

- 0.25 Liter 0.1 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  und 0.465 M  $\text{HClO}_4$ ; berechnete Menge an  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 10 ml  $\text{HClO}_4$  mit bidest. Wasser auf 250 ml auffüllen.
- 100 ml 0.3 M  $\text{K}(\text{NCS})$
- **Achtung lichtempfindlich:** 25 ml  $4 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$ ; Messkolben sofort in Alufolie einwickeln und im Dunkeln aufbewahren! Diese Lösung muss von jeder Gruppe neu hergestellt werden!

Zuerst sollte die 0.3 M  $\text{K}(\text{NCS})$  Lösung auf 0.03 M resp. 0.003 M verdünnt werden (in 50 ml Kolben). Danach werden die Lösungen für die Eichgerade nach folgendem Schema hergestellt:

50 ml Mess- kolben Nr.	0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [ml]	0.3 M $\text{K}(\text{NCS})$ [ml]	0.03 M $\text{K}(\text{NCS})$ [ml]	0.003 M $\text{K}(\text{NCS})$ [ml]	bidest. Wasser [ml]	$V^{\text{total}}$ [ml]	$C_{\text{Fe}(\text{NCS})_4^-}$ [ $10^{-5}$ mol/l]
1	3	-	-	1	46	50	1.5
2	3	-	-	1.33	45.67	50	2
3	3	-	-	1.67	45.33	50	2.5
4	3	-	0.33	-	46.67	50	5
5	3	-	0.67	-	46.33	50	10
6	3	-	1	-	46	50	15

Mit dem Photometer wird jeweils ein Spektrum von 300 - 700 nm aufgenommen. Das Absorptionsmaximum des  $\text{Fe}(\text{NCS})_4^-$ -Komplexes sollte bei 450 nm liegen. Die Eichgerade wird anhand der Konzentration und der zugehörigen Intensitäten bei  $\lambda_{\text{max}}$  erstellt.

Herstellung von drei  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$  Proben:

Es wird wieder drei mal dieselbe Probe hergestellt und gemessen. Dafür werden 3 ml  $4 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ -Lösung in eine Küvette gegeben, welche 30 min. belichtet wird. Nach der Belichtung werden aus der Küvette 2 ml entnommen und in einen Messkolben gegeben, der bereits 0.5 ml 0.1 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung enthält. Dazu gibt man noch 8 ml bidest. Wasser. Von den Proben wird danach sofort ein Spektrum von 700 - 300 nm aufgenommen, und die unbekannt Konzentrationen mittels Eichgerade bestimmt. Mit dem Mittelwert der Konzentrationen kann durch Umformen der Gleichung (3.9) die Quantenausbeute  $\varphi$  berechnet werden. Zur Kontrolle wird auch hier eine Blindprobe gemäss obiger Vorschrift, jedoch ohne Belichtung hergestellt und gemessen.

Die Lösungen werden in der dafür vorgesehenen Flasche gesammelt (Nicht in den Abfluss!)

## 6. Auswertung der Daten

Mit den Messresultaten der Eichreihen werden die Eichgeraden mit Mathcad graphisch dargestellt. Hier ist die Korrelation der Regressionsgeraden anzugeben.

Für die drei gemessenen Proben werden jeweils neben dem Mittelwert auch die Standardabweichung berechnet.

## 7. Fragen

Wie gross ist die Messunsicherheit der Quantenausbeute  $\varphi$  (die Fehler von  $n_q$  und  $c_{\text{Fe}(\text{SCN})_4^-}$  sind zu berücksichtigen)? Wie verlässlich sind die aus dem Experiment erhaltenen Werte? (vgl. Literaturwerte)

Wie verhält sich die Quantenausbeute  $\varphi$ , wenn die Durchlässigkeit 75 % oder 50 % beträgt?

Wie hoch wäre die Konzentration an freigesetzten NCS-Molekülen, wenn statt 30 min. doppelt so lange belichtet würde?

## 8. Literatur

[1] Vorlesungsskript Photochemie. Kapitel 3

[2] C.A. Parker. Photoluminescence of solutions. Elsevier publ. 1968. s. 208-214

## 9. Chemikalien

- Ammonium-eisen-(III)-oxalat · 3 H<sub>2</sub>O 99.9%
- Ammonium-eisen-(II)-sulfat · 6 H<sub>2</sub>O puriss.p.a.
- 1.10-Phenanthrolin puriss.p.a.
- Natriumacetat-Trihydrat. p.a.
- Kaliumrhodanid puriss. p.a. ≥ 99.0 %
- Reinecke Salz NH<sub>4</sub>[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>4</sub>] purum p.a.
- 0.05 M Schwefelsäure. Titrisol (für 1l)
- 0.5 M Schwefelsäure. Titrisol (für 1l)
- Eisen-(III)-nitrat · 9 H<sub>2</sub>O puriss.p.a.
- Perchlorsäure 70% p.a.

## 10. Inventarliste

- Versuchsapparatur wie in Kap. 4 abgebildet. mit UV-C Strahler 20 Watt. Interferenzfilter  
 $\lambda_{\max} = 365.4 \text{ nm}$ . 2 Quarzglasküvetten
- Spektrometer Perkin Elmer Lambda 14
- Laborschutzbrille mit UV-Schutz
- Stoppuhr digital. 1/100 s
- 20 Messkolben (3x 1000 ml. 1x 250 ml. 3x 100 ml. 13x 50 ml)
- 6 Vollpipetten (2x 50 ml. 1x 10 ml. 1x 5 ml. 2x 2 ml)
- 3 Stabpipetten (2x 10 ml. 1x 5 ml)
- 1 Peleusball
- Pasteurpipetten und Gummisauger
- 1 Becherglas (150 ml)
- 2 Trichter (d = 55 cm und 80 cm)
- 2 Löffelspaten
- 1 Reagensglas aus Quarzglas