

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 10	Version 2022
Kurzbezeichnung: Iodidoxidation	

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Iodidoxidation durch Peroxisulfat mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeit

Aufgabenstellung

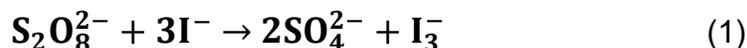
Über die Methode der Anfangsgeschwindigkeit soll die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Iodidoxidation durch Umsetzung mit Peroxisulfat bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Zusätzlich ist die Aktivierungsenergie nach Arrhenius zu bestimmen.

Grundlagen

Folgende Fragen sind zur Vorbereitung zu beantworten:

- Unter welchen Bedingungen kann man die Methode der Anfangsgeschwindigkeit zur kinetischen Auswertung von chemischen Reaktionen anwenden?
- Was versteht man unter der Iod-Stärke-Reaktion, wofür wird sie ausgenutzt?
- Was besagt die RGT-Regel?

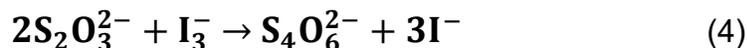
Ionenreaktionen verlaufen allgemein mit großer Geschwindigkeit. Die Kinetik der Oxidation des Iodids durch Peroxisulfat kann ohne große Probleme durch Messung der Anfangsgeschwindigkeit verfolgt werden. Die Redoxreaktion



verläuft nach dem Geschwindigkeitsgesetz der 2. Ordnung, wobei Peroxisulfat oxidiert und Iodid reduziert wird:

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k * [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] * [\text{I}^-] \quad (3)$$

Die Anfangsgeschwindigkeit dieser Umsetzung kann bestimmt werden, indem eine definierte geringe Menge Natriumthiosulfat zugegeben wird ($[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \ll [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$). Durch den Zusatz wird nach



das bei der Oxidation gebildete Iod sofort in das Iodidanion zurückverwandelt. Erst nach Verbrauch des Thiosulfats kann freies Iod durch die schlagartig einsetzende Iod-Stärke-Reaktion nachgewiesen werden.

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz der Iodidoxydation unter Berücksichtigung des Thiosulfatzusatzes und den endlichen messbaren Konzentrationsänderungen wie folgt vereinfachen:

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \approx -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = +\frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{2t} \quad (5)$$

d.h. k folgt aus:

$$+\frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{2t} = k * [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 * [\text{I}^-]_0 \quad (6)$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist dabei stark temperaturabhängig. Dieser Zusammenhang wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

Versuchsaufbau

Thermostat, Mantelgefäß (Doppelwandiges Rührgefäß), Rührwerk mit Rührstein, digitales Temperaturmessgerät mit Temperaturmessfühler, 2 Bechergläser; 2 Uhrengläser,

0,1 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,1 M KI, 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,2 %-ige Stärke-Lösung, 0,1 M Komplexon-III-Lösung.

Durchführung

Zur **Vorbereitung des Thermostaten** sind beide Einschaltknöpfe zu betätigen. Mit den Tasten **1** und **Enter** am rechten Tastenfeld wird das Gerät eingeschaltet. Im Display erscheint die gewählte Solltemperatur. Hier sollte **“T--Soll 16 °C“** erscheinen, bzw. mit den Tasten **1** und **6** und **Enter** eingestellt werden.

In die 2 Bechergläser (1x ist Ersatz) werden jeweils 25 ml 0,1 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung pipettiert und zur Temperierung in den Thermostaten eingehängt, sowie mit den Uhrgläsern abgedeckt.

Danach werden in das thermostatisierte Reaktionsgefäß mittels Pipetten 25 ml 0,1 M KI, 10 ml 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 4 bis 5 Tropfen 0,2 %-ige Stärke- und 4 bis 5 Tropfen einer 0,1 M Komplexon-III-Lösung eingemessen. Der Komplexon-III-Zusatz dient zur Maskierung möglicherweise vorhandener Schwermetallionen, die den zeitlichen Ablauf einer Reaktion stark beeinflussen können.

Nach dem Einfüllen wird das Magnetrührwerk in Betrieb gesetzt. Wenn die gemessene Temperatur im Mantelgefäß mit der des Thermostaten (bis auf ca. 0,5 K) übereinstimmen (nach ca. 10 bis 15 Minuten), wird ein Becherglas der temperierten $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung zur vorgelegten Lösung zugegeben und gleichzeitig eine Stoppuhr betätigt. Die Reaktionszeit bis zum Auftreten der ersten farblichen Veränderung (meist bläulich-grün, später braun) ist zu bestimmen und gemeinsam mit der Temperatur im Reaktionsgefäß zu notieren. Tipp: Ein weißes Blatt Papier unter und hinter dem Reaktionsgefäß lässt den Farbumschlag deutlicher erkennen!

Die Untersuchung wird bei ca. 16, 20, 24, 28, 32 und 36 °C (Richtwerte) durchgeführt. Nach jedem Versuch wird das Mantelgefäß gereinigt und ausgetrocknet.

Auswertung

Bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird von den Anfangskonzentrationen ausgegangen, dabei ist das Gesamtvolumen der Lösung im Reaktionsgefäß zu berücksichtigen.

Die Aktivierungsenergie wird über eine graphische Auftragung bestimmt.

Literatur

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, P.W. Atkins & J. de Paula, 4. Aufl., Wiley-VCH 2008, Kap. 10, 11

Datenblatt: Iodidoxidation**Gruppe:.....****Datum:.....**

$$f_c = \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]_0 \cdot [I^-]_0} = \dots\dots\dots \text{(Einheit!)}$$

ϑ in °C	T in K	Δt in s	$k=fc/(2\Delta t)$ in

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....