

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

Protokoll

Versuch 11

Untersuchung der autokatalytischen Iodierung von Aceton im wässrig-sauren Medium

Betreuer: Priv.-Doz. Dr. Cornelia Engler

Praktikanten: Sebastian Blanke
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 17.12.2013

Tag der Protokollabgabe: 20.12.2013

1 Einleitung

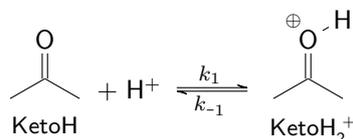
Katalyse spielt eine große Rolle in Natur und Technik: In der Industrie sind viele Reaktionen nur wirtschaftlich, da ein Katalysator zur Verfügung steht, der die Umsetzung bei moderaten Temperaturen und Drücken und hohem Durchsatz ermöglicht. Auch zum Verständnis biochemischer Reaktionen werden die zugrundeliegenden enzymkatalytischen Prozesse untersucht, die dazu führen, dass Reaktionen in physiologischer Umgebung mit hoher Ausbeute, sehr hoher Selektivität und geringem Energieverbrauch ablaufen.

Eine besonderer Fall der Katalyse ist die Autokatalyse, bei der ein Reaktionsprodukt seine eigene Entstehung katalysiert. Dies geschieht meist dadurch, dass ein vorgelagertes Gleichgewicht so verschoben wird, sodass eine Folgereaktion schneller ablaufen kann. Beispielsweise ist bei der Oxidation von Oxalsäure durch Permanganat in saurem Milieu die reaktive Spezies das Mangan(III)-Ion, welches durch Synproportionierung von Mangan(II) und Permanganat entsteht. Im Laufe der Reaktion wird Mangan(II) gebildet, wodurch sich die Gleichgewichts-Mangan(III)-Konzentration erhöht und in der Folge auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein ähnliches Phänomen tritt bei der in diesem Versuch untersuchten säurekatalysierte Iodierung von Aceton auf.

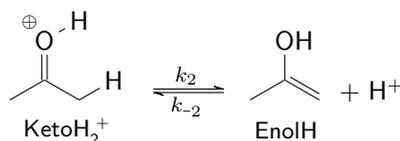
2 Theorie

2.1 Reaktion

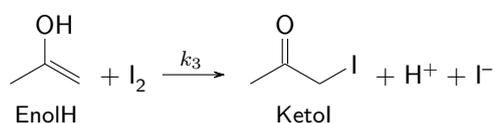
Die Iodierung von Aceton verläuft in einem mehrstufigen Mechanismus. Aceton selbst reagiert in seiner Keto-Form nicht, steht jedoch im sauren Milieu mit seiner protonierten Form im Gleichgewicht:



Das protonierte Aceton kann nun in Umkehrung seiner Bildung unter Abspaltung eines H^+ wieder zum Aceton reagieren. Es kann aber auch ein C-H-acides H^+ verlieren und so die Enol-Form des Acetons (Propen-2-ol) bilden:



Die Enol-Form ist energiereicher und damit reaktiver. Iod lagert sich in einer elektrophilen Addition an die C=C-Doppelbindung an und bildet in einem mehrstufigen Mechanismus Iodacetone. Die einzelnen Schritte der Iodierung des Enols verlaufen sehr schnell und die Reaktion ist praktisch irreversibel, sodass sie im Rahmen einer Betrachtung der Gesamtreaktion ausgehend vom Aceton (in seiner Keto-Form) als



zusammengefasst werden können.

Die Reaktion ist autokatalytisch, da im letzten Schritt H^+ -Ionen entstehen, die im ersten und zweiten Schritt die Bildung der Enol-Form katalysieren.

2.2 Differentielles Zeitgesetz

Die Bildung des Iodacetons lässt sich mithilfe des Zeitgesetzes

$$\frac{dc_{\text{Ketol}}}{dt} = k_3 \cdot c_{\text{EnolH}} \cdot c_{I_2} \quad (1)$$

beschreiben.

Für die Konzentrationsänderung der Enol-Form des Acetons lässt sich das Zeitgesetz

$$\frac{dc_{\text{EnolH}}}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{KetoH}_2^+} - k_{-2} \cdot c_{\text{EnolH}} \cdot c_{H^+} - k_3 \cdot c_{\text{EnolH}} \cdot c_{I_2} \approx 0 \quad (2)$$

formulieren. Da es sich beim Enol um eine instabile intermediäre Spezies handelt, ist die zeitliche Änderung der Enol-Konzentration im Vergleich zu den Konzentrationen der anderen Spezies sehr klein, die Enol-Konzentration kann damit näherungsweise als konstant angenommen werden (Quasistationaritätsprinzip von BODENSTEIN).

Das Umstellen dieser Gleichung und Einsetzen in Gleichung 1 liefert

$$\frac{dc_{\text{Ketol}}}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot c_{\text{KetoH}_2^+} \cdot c_{I_2}}{k_{-2} \cdot c_{H^+} + k_3 \cdot c_{I_2}} \quad (3)$$

Das Quasistationaritätsprinzip lässt sich auch auf das protonierte Aceton anwenden. Es gilt

$$\frac{dc_{\text{KetoH}_2^+}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{KetoH}} \cdot c_{H^+} - k_{-1} \cdot c_{\text{KetoH}_2^+} - k_2 \cdot c_{\text{KetoH}_2^+} \approx 0 \quad (4)$$

Einsetzen dieses Zusammenhangs in Gleichung 3 liefert

$$\frac{dc_{\text{Ketol}}}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot c_{I_2}}{k_{-2} \cdot c_{H^+} + k_3 \cdot c_{I_2}} \cdot \frac{k_1 \cdot c_{\text{KetoH}} \cdot c_{H^+}}{k_{-1} + k_2} \quad (5)$$

Für den Fall $k_3 \cdot c_{I_2} \gg k_{-2} \cdot c_{H^+}$ folgt daraus

$$\frac{dc_{\text{Ketol}}}{dt} = k \cdot c_{\text{KetoH}} \cdot c_{H^+} \quad (6)$$

mit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}$$

beziehungsweise (da $k_2 \ll k_{-1}$):

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \\ &= K_1 \cdot k_2 \end{aligned}$$

2.3 Integriertes Zeitgesetz

Bei Einführen der Umsatzvariablen ξ ergeben sich aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion die momentanen Konzentrationen c_i der Spezies nach

$$c_{\text{KetoI}} = \xi \quad (7)$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+}^{\circ} + \xi \quad (8)$$

$$c_{\text{KetoH}} = c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \xi \quad (9)$$

$$c_{\text{I}_2} = c_{\text{I}_2}^{\circ} - \xi \quad (10)$$

aus den Anfangskonzentrationen c_i° .

Nach Einsetzen dieser Zusammenhänge lässt sich Gleichung 6 mit nur zwei Variablen formulieren.

$$\frac{d\xi}{dt} = k \cdot \left(c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \xi \right) \cdot \left(c_{\text{H}^+}^{\circ} + \xi \right) \quad (11)$$

Die Variablen lassen sich separieren, sodass die Gleichung unter der Randbedingung, dass $\xi(t = t_0) = 0$ ist, integriert werden kann:

$$\int_{t_0}^t k \, dt = \int_0^{\xi(t)} \frac{d\xi}{\left(c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \xi \right) \cdot \left(c_{\text{H}^+}^{\circ} + \xi \right)} \quad (12)$$

Ist $\xi(t)$ sehr viel kleiner als die Ausgangskonzentrationen an Aceton und Säure, so ist der Integrand näherungsweise konstant. Für ξ lässt sich dann in guter Näherung $\frac{\xi(t)}{2}$ einsetzen:

$$\int_{t_0}^t k \, dt = \int_0^{\xi(t)} \frac{d\xi}{\left(c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \frac{\xi(t)}{2} \right) \cdot \left(c_{\text{H}^+}^{\circ} + \frac{\xi(t)}{2} \right)}$$

$$\xi = k \cdot \left(t - t_0 \right) \cdot \left(c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \frac{\xi(t)}{2} \right) \cdot \left(c_{\text{H}^+}^{\circ} + \frac{\xi(t)}{2} \right) \quad (13)$$

Kann oder soll die Konzentrationsänderung nicht vernachlässigt werden, so lässt sich das rechte Integral in Gleichung 12 mittels Partialbruchzerlegung exakt lösen. Dazu wird folgender Ansatz gemacht:

$$\frac{1}{\left(c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \xi \right) \cdot \left(c_{\text{H}^+}^{\circ} + \xi \right)} = \frac{\alpha}{c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \xi} + \frac{\beta}{c_{\text{H}^+}^{\circ} + \xi} \quad (14)$$

Division der Gleichung durch den Term auf der linken Seite ergibt

$$1 = \alpha \cdot \left(c_{\text{H}^+}^{\circ} + \xi \right) + \beta \cdot \left(c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \xi \right)$$

Die Gleichung muss für alle ξ erfüllt sein. Besonders einfach zu betrachten sind die Fälle $\xi = -c_{\text{H}^+}^{\circ}$ und $\xi = c_{\text{KetoH}}^{\circ}$, in denen jeweils ein Term verschwindet. Durch einfache Äquivalenzumformungen ergibt sich aus diesen:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{c_{\text{KetoH}}^{\circ} + c_{\text{H}^+}^{\circ}} \quad (15)$$

Mithilfe des Ansatzes 14 und den Koeffizienten aus Gleichung 15 vereinfacht sich das Integral in Gleichung 12:

$$\int_{t_0}^t k \, dt = \frac{1}{c_{\text{KetoH}}^{\circ} + c_{\text{H}^+}^{\circ}} \cdot \int_0^{\xi(t)} \frac{1}{c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \xi + \frac{1}{c_{\text{H}^+}^{\circ} + \xi}} \, d\xi$$

$$k \cdot (t - t_0) = \frac{1}{c_{\text{KetoH}}^{\circ} + c_{\text{H}^+}^{\circ}} \cdot \left(\ln \frac{c_{\text{KetoH}}^{\circ}}{c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \xi} + \ln \frac{c_{\text{H}^+}^{\circ} + \xi}{c_{\text{H}^+}^{\circ}} \right) \quad (16)$$

Eine Umformung mithilfe der Logarithmengesetze liefert

$$\ln \frac{c_{\text{H}^+}^{\circ} + \xi}{c_{\text{KetoH}}^{\circ} - \xi} = \ln \frac{c_{\text{H}^+}^{\circ}}{c_{\text{KetoH}}^{\circ}} + (c_{\text{KetoH}}^{\circ} + c_{\text{H}^+}^{\circ}) \cdot k \cdot (t - t_0) \quad (17)$$

2.4 Verfolgung des Reaktionsfortschritts

I_2 in wässriger Lösung absorbiert grünes Licht, sodass die Reaktion photometrisch verfolgt werden kann. Dazu wird die Absorbanz (Formelzeichen E für Extinktion, um Verwechslungen mit dem ARRHENIUS-Faktor zu vermeiden) der Reaktionslösung bei 550 nm in Abhängigkeit von der vergangenen Zeit t gemessen. Die Absorbanz ist konzentrationsproportional. Der Zusammenhang kann als

$$E = E_0 + \varepsilon_{\text{I}_2, \lambda} \cdot c_{\text{I}_2} \cdot d \quad (18)$$

mit der Absorbanz E_0 in Abwesenheit von I_2 , dem molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{\text{I}_2, \lambda}$ von I_2 bei der Wellenlänge λ , der Konzentration an I_2 in der Lösung und der Küvettenlänge d formuliert werden.

Im vorliegenden Versuch ist I_2 die einzige Spezies, die bei 550 nm absorbiert, sodass E_0 verschwinden sollte. Außerdem wird immer dieselbe Küvette verwendet, sodass $\varepsilon_{\text{I}_2, \lambda} \cdot d$ zu einer Konstante b zusammengefasst werden kann:

$$E = b \cdot c_{\text{I}_2} \quad (19)$$

Weiterhin ist für die Anpassung nach Gleichung 17 nicht die I_2 -Konzentration, sondern die Umsatzvariable ξ erforderlich. Der Zusammenhang zwischen beiden Größen ergibt sich nach Gleichung 10. Es folgt

$$\xi = c_{\text{I}_2}^{\circ} - \frac{A}{b} \quad (20)$$

2.5 ARRHENIUS-Gleichung

Bei der ARRHENIUS-Gleichung handelt es sich um einen ursprünglich empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur. Die Gleichung ergibt sich aber auch aus der quantenchemischen Theorie des Übergangszustandes (EYRING-Gleichung) als Näherung für kleine Temperaturintervalle und lautet

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (21)$$

Dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante, A der ARRHENIUS-Faktor (auch präexponentieller Faktor oder Stoßfaktor), E_A die Aktivierungsenergie, R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Eine lineare

Regression ist unter Verwendung der Formel

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (22)$$

möglich, wenn $\ln k$ (Ordinate) gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen wird.

3 Durchführung

3.1 Kalibrierung

Um aus der Absorbanz der Lösungen die I_2 -Konzentration bestimmen zu können wurde eine Kalibrierkurve aufgenommen. Die dazu nötige Konzentrationsreihe wurde wie folgt hergestellt: 5,00 mL einer $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ - I_2 -Lösung sowie 5,00 mL einer $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ -HCl-Lösung wurden in einen 50,0 mL fassenden Maßkolben pipettiert und mit entionisiertem H_2O aufgefüllt. Mit einem Aliquoten dieser Lösung wurde die Extinktion gemessen. Anschließend wurden mithilfe von 10,00 mL-Maßkolben aus dieser Stammlösung durch Verdünnung mit H_2O vier weitere Lösungen mit Konzentrationen von $0,04 \text{ mol L}^{-1}$; $0,03 \text{ mol L}^{-1}$; $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt. Alle fünf Lösungen wurden bei 550 nm photometrisch vermessen. Vor jeder Messung erfolgte ein Nullabgleich mit einer mit entionisiertem H_2O gefüllten Küvette.

3.2 Messreihen

Es wurden 5,00 mL einer $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ - I_2 -Lösung sowie 5,00 mL einer $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ -HCl-Lösung in einen 50,0 mL fassenden Maßkolben pipettiert, mit entionisiertem H_2O auf etwa 45 mL aufgefüllt und 10 min zum Temperieren auf 25°C in das Wasserbad eines Thermostaten gestellt. Anschließend wurden 2,00 mL Aceton zugegeben, rasch mit entionisiertem H_2O aufgefüllt und gründlich durchmischt. Ein Teil dieser Reaktionslösung wurde in eine Küvette gefüllt, mit einem Deckel verschlossen und bei 550 nm unter kontinuierlicher Thermostatisierung photometrisch vermessen. Alle 60s wurde die Extinktion bestimmt und notiert.

Zwei weitere Messreihen wurden analog vorbereitet, jedoch auf 35°C beziehungsweise 45°C temperiert und die Messwerte wurden jeweils alle 30s beziehungsweise 15s festgehalten. Vor jeder Messreihe wurde mittels einer mit entionisiertem H_2O gefüllten Küvette ein Nullabgleich durchgeführt.

4 Messwerte

Tabelle 1: Gemessene Absorbanzen für wässrig-salzsaurer Lösungen von Iod und Aceton bei verschiedenen Temperaturen.

25 °C		35 °C		45 °C	
$\frac{t}{s}$	$\frac{A}{l}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{A}{l}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{A}{l}$
73	0,543	65	0,536	65	0,515
120	0,529	90	0,526	90	0,498
180	0,519	120	0,516	120	0,472
210	0,513	150	0,505	150	0,449
240	0,508	180	0,495	180	0,422
300	0,497	210	0,481	195	0,409
330	0,492	240	0,469	210	0,395
360	0,486	270	0,457	225	0,381
420	0,475	300	0,445	240	0,367
480	0,464	330	0,432	255	0,352
510	0,459	360	0,419	270	0,338
540	0,453	390	0,405	285	0,322
600	0,443	420	0,392	300	0,307
630	0,437	450	0,379	315	0,291
660	0,431	480	0,365	330	0,276
690	0,425	510	0,351	345	0,260
720	0,420	540	0,337	360	0,244
750	0,414	570	0,324	375	0,227
780	0,409	600	0,309	390	0,211
810	0,403	630	0,295	405	0,195
840	0,397	660	0,281	420	0,178
870	0,392	690	0,267	435	0,162
900	0,386	720	0,253	450	0,145
930	0,380	750	0,239	465	0,128
960	0,375	780	0,225	480	0,111
990	0,370	810	0,210	495	0,094
1020	0,364	840	0,196	510	0,077
1050	0,359	870	0,182	525	0,060
1080	0,353	900	0,167	540	0,042
1110	0,348	930	0,153		
1140	0,342	960	0,139		
1170	0,337	990	0,125		
1200	0,331	1020	0,110		
1230	0,326	1050	0,096		

5 Auswertung

5.1 Berechnung der Anfangskonzentrationen

Die Anfangskonzentrationen c° von Iod und Salzsäure in den untersuchten Lösungen können leicht aus den Konzentrationen c_0 der Stammlösungen und dem Verdünnungsfaktor berechnet werden. Es gilt

$$c^\circ = c_0 \cdot \frac{V_0}{V}$$

Damit gilt für die Konzentration von Iod

$$\begin{aligned} c_{\text{I}_2}^\circ &= 0,050 \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{5,00 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} \\ &= 5,0 \text{ mmol L}^{-1} \end{aligned}$$

und für die Konzentration von Salzsäure

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+}^\circ &= 1,0 \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{5,00 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} \\ &= 0,10 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Die Anfangskonzentration an Aceton ergibt sich aus der Stoffmenge n an Aceton, die in der untersuchten Lösung vorliegt, und dem Gesamtvolumen V der Lösung:

$$c_{\text{KetoH}}^\circ = \frac{n}{V}$$

Dabei ergibt sich die Stoffmenge als Quotient von Masse m und molarer Masse M . Die Masse kann ihrerseits aus der Dichte ρ und dem zugegebenen Volumen V_{KetoH} an Aceton berechnet werden. Mit der Dichte von Aceton nach [1] ergibt sich

$$\begin{aligned} c_{\text{KetoH}}^\circ &= \frac{\rho \cdot V_{\text{KetoH}}}{M \cdot V} \\ &= \frac{0,791 \text{ g mL}^{-1} \cdot 2,00 \text{ mL}}{58,078 \text{ g mol}^{-1} \cdot 50,0 \text{ mL}} \\ &= 0,545 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

5.2 Kalibrierung

An die Punkte der aufgenommenen Kalibrierkurve kann entsprechend Gleichung 19 eine Gerade angepasst werden (siehe Abbildung 1). Es ergibt sich ein Fit-Parameter von

$$b = (111,0 \pm 0,6) \text{ L mol}^{-1}$$

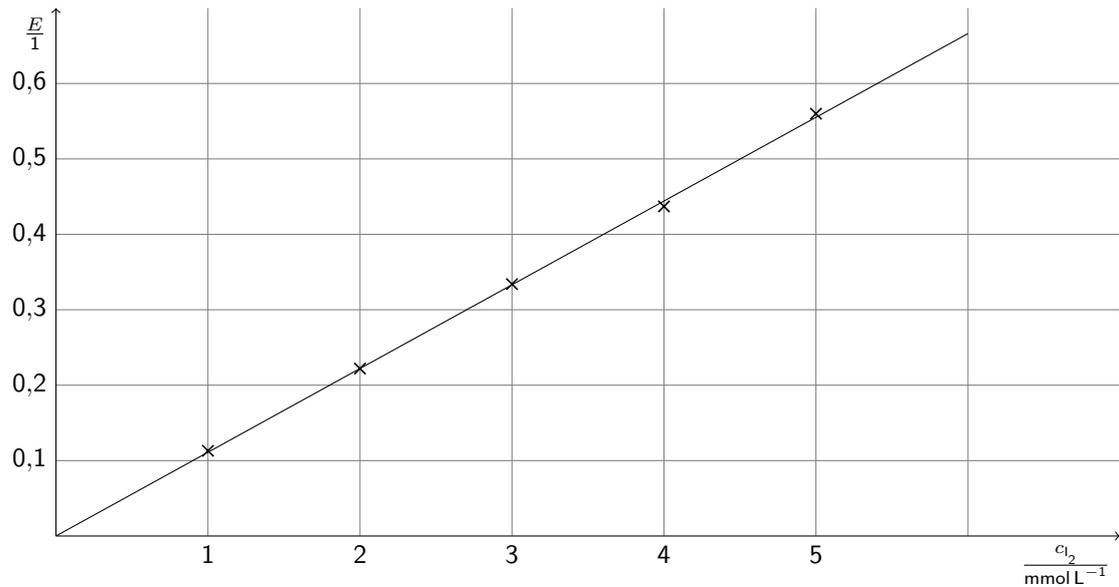


Abbildung 1: Diagramm mit den aufgenommenen Kalibrierpunkten und der Regressionsgerade.

5.3 Geschwindigkeitskonstanten nach Auswertung als Reaktion 0. Ordnung

Aus den Messwerten lassen sich entsprechend Gleichung 20 die Umsatzvariablen ξ bestimmen. An diese Wertepaare aus Zeit t und Umsatzvariable ξ können Kurven nach Gleichung 13 angepasst werden (siehe Abbildung 2). Dabei ergeben sich die in Tabelle 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 2: Durch Fit von Gleichung 13 an die Messwerte bestimmte Geschwindigkeitskonstanten unter Verwendung der angegebenen Parameter $\xi(t)/2$.

Temperatur	Geschwindigkeitskonstante		
	$t_0 = 0$	t_0 frei	$\xi(t)/2$
ϑ	k	k_+	
$^{\circ}\text{C}$	$10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	mmol L^{-1}
25 °C	$3,07 \pm 0,01$	$3,03 \pm 0,01$	1,03
35 °C	$6,86 \pm 0,06$	$7,36 \pm 0,05$	2,07
45 °C	$14,40 \pm 0,18$	$16,50 \pm 0,19$	2,31

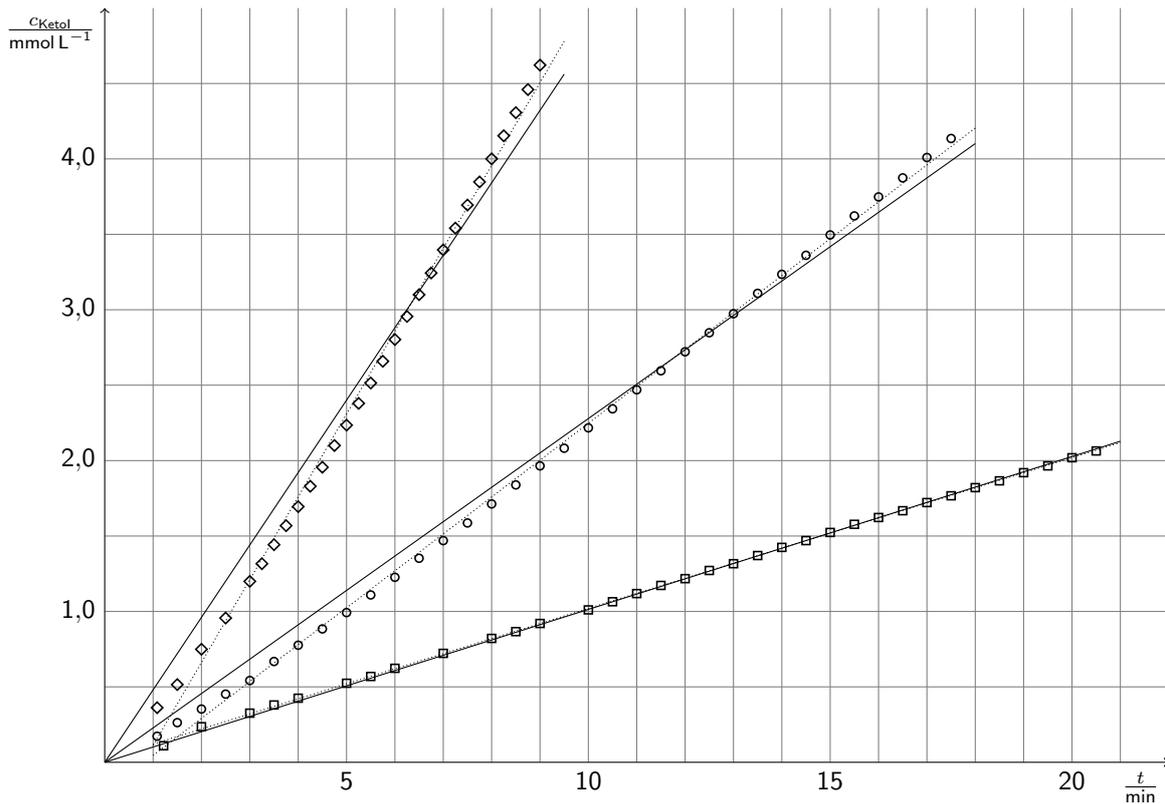


Abbildung 2: Aus den Messwerten berechnete Iodaceton-Konzentrationen (achsenparallele Quadrate: 25 °C, Kreise: 35 °C, hochgestellte Quadrate: 45 °C) und Fit-Kurven nach Gleichung 13 mit festem $t_0 = 0$ (durchgezogene Geraden) und freiem t_0 (gepunktete Geraden).

5.4 Geschwindigkeitskonstanten nach Auswertung als Reaktion 2. Ordnung

Eine exaktere Auswertung ist möglich, wenn stattdessen Gleichung 17 angepasst wird (siehe Abbildung 3). Damit ergeben sich die in Tabelle 3 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten

Tabelle 3: Durch Fit von Gleichung 17 an die Messwerte bestimmte Geschwindigkeitskonstanten.

Temperatur ϑ °C	Geschwindigkeitskonstante	
	$t_0 = 0$	t_0 frei
	k	k_+
	$10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
25 °C	$3,08 \pm 0,01$	$3,03 \pm 0,01$
35 °C	$6,88 \pm 0,05$	$7,36 \pm 0,04$
45 °C	$14,50 \pm 0,17$	$16,50 \pm 0,18$

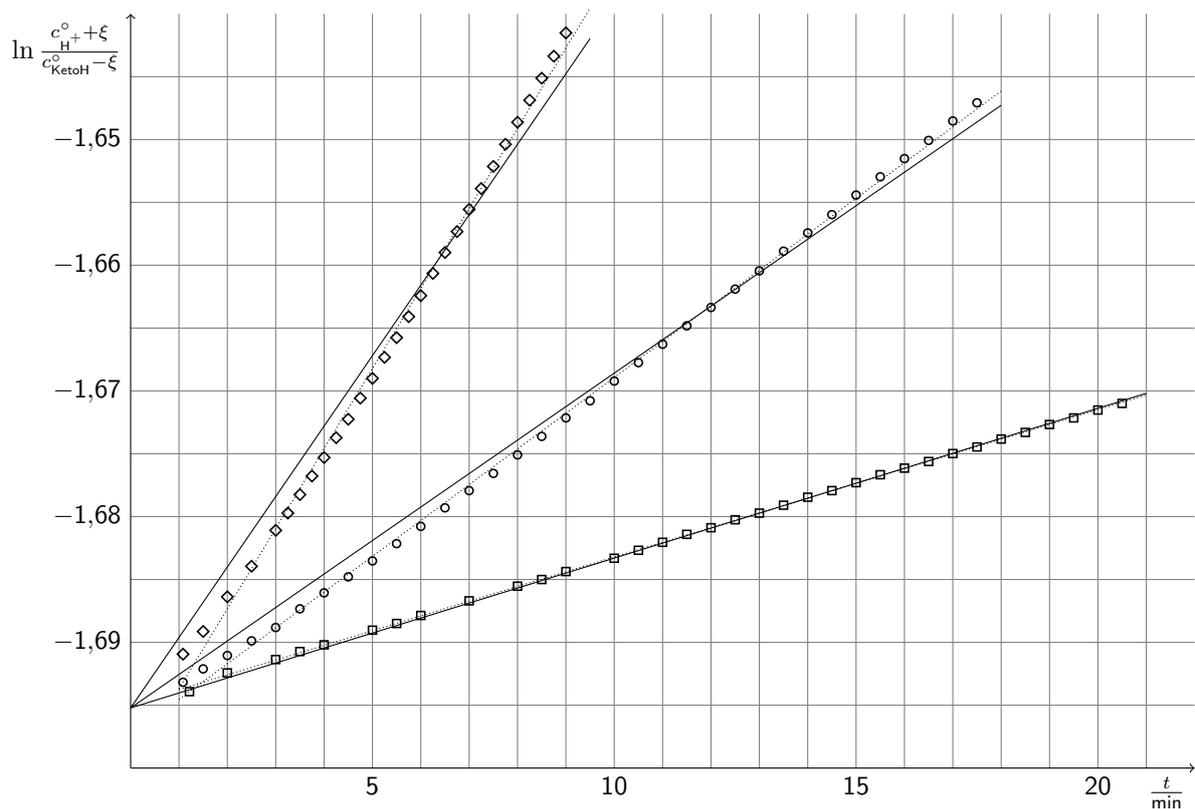


Abbildung 3: Aus den Messwerten berechnete und linearisierte Iodacetone-Konzentrationen (achsenparallele Quadrate: 25 °C, Kreise: 35 °C, hochgestellte Quadrate: 45 °C) sowie Fit-Kurven nach Gleichung 13 mit festem $t_0 = 0$ (durchgezogene Geraden) und freiem t_0 (gepunktete Geraden).

5.5 ARRHENIUS-Parameter

An die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_+ aus Abschnitt 5.4 (siehe Abschnitt 6.2 für die Begründung, warum k_+ und nicht k) kann die ARRHENIUS-Gleichung (Gleichung 21) angepasst werden (siehe Abbildung 4). Die absoluten Temperaturen T ergeben sich dabei aus den Temperaturen ϑ in Grad Celsius nach der Formel

$$T = \left(\frac{\vartheta}{\text{°C}} + 273,15 \right) \cdot \text{K}$$

Als ideale Gaskonstante wird

$$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

angesetzt. Daraus folgen die in Tabelle 4 angegebenen Parameter.

Tabelle 4: ARRHENIUS-Parameter, bestimmt durch Fit an die Geschwindigkeitskonstanten k_+ aus Abschnitt 5.4.

Parameter		Wert	Einheit
Stoßfaktor	A	$15,4 \pm 3,5$	$10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Aktivierungsenergie	E_A	$66,8 \pm 0,6$	kJ mol^{-1}
Korrelationskoeffizient	R^2	0,999925	1

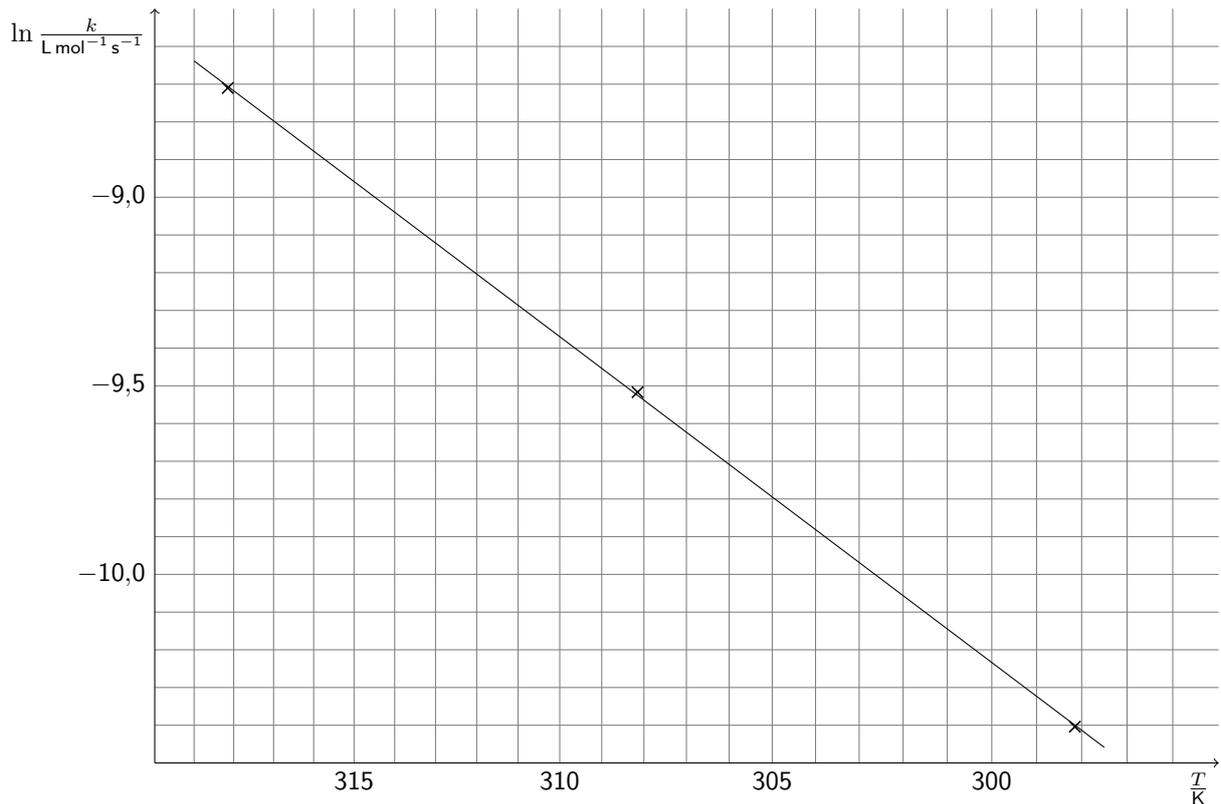


Abbildung 4: Logarithmierte Geschwindigkeitskonstanten aus Abschnitt 5.4, aufgetragen gegen die Temperatur in reziproker Darstellung; Fit-Kurve entsprechend der ARRHENIUS-Gleichung.

6 Fehler

6.1 Fehlerquellen

Verschiedene experimentelle Einflüsse haben zu Fehlern geführt:

6.1.1 Temperaturfehler

- Es wurden nur etwa 45 mL der Lösung temperiert. Die nachträglich zugegebenen Chemikalien, die Laborbank und die Küvette wurden vorher nicht temperiert. Dadurch war die Temperatur zu Reaktionsbeginn vermutlich zu niedrig.
- Die Temperierung der Küvette erfolgte über ein Schlauchsystem. Eine Temperaturdifferenz zwischen Küvette und Wasserbad konnte nicht ausgeschlossen werden.

6.1.2 Volumen- und Konzentrationsfehler

- Eine vollständige Überführung der Pipetteninhalte in die Maßkolben war nicht möglich, da die Maßkolben einen zu engen Hals aufwiesen und ein Ablassen an der Gefäßwand somit nicht möglich war. Außerdem

liefen die Pipetten nicht sauber aus, einige Tropfen blieben an den Wänden der Pipetten hängen. Der Pipettierfehler ist deshalb größer als üblich und beträgt etwa $\pm 0,1$ mL.

- Iod und Aceton sind flüchtig. Insbesondere die Flüchtigkeit des Iods hat vermutlich zu erheblichen Fehlern geführt, da alle Lösungen während des Experiments für einige Minuten an der Luft standen. Die Stammlösung wurde außerdem bereits von anderen Gruppen genutzt, sodass nicht sichergestellt werden konnte, dass die tatsächliche Konzentration noch der Sollkonzentration entsprach.
- Zur Kalibrierung wurde nur eine verdünnte Kalibrierlösung aus der Stammlösung hergestellt und diese dann weiter verdünnt. Dadurch sind die vier Punkte, die auf der Kalibrierkurve weiter unten liegen, mit größeren Fehlern behaftet als der bei $0,005 \text{ mmol L}^{-1} \text{ I}_2$.

6.1.3 Absorbanzfehler

- Es wurde ein Einstrahlphotometer verwendet, sodass während der Messung keine Möglichkeit bestand, die Nulllinie zu korrigieren. Das Photometer schien die Nulllinie innerhalb einer Toleranz von $\pm 0,003$ zu halten.
- Beide Küvetten wiesen Kratzer auf. In der Referenzküvette bildeten sich bei höheren Temperaturen Blasen, sodass die Nulllinien entsprechende Fehler aufwiesen.
- Die Küvetten konnten zwischen aufeinanderfolgenden Messungen nicht vollständig ausgetrocknet werden. Dadurch kam es zu zusätzlichen Konzentrationsfehlern.

6.1.4 Weitere Fehler

- Aceton wurde mithilfe einer Vollpipette in den Maßkolben gegeben. Dadurch dauerte es etwa 20 s, das Aceton zu überführen. Danach wurde erst mit H_2O aufgefüllt, bevor die Lösung homogenisiert wurde. Dadurch herrschten für etwa 1 min nicht definierte Konzentrationsverhältnisse. Die Edukte hatten während dieser Zeit verminderten Kontakt, sodass der Reaktionsbeginn vermutlich später anzusetzen ist als angenommen.
- Bei der Kalibrierung wurde die HCl/I^- -Matrix mitverdünnt, bei den Messungen war die HCl -Konzentration dagegen nahezu konstant. Dadurch ergibt sich eventuell ein systematischer Fehler der Kalibrierkurve.

6.2 Einschätzung der Fehler

Die Absorbanz- und weiteren Fehler sind von geringer Bedeutung. Da zur Kalibrierung mehrere Punkte aufgenommen wurden, fallen die einzelnen Absorbanzfehler bei der Kalibrierung nur wenig ins Gewicht. Bei der eigentlichen Messung sind die Fehler in der Absorbanz absolute systematische Fehler, die beim Fit mit variablem t_0 keine Auswirkung auf das Ergebnis haben. Auch der verzögerte Reaktionsbeginn kann durch das variable t_0 korrigiert werden. Der Fehler, der durch Mitverdünnung der HCl verursacht wurde, kann nicht eingeschätzt werden, scheint jedoch gering zu sein, da die Kalibriergerade gut durch die Messpunkte geht.

Problematischer sind die Temperatur-, Konzentrations- und Volumenfehler. Während die Temperaturdifferenz zwischen Küvette und Wasserbad nicht abgeschätzt werden kann, kann der Temperaturfehler zu Beginn der Reaktion über die Volumina und die entsprechenden Temperaturen abgeschätzt werden. Demnach ist für die Messung bei 45 °C von einer bei Reaktionsbeginn um 2 K... 3 K zu niedriger Temperatur auszugehen. Dieser Fehler hätte durch Nichtberücksichtigung der Werte aus den ersten 2 min... 3 min verringert werden können. Davon wurde aber in Absprache mit dem Versuchsbetreuer abgesehen.

Die Konzentrationsfehler des Iods fallen nur bei der Aufnahme der Kalibrierkurve ins Gewicht, bei der Kinetikmessung sind sie systematische Fehler, die durch die Variabilität von t_0 korrigiert werden. Konzentrationsfehler des Acetons und der Salzsäure pflanzen sich jedoch fort. Unter Annahme des oben genannten Fehlers von $\pm 0,1$ mL betragen diese bei einem Gesamtvolumen von 5,0 mL und vernachlässigbarem Konzentrationsfehler der entsprechenden Stammlösungen zusammen bereits ± 4 %. Dies führt zu einem Fehler von etwa ± 4 % in den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten.

Aus den obigen Betrachtungen erklärt sich der Vorteil des freien Parameters t_0 , sodass entsprechend die Geschwindigkeitskonstanten k_+ , die aus diesem Parameter folgen, verwendet werden.

7 Zusammenfassung

Für die Iodierung von Aceton in wässriger Salzsäure wurden die in Tabelle 5 angegebenen Parameter bestimmt.

Tabelle 5: Kinetische Daten der Iodierung von Aceton in wässrig-saurer Lösung.

Geschwindigkeitskonstanten		
• bei (25 ± 1) °C	$k_{25\text{ °C}}$	$(3,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
• bei (35 ± 1) °C	$k_{35\text{ °C}}$	$(7,36 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
• bei (45 ± 2) °C	$k_{45\text{ °C}}$	$(16,50 \pm 0,18) \cdot 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Stoßfaktor	A	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Aktivierungsenergie	E_A	$(67 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$

Die Geschwindigkeitskonstanten weisen einen konzentrationsbedingten zusätzlichen Fehler von etwa ± 4 % auf.

8 Diskussion

8.1 Einfluss der Autokatalyse

Beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten aus den Abschnitten 5.3 und 5.4 lassen sich praktisch keine Unterschiede feststellen. Dies hängt damit zusammen, dass die Ausgangskonzentration an I_2 sehr klein ist und damit die Umsatzvariable ξ während der gesamten Reaktion gegenüber den Ausgangskonzentrationen an HCl und Aceton praktisch vernachlässigbar ist. Da die Näherung der Pseudo-Ordnung so gut ist, konnte

die tatsächliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Edukte und des Katalysators nicht gemessen werden. Insofern kann auch der Reaktionsmechanismus aus den experimentellen Ergebnissen weder plausibilisiert noch falsifiziert werden.

8.2 ARRHENIUS-Parameter

Die ARRHENIUS-Parameter liegen im erwarteten Bereich. Insbesondere liegt die Aktivierungsenergie mit einem Wert von 67 kJ mol^{-1} in dem Bereich, in dem die Geschwindigkeitskonstante mithilfe der RGT-Regel abgeschätzt werden kann. Der Stoßfaktor weist als Fit-Parameter eine Standardabweichung von $\pm 23\%$ auf, dabei sind jedoch systematische Fehler noch nicht berücksichtigt, sodass der tatsächliche Fehler noch höher liegt. Lediglich die Größenordnung des Stoßfaktors konnte abgeschätzt werden.

8.3 Iod/Triiodid-Gleichgewicht und verwendete Wellenlänge

Bei der verwendeten Iodlösung handelte es sich um LUGOLSche Lösung mit einem doppelten Überschuss an KI gegenüber I_2 . In der Lösung bildete sich entsprechend ein Gleichgewicht zwischen I_2 und I_3^- aus. Die gemessene Absorbanz wurde deshalb von einem Gemisch aus I_2 und I_3^- verursacht. Das System weist nach [2] einen isosbestischen Punkt bei 430 nm auf, der auch aus dem in der Quelle gegebenen Spektrum (Abbildung 5) abzulesen ist. Bei der gemessenen Wellenlänge (550 nm) ist der Unterschied der molaren Extinktionen der beiden Spezies ebenfalls relativ gering:

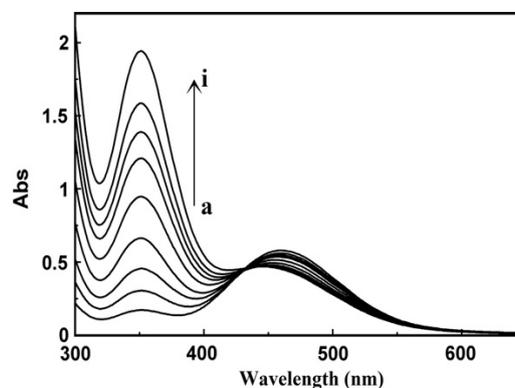


Abbildung 5: UV/vis-Spektren des Systems $\text{I}_2/\text{I}_3^-/\text{I}^-$ mit einer I_2/I_3^- -Gesamtkonzentration von $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ bei 20°C bei verschiedenen I^- -Konzentrationen nach [2], die Kurve **h** entspricht der LUGOLSchen Lösung.

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Vernachlässigung dieses Gleichgewichts komplexe systematische Fehler sowohl in der Kalibrierkurve als auch in den Reaktionskurven entstanden sind. Um diese Fehler zu vermeiden, hätte am isosbestischen Punkt gemessen werden müssen. Entsprechend hätte dann die Ausgangskonzentration an Iod verringert werden müssen und – um das Zeitfenster von etwa 20 min beizubehalten – die Ausgangskonzentrationen an Aceton und/oder Säure entsprechend verringert werden müssen.

9 Literatur

- [1] <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&brand=SIAL&productNumber=320110>
(abgerufen am 17.12.2013, 16:52)
- [2] Homendra NAOREM, Seram Dushila DEVI: Spectrophotometric determination of the formation constant of triiodide ions in aqueous-organic solvent or polymer mixed media both in absence and presence of a surfactant. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 101 (2013), Seite 67-73.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.058>