

77

Afstudeer verslag

J. Erkelens

(K)

De reactie tussen bromazijn en thioethylamine
in verdünnde oplossing

HET PRIMAIRE ZOUTEFFECT BIJ DE REACTIE TUSSEN HET NATRIUM-ZOUT VAN BROOMAZIJNZUUR EN NATRIUMTHIOSULFAAT.

Afstudeerverslag van J. Erkelens.

Doel van het onderzoek.

Het doel van het onderzoek is het controleren van de theorie van Brönsted over het primaire zouteffect.

Deze theorie zegt, dat bij een ionenreactie de reactiesnelheidsconstante afhankelijk is van de ionensterkte.

Bij 20°C geldt de betrekking:

$$\log k = \log k_0 + Z_A Z_B \sqrt{\mu} \quad (1) \quad (2)$$

In deze formule geeft Z_A en Z_B respectievelijk de lading aan van de ionen A en B, μ is de ionensterkte $\frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$.

Bij de afleiding werd gebruik gemaakt van de eerste benadering van de theorie van Debye-Hückel. Dit betekent dus, dat men slechts in het gebied mag werken waar $\sqrt{\mu} \leq 0,1$.

Gebruikt systeem.

De metingen zijn alleen uit te voeren bij een ionenreactie, die niet snel verloopt bij een temperatuur ongeveer gelijk aan de kamertemperatuur. Daarom komen slechts enkele systemen in aanmerking.

In dit geval worden als reactiecomponenten gebruikt natriumthiosulfaat en het natriumzout van monobroomazijnzuur. De concentraties voor de reactiecomponenten werden in het algemeen gelijk gekozen. De reactie heeft zeer duidelijk een tweede orde kinetiek. Het reactieproduct werd op de volgende manier onderzocht (3).



De gevormde verbinding wordt geïsoleerd en met broomwater behandeld.



Dan wordt bariumchloride toegevoegd en de verkregen verbinding geïdentificeerd als zijnde bariumsulfoacetaat:



Hiermee is dus bewezen, dat een zwavelatoom van de thiosulfaatgroep direct aan het koolstofatoom van het broomazijnzuur is gekoppeld.

Temperatuur.

De metingen werden steeds uitgevoerd bij 20°C, de temperatuur werd gemeten met een „anschütz“ thermometer. De temperatuur was met de gebruikte apparatuur constant te houden op $19,96^\circ \pm 0,02^\circ\text{C}$, tenzij de temperatuur in het laboratorium te hoog werd. Een koelspiraal, die in de thermostaat was aangebracht, gaf de mogelijkheid overdag met leidingwater te koelen. Dit was 's nachts niet mogelijk, doordat de temperatuur van het leidingwater dan aanzienlijk steeg. De „anschütz“ werd gecontroleerd met behulp van een geijkte thermometer bij de volgende temperaturen:

$t^\circ \text{ int}$	aanwijzing „anschütz“
23,76	23,81
29,38	29,40
19,56	19,60
17,57	17,60

Het meten en berekenen van de reactiesnelheid.

De verandering van de concentratie van één van de reactiecomponenten als functie van de tijd moet worden bepaald. Het bepalen van thiosulfaat door titratie met jodium ligt voor de hand. Door de geringe concentratie van het thiosulfaat, brengt deze titratie bijzondere moeilijkheden met zich mee. De weg, gevolgd bij het zoeken van de meest geschikte methode, wordt elders in dit verslag beschreven.

De reactiesnelheid werd berekend met behulp van de formule:

$$\frac{x}{a(a-x)t} = k.$$

In deze formule is a de beginconcentratie van de beide reactiecomponenten, x is de hoeveelheid stof die omgezet is. De grootheden x en $(a-x)$ worden bij voorkeur uitgedrukt in ml jodium. De formule is ook nog juist, wanneer de reactiecomponenten niet volkomen aan elkaar gelijk zijn. Men moet dan voor a de gemiddelde concentratie invullen (4)(5)(6). Ook is met het veranderen van de concentratie rekening te houden, die te wijten is aan een onafhankelijk verlopende nevenreactie. Deze correctie is echter zeer klein. Voor een nadere uitwerking wordt naar het numeriek uitgewerkte voorbeeld verwezen.

Literatuuroverzicht.

De reactie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{Br}-\text{COONa}$ is door tal van auteurs onderzocht onder zeer verschillende experimentele omstandigheden. Er werd aandacht besteed aan het verloop van de reactie in media met verschillende diëlectrische constanten. Ook werd de reactiesnelheid gemeten als extra electrolyt of niet-electrolyt was toegevoegd. In dit verslag worden slechts die artikelen kort besproken, die direct verband houden met de eigen metingen.

In het algemeen wordt aangenomen, dat de reactie als volgt verloopt:



In de laatste tijd is echter gebleken, dat naast $\text{S}_2\text{O}_3''$ ionen ook $\text{NaS}_2\text{O}_3'$ ionen kunnen voorkomen.

Voor de dissociatieconstante van het $\text{Na S}_2\text{O}_3'$ ion wordt bij 25°C de waarde gegeven (7):

$$\frac{[\text{Na}'] [\text{S}_2\text{O}_3'']}{[\text{Na S}_2\text{O}_3']} = 0,21$$

Voor andere temperaturen zijn geen gegevens bekend.

Er kan nu bij verschillende concentraties uitgerekend worden hoeveel $\text{S}_2\text{O}_3''$ en $\text{NaS}_2\text{O}_3'$ ionen zich in de oplossing bevinden.

Stel dat $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = [\text{NaBrAc}] = c$, dan is:

$$[\text{Na}^+] = 2c + x, \quad [\text{S}_2\text{O}_3^{''}] = x, \quad [\text{NaS}_2\text{O}_3'] = c - x,$$

zodat door oplossen van de vierkantsvergelijking

$$K = \frac{(2c + x)x}{c - x} \quad \text{de } x \text{ berekend kan worden.}$$

Dit is voor enkele gevallen gedaan:

$c_1 = c_2 = 0,0002$	$x = 0,0002$	$(c-x) = 0$	$\sqrt{\mu} \sim 0,03$
" = 0,002	= 0,002	= 0	$\sim 0,09$
" = 0,004	= 0,00375	= 0,00025	$\sim 0,125$
" = 0,05	= 0,031	= 0,019	0,447
$c_1 = 0,002 +$ $[\text{Na}^+] = 2$	= 0	= 0,002	

Dit betekent dus, dat men bij zeer lage concentraties volledig $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ in oplossing heeft, bij hogere concentraties krijgt men steeds meer $\text{NaS}_2\text{O}_3'$ in oplossing. Dus, afgezien van het feit, dat bij hogere concentraties de eerste benadering van Debye-Hückel niet meer gebruikt mag worden, wordt de helling van de $\log k/\sqrt{\mu}$ kromme kleiner. In de literatuur is getracht de anomale resultaten gevonden bij experimenten met calcium- en bariumzouten (8), met behulp van ionassociaties te verklaren (9).

La Mer onderzocht de reactie bij 25°C , de concentraties van de reactiecomponenten werden gelijk gekozen (10). In deze publicatie wordt de theoretische helling gevonden, doch dit is onjuist, daar de ionensterkte verkeerd is berekend. In een aanvulling (11) geeft La Mer een correctie op deze publicatie. Hij vindt, dat in het gebied van $\mu = 0,002-0,004$ de grenshelling $\sim 0,75 Z_A Z_B$ is.

Krapivin (12) heeft de reactie onder dezelfde omstandigheden onderzocht, echter bij hogere concentraties ($\sqrt{\mu} = 0,1 - 1$), dit ligt dus juist buiten de grensconcentratie.

Merkwaardig is, dat Krapivin een gelijke reactiesnelheid vindt bij van 0,02 Mol thio + 0,01 Mol NaBrAc en 0,01 Mol thio + 0,02 Mol NaBrAc.

Kappana (13)(14) doet een aantal metingen, waarbij de concentraties van de reactiecomponenten ongelijk zijn. In dit geval wordt de theoretische helling gevonden.

La Mer - Fessenden (8) bestuderen de reactie met als kationen: K^+ , Na^+ , Ba^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} . Verder werd bij de reactie tussen de natriumzouten van $HBrAc$ en thiosulfaat toegevoegd: $LaCl_3$, $MgSO_4$, $MgCl$ en $NaCl$. Voor deze bespreking is alleen belangrijk het gedrag van de kalium- en natriumzouten. Bij de natriumzouten wordt gemeten in het gebied waar $\sqrt{\mu} = 0,1-0,5$ en dit is voor ons doel niet te gebruiken. Bij de kaliumzouten wordt een helling van de $\log k/\sqrt{\mu}$ kromme gevonden, die vrijwel overeenkomt met de theoretische. De barium, magnesium en calciumzouten vertonen een ander gedrag, n.l. de helling is eerst groter dan de theoretische, later kleiner. De ionensterkte wordt in dit geval verkeerd berekend, $\mu = 7$ c volgens het artikel $\mu = 5,5$ c.

Door Von Kiss-Vass (15) werd een serie proeven gedaan, bij constante gelijke concentraties van $NaBrAc$ en $Na_2S_2O_3$ ($= 0,00125$) en extra toegevoegd natriumsulfaat en natriumnitraat tot hoge concentratie (3 Mol). Uit deze proeven blijkt duidelijk, dat de reactiesnelheid niet evenredig is en met de ionensterkte oploopt, althans bij deze concentraties. In dit geval geven oplossingen van Na_2SO_4 en $NaNO_3$ van gelijke normaliteit gelijke reactiesnelheid te zien.

Olson en Simonson bespreken in een goed gedocumenteerd artikel een aantal reacties die gebruikt zijn voor de controle van het primaire zouteffect (16).

De metingen kunnen over het algemeen worden voorgesteld door de volgende formule:

$$k = k_a \left[\frac{1}{1 + K [x]} + k' \frac{K [x]}{1 + K [x]} \right]$$

In deze formule is: k de specifieke snelheidsconstante bij een willekeurige concentratie, k_a idem bij zeer lage concentratie, k' en K zijn aanpassingsconstanten, $[x]$ is de

concentratie van één van de in oplossing aanwezige ionen. Het is dus mogelijk om een beschrijving van de reactiesnelheid te geven zonder gebruik te maken van activiteitscoëfficiënten.

Volgens de auteurs is de formule als volgt te interpreteren. De reactanten kunnen ieder worden verdeeld in twee groepen:

In de eerste groep hebben de deeltjes steeds dezelfde specifieke reactiesnelheid als ze hebben bij een oneindig verdunde oplossing, dit is de fractie $\frac{1}{1+K[x]}$

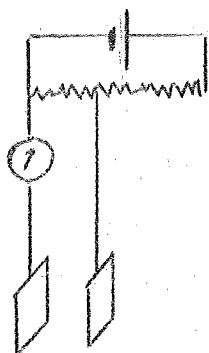
In de tweede groep zijn de deeltjes geassocieerd met andere deeltjes, de specifieke snelheidsconstante is $k'k_0$, dit is de fractie $\frac{K[x]}{1+K[x]}$. $k' < 1$ voor een reactie tussen ionen. met tegengesteld teken, $k' > 1$ voor reacties tussen ionen met gelijk teken. Aan de hand van diverse voorbeelden wordt geïllustreerd, dat de reactiesnelheid niet afhankelijk is van de ionensterkte. Let men, gebruik makende van gegevens van von Kiss-Vass (15), $\log k$ uit tegen $\sqrt{[Na^+]}$, dan krijgt men over een traject van 0-1 N een kromme, die precies door de metingen gaat. In de literatuur zijn, althans voor de reactie $NaBrAc-Na_2S_2O_3$, geen metingen bekend in het gebied van $\sqrt{M} \leq 0,1$, waar zowel extra $NaNO_3$ als Na_2SO_4 zijn toegevoegd.

Slechts in dit geval is uit te maken of de reactiesnelheid een functie is van de ionensterkte of van de concentratie van één van de in oplossing aanwezige ionen.

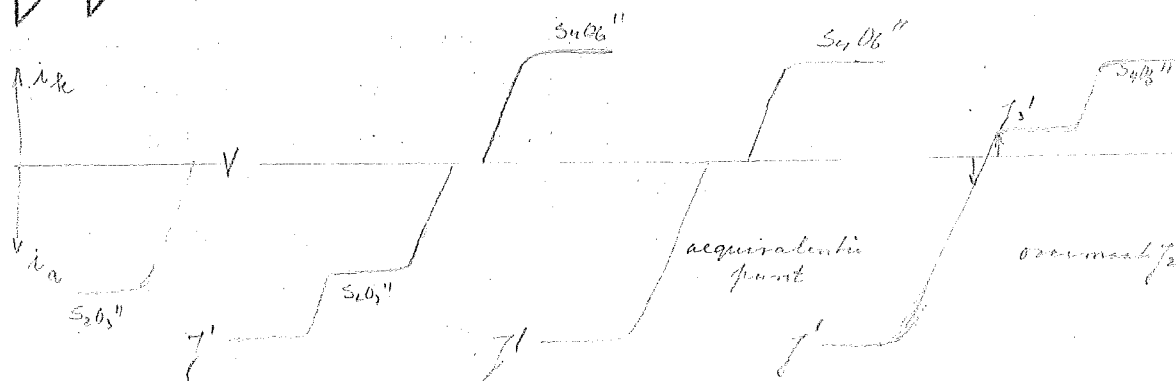
Onderzoek naar de meest geschikte titratiemethode.

Bij de titratie van thio met jodium of omgekeerd, wordt gewoonlijk als indicator stijfsel gebruikt. Er is dus getracht dit ook bij dit onderzoek te doen. Daarnaast werd echter tevens geprobeerd het aequivalentiepunt zichtbaar te maken met behulp van de „deadstopmethode“.

Bij deze methode maakt men gebruik van het feit, dat slechts een reversibel oxydatie-reductiesysteem een stroom door de galvanometer laat lopen. Op twee platina elektroden wordt dus een potentiaal verschil aangebracht, waarbij men gebruik maakt van de volgende schakeling.



Aan de hand van een in gedachten uitgevoerd polarogram is in te zien, wat bij de titratie gebeurt. Wanneer thiosulfaat met jodium wordt getitreerd, krijgt men de volgende serie van polarogrammen in de verschillende fasen van de titratie.



Bij een kleine overmaat jodium gaat er dus een stroom door de galvanometer lopen, dit is in de figuur aangegeven. In navolging van de literatuur (10) werd oorspronkelijk getracht jodium met thio te titreren. Dit betekent dus, dat men de reactie met overmaat jodium stopt en dan terug titreert.

Een moeilijkheid van de jodometrie is het optreden van de nevenreactie $J_2 + H_2O \rightleftharpoons HOJ + HJ$. Daar hypojodiet het thiosulfaat tot sulfaat oxydeert, moet deze reactie worden voorkomen door de oplossing met behulp van een bufferoplossing zuur te houden.

Er werden nu een aantal titraties gedaan, waarbij het echter onmogelijk bleek reproduceerbare resultaten te krijgen, zowel met stijfsel als met de „deadstop” methode als indicator. Om in het laatste geval het aequivalentiepunt te vinden, werd de stand van de galvanometer uitgezet als functie van de buretstand.

Ter illustratie worden enkele waarnemingen gegeven.

proef	ml thio „stijfsel”	ml thio „deadstop”
1	7,56	7,68
2	7,45	7,66
3	6,97	7,13
4	7,63	7,82

In het bekerglas bevond zich:

5000 ml J_2 , 20 ml buffer
 $pH = 5,2$ en 30 ml
 water.

Toevoegen van extra kaliumjodide in het bekerglas gaf geen verbetering.

proef	ml thio "stijfsel"	ml thio "deadstop"
1	9,52	8,79
2	8,55	8,80
3	9,90	9,95

In het bekerglas bevond zich:
5,00 ml J_2 , 20 ml buffer $pH = 5,2$, 30 ml water.

De conclusie, dat het jodium met de bufferoplossing reageerde lag voor de hand. De volgende experimenten werden toen gedaan:

De oplossing, bevattende jodium en bufferoplossing werd met thio getitreerd (a), daarna werd aan deze oplossing opnieuw jodium toegevoegd. Vervolgens werd opnieuw getitreerd (b).

proef	ml J_2	ml thio "stijfsel"	ml thio "deadstop"
1 a	5,00	7,25	7,45
1 b	5,00	9,35	9,30
2 a	5,00	8,24	8,48
2 b	5,00	9,28	9,32

Uit deze en andere waarnemingen volgt dus, dat inderdaad de bufferoplossing de oorzaak is van de moeilijkheden.

In de literatuur wordt nu gewezen op het feit, dat men van het storende hypojodiet geen last heeft, wanneer men het jodium bij het thiosulfaat voegt, zodat het jodium dus ogenblikkelijk wordt weggenomen (8). Men kan dan op het laatst van de titratie enig azijnzuur toevoegen, om eventueel gevormd hypojodiet te verwijderen (13).

Dit betekent dus voor dit onderzoek, dat men niet moet terug titreren, maar dat men het thiosulfaat direct moet bepalen.

1) (zie vorige pagina)

Een buffer met $pH = 5,2$ wordt verkregen door mengen van $46,4 \text{ cm}^3$ citroenzuur (21 g citroenzuur 1 aq per ltr.) en $53,6 \text{ cm}^3$ secundair natriumfosfaat oplossing (35,6 g $Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$ per ltr.) (17).

In dit onderzoek werden de volgende proeven uitgevoerd:

- A) In het bekerglas bevond zich: 5,00 ml thio, 1 ml stijf-
sel en 50 ml water.
- B) In het bekerglas bevond zich: idem + 0,1 ml 0,1 Mol
azijnzuur.
- C) In het bekerglas bevond zich: 5,00 ml thio, 100 ml wa-
ter en 1 ml stijf-
sel.

A)

proef	ml J ₂ „stijf- sel”	ml J ₂ „deadstop”	ml J ₂ „stijf- sel”	ml J ₂ „deadstop”
1	2,78	2,48	2,80	2,32
2	2,73	2,46	2,90	2,48
3	2,74	2,44	2,80	2,48
4	2,78	2,45	2,79	2,43

B)

C)

proef	ml J ₂ „stijf- sel”	ml J ₂ „deadstop”
1	3,25	2,56
2	3,17	2,49

De conclusie is dus, dat het mogelijk is thiosulfaat met ongeveer 0,002 N jodium te titreren. De deadstop methode is een geschiktere indicatie-methode dan stijf-
sel.

In de eerste plaats neemt men de blauwkleuring van de stijf-
sel te laat waar, in de tweede plaats blijkt de „dead-
stop” indicatie zeer weinig volume-afhankelijk te zijn.

„Aequivalentie criterium”.

Bij de eerste experimenten werd waargenomen, dat bij het aequivalentiepunt de lichtvlek van de galvanometer zich eerst naar de negatieve kant, en na toevoeging van enige druppels jodium zich naar de positieve kant van de schaal bewoog. Enkele proeven werden uitgevoerd ter bepaling van het juiste „aëquivalentie-criterium”.

Als aequivalentiepunt werd het punt gebruikt waar de galvanometer-aanwijzing naar de negatieve kant gaat. De knop, die de gevoeligheid van de galvanometer regelt, stond op stand 2. Dit is verder in het gehele onderzoek het geval geweest.

	ml J_2	voor 25 ml thio	kolom 1 + 0,08 voor 25 ml thio
10 ml thio (0,002 N) + 50 ml water + 0,1 ml 0,1 mol azijnzuur	11,45	26,13	26,32 ⁵
15 ml thio (0,002 N) + 45 ml water + 0,1 ml 0,1 mol azijnzuur	15,71	26,18	26,32
20 ml thio (0,002 N) + 40 ml water + 0,1 ml 0,1 mol azijnzuur	20,99	26,24	26,34
25 ml thio (0,002 N) + 35 ml water + 0,1 ml 0,1 mol azijnzuur	26,53	26,23	26,31

Er zit een gang in de waarnemingen. Telt men bij alle waarnemingen 0,08 mol op, dan wordt een reeks verkregen die vrijwel constant is, wanneer men omrekent op 25 ml thio.

Ook werd getracht het aequivalentiepunt te vinden door extrapolatie van het stijgende deel van de kromme, zoals in nevenstaande figuur wordt aangegeven. Dit gaf echter slechte resultaten.

Titerstelling.

Nadat gebleken was, dat thiosulfaat behoorlijk met jodium getitreerd kon worden, werd getracht of het mogelijk zou zijn een arseniet oplossing te titreren.

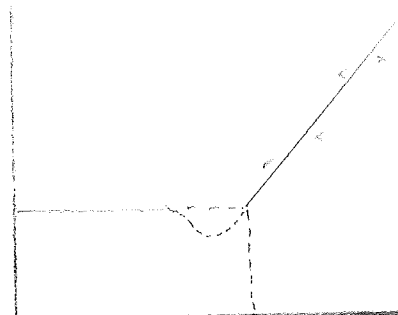
De volgende proef werd toen gedaan:

In het bekerglas bevond zich: 10 ml arseniet oplossing 25 ml water en 20 ml bufferoplossing met $pH = 7$ ¹⁾

Er werd gebruikt: 11,50 ; 11,59 en 11,55 ml J_2 voor de bepaling die in drievoud werd uitgevoerd.

Om na te gaan of het mogelijk was het jodium op arseniet te stellen, werd nu getitreerd met een jodium oplossing van bekende sterkte (19), n.l. 0,00225 N. Bij de titratie werd

- 1) Een bufferoplossing met $pH = 7$ verkrijgt men door mengen van 17,65 ml citroenzuur en 82,35 ml secundair natriumsulfaat. De concentraties van de oplossing zijn elders in dit verslag vermeld.



gevonden 0,00228 N, zodat de fout dus ongeveer 1,5 % is. Waarschijnlijk is de bepaling echter veel nauwkeuriger uit te voeren, door de weegflesjes enige tijd voor de weging in de balanskast te zetten.

Gebruikte titratiemethode.

De meest geschikte methode is dus de volgende: Het reactiemengsel wordt met behulp van een pipet in een beker-glas gebruikt, dat in een bakje met ijswater staat. In het bekerglas bevindt zich een stukje geleidbaarheidsijs. Vooraf is met behulp van 5 ml reactiemengsel ruwweg bepaald hoeveel jodium is vereist. Dan wordt een ondermaat jodium uit de buret en 0,1 ml 0,1 M azijnzuur toegevoegd.

Vervolgens wordt afgetitreerd tot uitslag van de galvanometer.

Bereiding van jodium en arseniet-oplossing.

0,5 g gesublimeerde jodium en 2,5 g kaliumjodide wordt opgelost in 2 ml water en vervolgens verdund met uitgekookt water tot 2 ltr.

Ongeveer 80 mg As_2O_3 , nauwkeurig afgewogen op een semi-microbalans, wordt opgelost in 1 ml 2 N NaOH, dan wordt ge-neutraliseerd met $\frac{1}{2}$ N HCl. Als indicator wordt een stukje lakmoespapier gebruikt, waarop met een glazen staaf een druppeltje vloeistof wordt gebracht. Het lakmoespapiertje wordt dan ogenblikkelijk met gedestilleerd water afgespoten. Tenslotte wordt de zuurgraad met de pH meter gecontroleerd en ingesteld op ongeveer 6,5. De oplossing wordt overgebracht in een maatkolf van 500 ml en aangevuld tot de maatstreep. Een oplossing van As_2O_3 werd veertien dagen gebruikt en dan door een nieuwe vervangen.

De uitvoering van de proeven.

Het natriumthiosulfaat wordt verdund tot de gewenste concentratie, waarna geruime tijd stikstof wordt doorgeleid. De concentratie wordt door titreren bepaald. Er wordt berekend hoeveel mg monobroomazijnzuur men moet afwegen om 250 ml

oplossing te krijgen met dezelfde concentratie als het thio-sulfaat heeft. Er wordt dan op een semimicrobalans iets meer afgewogen dan nodig is. Dit wordt opgelost in ongeveer 50 ml water en met 0,1 N NaOH geneutraliseerd. De pH bij het aequivalentiepunt wordt gegeven door de formule

$H^+ = \frac{k_z \cdot k_w}{c}$ Er wordt geen indicator toegevoegd, maar er wordt een pH-meter gebruikt. Door het steile verloop van de neutralisatiekromme bij het aequivalentiepunt is het vrijwel onmogelijk de berekende pH precies te realiseren, te meer daar men in dit geval mag terugtitreren.

Het natriumzout van monobroomazijnzuur wordt in een maatkolf van 100 ml gebracht en dan met behulp van een buret zoveel in een maatkolf van 250 ml gedaan, dat bij aanvullen tot de maatstreep juist een oplossing met de gewenste concentratie ontstaat. Voordat aangevuld is tot de maatstreep wordt de kolf in de thermostaat en enige tijd (b.v. $\frac{1}{2}$ uur) stikstof doorgeleid. In twee erlenmeyerkolven met ingeslepen stop wordt dan 100 ml thio gebracht, vervolgens worden deze kolven in de thermostaatbak geplaatst. De maatkolf wordt dan bijgevuld tot de streep en in ieder van de kolven, waarin zich het thiosulfaat bevindt, wordt met behulp van een pipet 100 ml broomazijnzuur gebracht. De kolven worden dan goed geschud (begin van de proef), er wordt enkele minuten stikstof ingeleid en vervolgens worden ze in de thermostaatbak gezet.

Toelichting van het voorschrift aan de hand van proef 34 en 35.

Datum: 11 Januari.

titer arseniet: 0,002975.

titer jodium : $\frac{10 \times 0,002975}{14,58} = 0,002040$.

titer thio : $\frac{28,19 \times 0,002040}{10} = 0,005751$.

Voor 30 ml reactiemengsel op tijdstip nul is dus nodig:

$$\frac{3}{2} \times 28,19 = 42,29 \text{ ml.}$$

De concentratie van het broomazijnzuur moet zijn:

0,005751, dus in 100 ml: $0,005751 \times 13,889 = 79,88 \text{ mg.}$

Er moet in 250 ml: $2,5 \times 79,88 = 199,70$ mg.

Er werd afgewogen: 244,48 mg, dit werd geneutraliseerd en in een maatkolf van 100 cm³ gedaan.

In de maatkolf van 250 ml moet dus komen:

$$\frac{199,70}{244,48} \times 100 = 81,68 \text{ ml. Kolven in thermostaat: 16.40 uur.}$$

Datum: 12 Januari.

Voor elke titratie werd 30 ml reactiemengsel gebruikt.

proef a: 11,00 uur 24,13 ml J₂.

14,01 uur 22,51 ml J₂.

16,00 uur 21,58 ml J₂.

proef b: 11,25 uur 23,89 ml J₂.

14,16 uur 22,27 ml J₂.

16,23 uur 21,41 ml J₂.

$$\text{Titer restant thio : } \frac{28,24 \times 0,002032}{10} = 0,005718.$$

$$\text{Titer jodium : } \frac{10 \times 0,002975}{14,64} = 0,002032.$$

proef a: 11,18 uur 15,33 ml J₂.

13,32 uur 14,87 ml J₂.

15,55 uur 14,47 ml J₂.

proef b: 11,30 uur 15,37 ml J₂.

14,57 uur 14,77 ml J₂.

16,15 uur 14,32 ml J₂.

$$\text{Titer jodium : } \frac{10 \times 0,002975}{14,65} = 0,002031.$$

$$\text{Titer restant thio : } \frac{28,10 \times 0,002031}{10} = 0,005707.$$

Berekening.

ad 11 Januari: C_{thio} = 0,002876 ; C_{NaBrAc} = 0,002876

30 ml thio vereist 42,29 ml jodium.

ad 12 Januari: C_{thio} = 0,002859.

C_{thio} = (0,002876 + 0,002859) : 2 = 0,002867, uitgedrukt in ml jodium:

$$0,002032 \text{ N} = \frac{0,002867}{0,002876} \times 42,29 \times \frac{0,002040}{0,002032} = 42,32 \text{ ml}$$

$$\bar{a} = (\bar{C}_{\text{thio}} + C_{\text{NaBrAc}}) : 2 = (0,002867 + 0,002876) : 2 = 0,002871.$$

ad 13 Januari: $C_{\text{thio}} = 0,002853$.

$\bar{C}_{\text{thio}} = (0,002853 + 0,002876) = 0,002864$, dus uitgedrukt in ml jodium

$$\frac{0,002864}{0,002876} \times 42,29 \times \frac{0,002040}{0,002032} = 42,28 \text{ ml.}$$

$$\bar{a} = (0,002876 + 0,002864) : 2 = 0,002870.$$

$$\mu = 4 \times 2876 \cdot 10^{-6} = \sqrt{\mu} = 107,2 \cdot 10^{-3}.$$

tijd in uur	tijd in min.	$\bar{a}$	$\bar{a}-x$	x	$\frac{x}{a(a-x)}$	K
18,20	1100	$2871 \cdot 10^{-6}$	24,13	14,19	204,82	0,186
21,21	1281	$2871 \cdot 10^{-6}$	22,51	19,81	306,53	0,239
23,20	1400	$2871 \cdot 10^{-6}$	21,58	20,74	334,75	0,239
42,38	2558	$2870 \cdot 10^{-6}$	15,33	26,95	612,54	0,240
44,52	2692	$2870 \cdot 10^{-6}$	14,87	27,41	642,27	0,239
47,15	2835	$2870 \cdot 10^{-6}$	14,47	27,51	669,65	0,236

tijd in uur	tijd in min.	$\bar{a}$	$\bar{a}-x$	x	$\frac{x}{a(a-x)}$	K
18,45	1125	$2871 \cdot 10^{-6}$	23,89	18,43	268,70	0,239
21,36	1296	$2871 \cdot 10^{-6}$	22,27	20,05	313,59	0,242
23,43	1423	$2871 \cdot 10^{-6}$	21,41	20,91	340,18	0,239
42,50	2570	$2870 \cdot 10^{-6}$	15,37	26,91	610,03	0,237
45,17	2717	$2870 \cdot 10^{-6}$	14,77	27,51	648,99	0,239
47,35	2855	$2870 \cdot 10^{-6}$	14,32	27,96	680,32	0,238

Resultaten.

Alleen van de proeven, waarbij de reactiesnelheid enkele dagen is gemeten, zijn in de tabel samengevat. Ook om andere redenen onbetrouwbare proeven zijn weggelaten.

In de ter perse zijnde publicatie zijn ook de punten 2 t/m 21 weggelaten.

No proef	datum	$\sqrt{\mu} \times 10^3$	k	log k	
2	10 Mei	48,0	0,178	0,2504 - 1	
14 - 15	21 Juni	61,1	0,176	0,2443 - 1	$C_1 \neq C_2$
16 - 17	19 Oct.	64,7	0,229	0,3598 - 1	$C_1 \neq C_2$
18 - 19	24 Oct.	69,1	0,224	0,3502 - 1	$C_1 \neq C_2$
20 - 21	2 Nov.	69,9	0,229	0,3483 - 1	niet be-
22 - 23	8 Nov.	74,5	0,215	0,3324 - 1	trouwbaar
24 - 25	15 Nov.	77,3	0,222	0,3464 - 1	
26 - 27	23 Nov.	78,1	0,217	0,3365 - 1	
28 - 29	7 Dec.	86,2	0,220	0,3424 - 1	
32 - 33	20 Dec.	99,1	0,235	0,3711 - 1	
34 - 35	9 Jan.	107,2	0,238	0,3766 - 1	
36 - 37	18 Jan.	118,6	0,246	0,3909 - 1	
38 - 39	23 Jan.	127,2	0,253	0,4031 - 1	
42 - 43	8 Febr.	121,4	0,243	0,3856 - 1	
44 - 45	21 Febr.	64,6	0,207	0,3160 - 1	
46 - 47	28 Febr.	58,8	0,197	0,2945 - 1	
48 - 49	7 Maart	57,4	0,199	0,2989 - 1	

<u>No proef</u>	<u>C_{thio}</u>	<u>C_{BrAc}</u>	k	log k	$\sqrt{\mu} \times 10^3$
50 - 51	$926 \cdot 10^{-6}$	$1853 \cdot 10^{-6}$	0,208	0,3181 - 1	68,04
52 - 53	$1845 \cdot 10^{-6}$	$923 \cdot 10^{-6}$	0,221	0,3464 - 1	80,37

In het gebied tot $\sqrt{\mu} = 0,1$ wordt een helling van de $\log k / \sqrt{\mu}$ kromme gevonden van ongeveer 2, de kromme heeft de neiging bij iets hogere concentraties minder steil te gaan lopen. In het gebied van $\sqrt{\mu} = 0,1 - 0,13$ wordt de helling ongeveer 1,0.

Discussie.

a) De gemaakte fout.

Om de fout te schatten schrijven we:

$$\ln(a + y) = \ln a + 2 \frac{y}{2a + y} \approx \ln a + \frac{y}{a}, \text{ zodat}$$

$$\log(a + y) = \log a + \frac{y}{2,3a}$$

$$v_1 = k_1 [S_2O_3^{''}] [BrAc'] \quad (1)$$

Er wordt nu verondersteld, dat een tweede reactie aanwezig is:

$$v_2 = k_2 [NaS_2O_3'] [BrAc'] \quad (2)$$

Verder is bekend:

$$[NaS_2O_3'] = \frac{[Na^+][S_2O_3^{''}]}{K} \quad (3) \quad K = 0,21 \text{ bij } 25^\circ C.$$

$$v_2 = k_2 [S_2O_3^{''}] [BrAc'] \frac{[Na^+]}{K} \quad (2a)$$

Door optellen van (1) en (2a):

$$v_t = v_1 + v_2 = \left\{ k_1 + k_2 \frac{[Na^+]}{K} \right\} [S_2O_3^{''}] [BrAc']$$

$$\text{zodat } k_{\text{exp.}} = \left\{ k_1 + k_2 \frac{[Na^+]}{K} \right\} \quad (4)$$

Nu is dus volgens Brönsted:

$$\log k_1 = \log k_{01} + 2 \sqrt{\mu} \quad (5) \longrightarrow k_1 = k_{01} e^{4,6 \sqrt{\mu}} \quad (5a)$$

$$\log k_2 = \log k_{02} + \sqrt{\mu} \quad (6) \quad k_2 = k_{02} e^{2,3 \sqrt{\mu}} \quad (6a)$$

Bij substitutie van (5a) en (6a) in (4) krijgt men, terwijl men rekening houdt met $Na = \frac{1}{3} \mu$:

$$k_{\text{exp}} = k_{01} e^{4,6 \sqrt{\mu}} + \frac{\mu}{K \frac{4}{3}} k_{02} e^{2,3 \sqrt{\mu}} =$$

$$k_{01} (1 + 4,6 \sqrt{\mu}) + k_{02} \frac{\mu}{\frac{4}{3} K} (1 + 2,3 \sqrt{\mu})$$

