KAPITEL 3: REDOXREAKTION

VERSUCH: *Entstehung von saurem Regen, (Kinetik der SO_2 – Oxidation)*

Hintergrund

Der natürliche pH-Wert von Regen beträgt ca. 5.7 (warum nicht 7.0 ?). Durch industrielle Emissionen kann dieser pH-Wert massiv gesenkt werden ("saurer Regen"). Hierbei spielt die Chemie des Schwefels eine Schlüsselrolle:

In fossilen Brennstoffen (Öl, Kohle etc.) sind immer auch kleine Mengen Schwefel enthalten. Bei ihrer Verbrennung entsteht Schwefeldioxid (SO_2), welches in die Atmosphäre entweicht. Dort führen zwei Folgereaktionen zur Säurebildung.

1) Schwefeldioxid aus der Luft löst sich in Wasser, wobei schweflige Säure (H_2SO_3) gebildet wird. Dieser Vorgang findet vor allem dort statt, wo die Grenzfläche zwischen Luft und Wasser besonders gross ist – in den Wassertröpfchen von Wolken und Nebel.
2) S(IV) (wie in SO_2, H_2SO_3) wird dann in den Wassertröpfchen zu S(VI) (wie in Schwefelsäure, H_2SO_4) oxidiert, durch verschiedene Oxidantien wie O_2, H_2O_2, O_3 und Hydroxylradikale ($\cdot OH$)[1]. Da schweflige Säure (H_2SO_3) eine relativ schwache Säure ist, Schwefelsäure (H_2SO_4) dagegen eine sehr starke, wird der pH-Wert dabei nochmals stark abgesenkt. Wie schnell diese Oxidationsreaktionen stattfinden, hängt entscheidend davon ab, ob Katalysatoren vorhanden sind, die sie beschleunigen. In der Realität läuft diese Reaktion sehr komplex ab, konkret mit einer sehr komplizierten Kinetik, da in der Atmosphäre viele Nebenreaktionen oder diese beeinflussende Faktoren beteiligt sind.

In unserem Versuch soll als Beispiel für die *Kinetik einer Redoxreaktion* eine vergleichsweise einfache Form der Oxidation von S(IV) zu S(VI) betrachtet werden:
Die *Eisen(III)-katalysierte Oxidation von SO_2 durch Sauerstoff bei pH 3* (isoliert)

$$\mathbf{2\,SO_2 \;+\; O_2 \;+\; 2\,H_2O \xrightarrow{Fe^{3+}} 2\,H_2SO_4}$$

[1] Im Gegensatz zur Oxidation von Stickoxiden, findet ein signifikanter Teil der SO_2-Oxidation in der Wasserphase statt. Die Wasserlöslichkeit von SO_2 ist stark pH-abhängig (weitere Informationen siehe Abb. 4.3, 4.4, 4.8 in Sigg, L. und W. Stumm, 'Aquatische Chemie').

Laborversuch

Chemikalien (wurden schon von Assistenten hergestellt)

10^{-2} M Natriumsulfit-Lösung, Na_2SO_3 (täglich frisch herzustellen, da Sulfit auch in der Abwesenheit von Fe(III) langsam durch O_2 oxidiert wird)

10^{-3} M DTNB-Lösung (DTNB = 5,5'-Dithiobis(2-Nitrobenzoesäure)(3,3'-6))
(DTNB mit ein paar Tropfen Ethanol auflösen und mit einer 10^{-3} M EDTA-Lösung auf 100 ml (entspricht kleinstmöglicher wägbarer Menge) auffüllen.)

Acetat-Puffer, pH 6
(2.6 M Ammoniumacetat, CH_3COONH_4, mit 0.84 M Essigsäure, CH_3COOH auf pH 6 einstellen)

0.1 M Salzsäure, HCl

0.01 M Natronlauge, NaOH)

10^{-3} M Eisennitrat, $Fe(NO_3)_3$ gelöst in 10^{-2} M Salpetersaeure, HNO_3
(siehe Löslichkeit von Fe(III), Abb.8.9 in Sigg, L und W. Stumm, 'Aquatische Chemie')

Vorgehen

Die nötigen Reagenzien sind schon durch die Assistenten vorbereitet worden. Prüft, ob ihr alles parat habt am Arbeitsplatz: Laborjournal, Arbeitsmantel, SCHUTZBRILLE (oder 2 Franken!).
Dieser Versuch lässt sich gut aufteilen, indem ein Teil eurer Gruppe das eigentliche kinetische Experiment vorbereitet und durchführt ("A") und der andere Teil die Kalibrationsstandards für die anschliessende Konzentrationsbestimmung der Proben herstellt ("B"). Zwischendurch zeigt ihr euch gegenseitig, was ihr macht, und notiert alles im Laborjournal, so dass anschliessend alle alles verstanden haben. Am Ende macht ihr gemeinsam die spektrophotometerische Konzentrationsbestimmung und die Auswertung.

1) Eichung der pH-Elektrode (alle zusammen, unter Anleitung des Assistenten):
Zu Beginn des Versuchs wird die pH-Elektrode mit zwei verschiedenen Pufferlösungen (pH 7 und pH 4) kalibriert.

2) Herstellung der Reaktionslösung ("A"):
In ein 250 ml Becherglas werden 200 ml Reinstwasser (Nanopur) gegeben. Dann wird die geeichte pH-Elektrode nach gründlichem Abspülen mit Reinstwasser eingetaucht und Pressluft durch die Lösung geblasen (blauen Hahn *vorsichtig* aufdrehen, vorher üben!). Unter ständigem Rühren werden 2 mL 0.0l M Na_2SO_3-Lösung zugeben. Mit einer Pasteurpipette langsam 0.1 M HCl zutropfen, bis sich pH 3 (3.02 – 3.00) einstellt.

3) Ansetzen des 'Entwicklers' (DTNB-Reagenz für die spektrophotometrische Sulfitmessung) ("A"):
In acht nummerierte Reagenzgläser (*Nr. 1 - 8*) werden je 1 mL DTNB-Reagenz und 3 ml Acetatpuffer pipettiert.

4) Durchführung der SO_2-Oxidation ("A"):
Zeit t = 0 Minuten:
Aus dem Becherglas mit der Reaktionslösung wird eine erste Probe von 3 mL genommen und in Reagenzglas *Nr.1* pipettiert.
Dann werden 0.2 mL 10^{-3}M $Fe(NO_3)_3$-Lösung (Katalysator) in das Becherglas mit der Reaktionslösung zugegeben und SOFORT die Zeitmessung gestartet. (ZEIT NOTIEREN!)

Zeit t = 5 – 35 Minuten:
Im Verlauf des Experiments wird alle 5 Minuten eine Probe von 3 mL dem Becherglas entnommen und nacheinander in die restlichen sieben Reagenzgläser transferiert. Jedes Reagenzglas wird gut geschüttelt (Parafilm nicht vergessen!).

Entwicklungszeit von mindestens 15 Minuten. Danach wird bei allen Proben (0 – 8) die Sulfitkonzentration mit dem Spektrophotometer gemessen.

5) Herstellung der Standards für die spektrophotometrische Sulfitmessung ("B")

In sechs gekennzeichnete Reagenzgläser (*A - F*) werden je 1 mL DTNB-Reagenz und 3 ml Acetatpuffer pipettiert. Anschliessend werden je 3 mL von folgenden Lösungen zugegeben:

Standard A:	Reinstwasser
Standard B:	$[S(IV)] = 0.2 \times 10^{-4}$ M
Standard C:	$[S(IV)] = 0.5 \times 10^{-4}$ M
Standard D:	$[S(IV)] = 0.8 \times 10^{-4}$ M
Standard E:	$[S(IV)] = 1.0 \times 10^{-4}$ M
Standard F:	$[S(IV)] = 1.5 \times 10^{-4}$ M

(für B-F müssen die Na_2SO_3-Lösungen durch Verdünnung der konzentrierten Stammlösung hergestellt werden!)
Jedes Reagenzglas wird gut geschüttelt. (Parafilm nicht vergessen!)

5) Konzentrationsbestimmung: spektrophotometerische Sulfitmessung (alle zusammen, nach Einführung durch den Assistenten)

Für die Messung der Sulfitkonzentration ist folgendes notwendig:
- Spektrophotometer einschalten und Wellenlänge von $\lambda = 412$ nm einstellen
- mit Standard A das Gerät gegen Reinstwasser auf null stellen (autozero)
- Absorptionsmessung durchführen:
1) sechs Standards (A-F)
2) acht Proben
Werte notieren, dann eine Eichgerade erstellen: Konzentration versus Absorption.
Anschliessend lineare Regression (Regressionsgerade) berechnen und damit die Sulfitkonzentration der Proben (1 – 8) berechnen.

BEACHTET

- pH muss konstant gehalten werden, daher eventuell von Zeit zu Zeit mit 0.01 M NaOH nachkorrigieren. *Vorsicht* mit Menge, nur ca. *1 Tropfen für* $\Delta pH = 0.02$ benötigt!
- während der Reaktion muss *gleichmässig* Pressluft durch die Lösung geblasen werden (falls nötig, vorsichtig 'nachstellen'!)
- konstante Rührgeschwindigkeit
- Schütteln der Reagenzgläser nicht vergessen (bei Schütteln das Reagenzglas mit Parafilm verschliessen, vorsichtig, aber gut durchmischen)
- Sulfitmessung darf frühestens 15 Minuten nach der Probenahme erfolgen.

Materialbedarf (1 Gruppe von 5 Studenten)

- Wasserbad mit Thermostat (20-35°C)
- Magnetrührwerk (stark!) + Magnetrührerfisch
- 1 Stativ zur Befestigung von pH Elektrode, Thermometer und Pressluft

- pH-Meter, Elektrode und Eichlösungen (pH 7/pH 4)
- Thermometer
- Silikonschlauch, Plastikspritze+Kanüle für Pressluft
- 250 mL Becherglas
- Magnetrührstab
- Pasteurpipetten
- 100mL-Messkolben
- 200µL-Pipette (+Spitzen)
- 0.2-1mL-Pipette (+Spitzen)
- 0.5-5 mL-Pipette (+Spitzen)
- 5 Messkolben 50mL
- 10mL-Plastikreagenzgläser mit Deckel
- Spektrophotometer
- Kunstoffküvetten (1cm) mit Deckel

Chemikalien

- 10^{-2} M Natriumsulfit-Lösung, Na_2SO_3 (täglich frisch herzustellen, da Sulfit auch in der Abwesenheit von Fe(III) langsam durch O_2 oxidiert wird)

- 10^{-3} M DTNB-Lösung (DTNB = 5,5'-Dithiobis(2-Nitrobenzoesäure)(3,3'-6)) (DTNB mit ein paar Tropfen Ethanol auflösen und mit einer 10^{-3} M EDTA-Lösung auf 100 ml (entspricht kleinstmöglicher wägbarer Menge) auffüllen.)

- Acetat-Puffer, pH 6 (2.6 M Ammoniumacetat, CH_3COONH_4, mit 0.84 M Essigsäure, CH_3COOH auf pH 6 einstellen)

- M Salzsäure, HCl ; 0.01 M Natronlauge, NaOH

- 10^{-3} M Eisennitrat, $Fe(NO_3)_3$ gelöst in 10^{-2} M Salpetersaeure, HNO_3

Auswertung

1) Diagramm:
Der natürlichen Logarithmus der S(IV)-Konzentration wird graphisch als Funktion der Zeit aufgetragen, und daraus kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bestimmt werden (aus Diagramm ablesen und auch mit Taschenrechner oder PC berechnen, Qualitative Fehlerabschätzung!)

2) **Es sollen auch die Zeiten**, bis die Hälfte bzw. 95 % der anfänglichen S(IV)-Konzentration oxidiert werden, $t_{1/2}$ und $t_{95\%}$ berechnet werden.

3) Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktion
Der Versuch wird von verschiedenen Gruppen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Durch Auftragen des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten ln(k) gegen den Kehrwert der Temperaturen soll anhand der Steigung (Arrhenius-Gleichung) die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

4) Wichtig ist ein guter Laborbericht!

Literatur

Sigg, L. und W. Stumm (1996). Aquatische Chemie, Verlag der Fachvereine, Zürich, Kap. 4.2, 4.3, 8.7.

Greenwood, N. N. und A. Earnshaw (1988). Chemie der Elemente, S. 913 - 917. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
Humphrey, R. E., M. H. Ward and W. Hinze (1970). Spectrophotometric Determination of Sulfite with 4,4- Dithiodipyridine and 5,5- Dithiobis-1(2-Nitrobenzoic Acid). Anal. Chem. 42, 698.

Kotronarou, A. and L. Sigg (1993). SO_2 Oxidation in Atmospheric Water: Role of Fe(II) and Effect of Ligands. Environ. Sci. Technol. 27, 2725.

Anhang

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten

Der Reaktionsverlauf wird durch die spektrophotometrische Sulfitmessung (bei λ = 412 nm) verfolgt. Aus der so ermittelten Beziehung zwischen S(IV)-Konzentration und Zeit (t) kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) berechnet werden. Unter gewissen Konzentrationsbedingungen ist die Sulfitoxidation bei pH 3 eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich der S(IV)-Konzentration [S(IV)]:

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = k\,[S(IV)]$$

Nach Integration erhält man folgendes Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz:

$$\ln \frac{[S(IV)]}{[S(IV)]_0} = - k \cdot t$$

Die Arrhenius-Gleichung gibt an, wie sich die Geschwindigkeit einer Reaktion mit der Temperatur verändert:

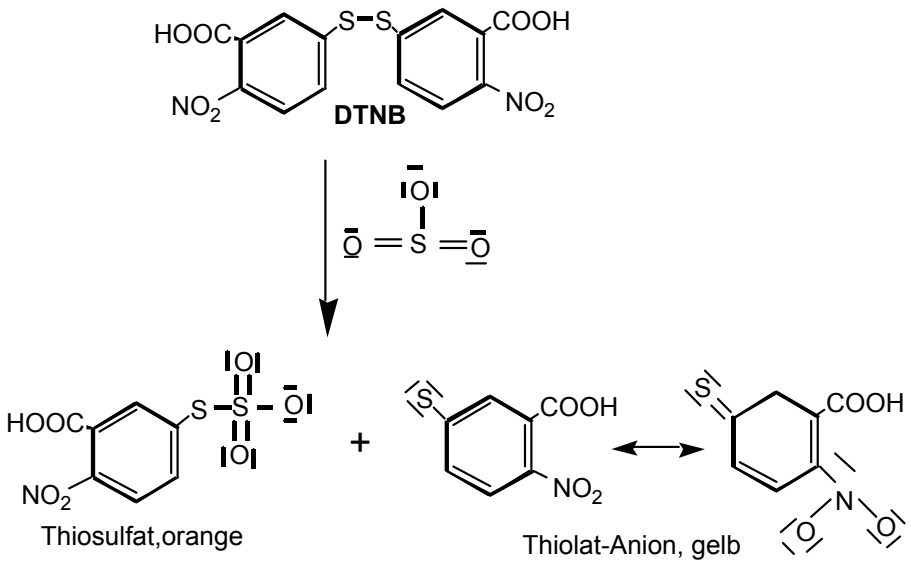
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Mit Hilfe der logarithmierten Form lässt sich die Aktivierungsenergie einer Reaktion bestimmen, indem die natürlichen Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten ln (k) bei verschiedenen Temperaturen gegen die Kehrwerte der Temperaturen 1/T aufgetragen werden. Die Steigung beträgt dann $– E_a / R$ ($R=8.31441$ J mol^{-1} K^{-1}), der Achsenabschnitt ln A.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Spektrophotometrische Sulfitmessung

Die S(IV)-Konzentration wird mit einer Farbreaktion bestimmt. Das Sulfition SO_3^{2-} reagiert mit organischem Disulfid (DTNB) zu Thiosulfat und Thiolat:



Thiosulfat und Thiolat sind farbig und absorbieren Licht im Bereich von 412 nm. Durch Messung der Absorbanz bei 412 nm (A_{412}) mittels eines Spektrophotometers kann deren Gesamtkonzentration berechnet werden. Generell gilt:

$$A_\lambda = \log(I_\lambda^0/I_\lambda)$$

$$A_\lambda=\varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \qquad \text{(Beer-Lambert'sches Gesetz)}$$

I_λ^0 ist die eintretende Lichtintensität, I_λ die austretende Lichtintensität, A_λ die Absorbanz (dimensionslos), ε_λ der molare dekadische Extinktionskoeffizient ($M^{-1}cm^{-1}$), c die Konzentration einer Substanz (M) und l die Weglänge des Lichtes (cm). Ist ε_λ bekannt, kann die Konzentration theoretisch direkt aus der Absorbanz berechnet werden. Normalerweise wird jedoch eine Eichkurve mit Standardlösungen bekannter Konzentrationen erstellt. Da wir ε_{412} nicht genau kennen, müssen auch wir eine Eichkurve erstellen.

Fragen

1) Warum ist Regen natürlicherweise (auch fernab von industriellen Zonen) leicht sauer?
2) Warum enthalten fossile Brennstoffe Schwefel?
3) In welcher Form liegt S(IV) bei pH 3.0 hauptsächlich vor?
4) Warum muss während der Reaktion ev. Base zugegeben werden?
   Quantitative Abschätzung: wieviel Base wird höchstens zur Konstanthaltung des pH benötigt?
5) Beschreibe qualitativ die Löslichkeit von SO_2 im offenen System Atmosphäre-Gewässer-System (Bsp. Zürichsee) in Abhängigkeit vom pH.