

**KINETICS OF IODIDE-CATALYZED REACTION BETWEEN
CERIUM(IV) AND ARSENIC(III) IN SULFURIC ACID**

PORNSAWAN TONGKAEW



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(PHYSICAL CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY**

2000

ISBN 974-665-095-5

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

75
-15K

01011442E
11/2000

4136432 SCPC/M: MAJOR: PHYSICAL CHEMISTRY; M.Sc. (PHYSICAL CHEMISTRY)

KEY WORDS : IODIDE CATALYZED REACTION, SANDELL-KOLTHOFF REACTION, STOPPED-FLOW

PORNSAWAN TONGKAEW: KINETICS OF IODIDE-CATALYZED REACTION BETWEEN CERIUM(IV) AND ARSENIC(III) IN SULFURIC ACID

THESIS ADVISORS: PRAPIN WILAIRAT, Ph.D., SAUVAROP LIMCHAROEN, Dr.rer.nat., YUTHANA TUNTIRUNGROTECHAI, Ph.D., 86 p. ISBN 974-665-095-5

The kinetics of the iodide-catalyzed reduction of Ce(IV) by As(III) in sulfuric acid solution was studied by the rapid-mixing stopped flow method. By varying the total [Ce(IV)], [As(III)] and [I], but at constant [H₂SO₄] (0.25 M) and temperature (30.0°C), the rate law for the reaction was determined from the initial rate of the decrease of [Ce(IV)]. Concentration change of Ce(IV) was monitored from uv-visible absorbance at 365 nm. The observed rate law is given by:

$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{Ce(IV)}]}{dt} = \frac{1.79 \times 10^4 [\text{As(III)}][\text{Ce(IV)}]}{([\text{As(III)}] + (1.06 \times 10^{-4}))} [\text{I}]_{\text{total}}$$

for [Ce(IV)], [As(III)] and [I] in the range $(0.0-0.6) \times 10^{-3}$, $(0.0-12.0) \times 10^{-3}$ and $(0.08-0.48) \times 10^{-6}$ M, respectively. Thus the reaction is first order in [Ce(IV)] and approaches zero order in [As(III)] when $[\text{As(III)}] \gg 1.06 \times 10^{-4}$ M. The rate of reaction is directly proportional to the total iodide concentration, and can thus be employed to determine trace amount of iodide.

The effects of sulfuric concentration and chloride ion, added in the form of HCl, NaCl and KCl, have been examined. It was found that the initial rate increased with increasing sulfuric acid concentration from 0.25 to 0.80 M for a fixed concentration of the reactants for which the rate is zero order in [As(III)]. But at higher concentration of the acid (0.80-2.00 M H₂SO₄), there was a decrease in the initial rate. The formation of various Ce(IV)-sulfate complex ions were indicated from spectrophotometric measurements of solution of Ce(IV). Various species of the Ce(IV) sulfate complex in sulfuric acid may have different kinetic properties, leading to the observed variation of the initial rate.

At the fixed [As(III)], [Ce(IV)] and [H₂SO₄], but varying the [I] and [Cl⁻], it was observed that HCl, NaCl and KCl can also act as catalyst, but the catalytic activity of chloride ion is 10⁶ times less than iodide. The added chloride also affected the rate of the iodide-catalyzed reaction

4136432 SCPC/M: สาขาวิชา: ฟิสิกัลเคมี; วท.ม. (ฟิสิกัลเคมี)

พรสวรรค์ ทองแก้ว: จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างซีเรียม(IV) ไอออน และอาร์เซนิก(III) ไอออน ในกรดซัลฟูริก โดยมีไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (KINETICS OF IODIDE-CATALYZED REACTION BETWEEN CERIUM(IV) AND ARSENIC(III) IN SULFURIC ACID). คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ประพิน วิไลรัตน์, Ph.D., เสาวรภย์ ลิมเจริญ, Dr.rer.nat., ยุทธนา ตันศิริรุ่งโรจน์ชัย, Ph.D. 86 หน้า. ISBN 974-665-095-5

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างซีเรียม(IV) ไอออน และอาร์เซนิก(III) ไอออน ในกรดซัลฟูริก ซึ่งมีไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้วิธีที่มีการผสมสารละลายตั้งคั้งกันอย่างรวดเร็ว เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของซีเรียม(IV) ไอออน อาร์เซนิก(III) ไอออน และไอโอไดด์ ขณะที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก (0.25 โมลาร์) และอุณหภูมิ (30.0 องศาเซลเซียส) คงที่ พบว่าสามารถหากฎอัตราโดยการวัดอัตราการลดลงของความเข้มข้นของซีเรียม(IV) ไอออน ได้ดังนี้

$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{Ce(IV)}]}{dt} = \frac{1.79 \times 10^4 [\text{As(III)}][\text{Ce(IV)}]}{([\text{As(III)}] + (1.06 \times 10^{-4}))} [\text{I}]^{\text{total}}$$

ซึ่งความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงของซีเรียม(IV) ไอออนสามารถติดตามได้ที่ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร ความเข้มข้นของซีเรียม(IV) ไอออน อาร์เซนิก(III) ไอออน และไอโอไดด์ที่มีค่าอยู่ในช่วง $(0.0-0.6) \times 10^{-3}$, $(0.0-12.0) \times 10^{-3}$ และ $(0.08-0.48) \times 10^{-6}$ โมลาร์ ตามลำดับ เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งในซีเรียม(IV) ไอออน และไม่ขึ้นกับอาร์เซนิก(III) ไอออน เมื่อความเข้มข้นของอาร์เซนิก(III) ไอออนมากกว่า 1.06×10^{-4} โมลาร์ โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของไอโอไดด์ ซึ่งการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถนำไปใช้หาปริมาณไอโอไดด์ได้

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกและคลอไรด์ไอออน โดยเติม HCl NaCl หรือ KCl เมื่อกำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งคั้งมีค่าคงที่ โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของอาร์เซนิก(III) ไอออน พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาช่วงเริ่มต้นเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้นในช่วง 0.25 ถึง 0.80 โมลาร์ แต่เมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มจาก 0.80 ถึง 2.00 โมลาร์ มีการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาช่วงเริ่มต้น การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Ce(IV)-sulfate สามารถแสดงด้วยวิธีสเปคโตรโฟโตเมตรี ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนของ Ce(IV)-sulfate มีสมบัติทางจลนศาสตร์ที่แตกต่างกัน ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช่วงเริ่มต้นต่างกัน

เมื่อกำหนดให้ความเข้มข้นของซีเรียม(IV) ไอออน อาร์เซนิก(III) ไอออน และกรดซัลฟูริกคงที่ แต่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอโอไดด์ และคลอไรด์ พบว่า HCl, NaCl และ KCl สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า ไอโอไดด์ 10^6 เท่า และการเติมคลอไรด์ยังมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา