

UTJECAJ TEMPERATURE NA FOTOOKSIDACIJU ETILENGLIKOLA BIKROMATOM

Smiljko Ašperger

Kao nastavak na ranija ispitivanja fotokemijske oksidacije glicerola i želatine s bikromatima¹⁾ ispitivan je u ovoj radnji utjecaj temperature na fotokemijsku oksidaciju etilenglikola, adonitola, manitola i sorbitola, kod čega je kao oksidaciono sredstvo služio kalijev bikromat. I ovdje je, kao i kod fotokemijske oksidacije glicerola, ispitivanje ovisnosti brzine reakcije o temperaturi odigralo važnu ulogu. Eksperimentalno je naime ustanovljeno, da se brzina fotooksidacije etilenglikola s kalijevim bikromatom, pod stanovitim pokusnim uvjetima, smanjuje povišenjem temperature. Interpretacija ove pojave rasvijetlila je u mnogome reakcioni mehanizam samog procesa.

Kemijske reakcije, kod kojih se brzina smanjuje s povišenjem temperature, rijetki su fenomeni. Takove reakcije imaju negativni temperaturni koeficijent

$$T. k. = \frac{\partial k}{\partial T} < 0,$$

odnosno temperaturni kvocijent manji od jedan

$$Q_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T} < 1.$$

Taj fenomen utvrđen je samo na nekoliko reakcija, a tumači se reakcionim mehanizmom složenog kemijskog procesa²⁾. Reakciji, koja ravna brzinom procesa prethodi određena termodinamička ravnoteža. S povišenjem temperature pomiče se ravnotežni položaj tako, da se smanjuje koncentracija jedne reakcione komponente, a to može uzrokovati manju brzinu promatrane reakcije.

Mogao sam zaključiti, da će kod ovakvog reakcionog mehanizma negativni temperaturni koeficijent biti to vjerojatniji,

¹⁾ K Weber and S. Ašperger, *Nature*, 157, 373 (1946); *J. Chem. Soc.*, 1948, 2119; S. Ašperger, *Arhiv za kemiju*, 20, 46 (1948).

²⁾ R. O. Griffith and A. McKeon »Photo-processes in Gaseous and Liquid Systems, 660 ff, London 1929 (Longmans, Green); H. J. Schumacher, *Chemische Gasreaktionen*, S. 311, Dresden u. Leipzig 1938 (Steinkopf); A. Skrabal, »Homogenkinetik«, 211 ff, Dresden 1941 (Steinkopf); A. Skrabal, *Z. Elektrochem.*, 21, 461 (1915); M. Trautz, *Z. Elektrochem.*, 21, 329 (1915); 22, 104 (1916); M. Padoa, *Gazzetta*, 51, 193 (1921); M. Bodenstein, *Helv. Chim. Acta*, 18, 743 (1935); H. Gerschmowitz and H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 985 (1935); O. K. Rice, *J. Chem. Physics*, 4, 53 (1936).

što je ravnotežni položaj ovisniji o temperaturi, a brzina mjerodavne reakcije (koja ravna brzinom procesa) manje ovisna o temperaturi.

Brzina fotokemijskih reakcija općenito gotovo i nije funkcija temperature, jer je energija aktiviranja fotoprocasa najvećim dijelom pokrivena apsorbiranom svjetlosnom energijom. Zbog toga se je moglo očekivati, da će upravo kod fotoreakcija morati biti češća pojava negativnog temperaturnog koeficijenta, ako se pronade takova fotoreakcija, kojoj se može pripisati spomenuti složeni reakcioni mehanizam.

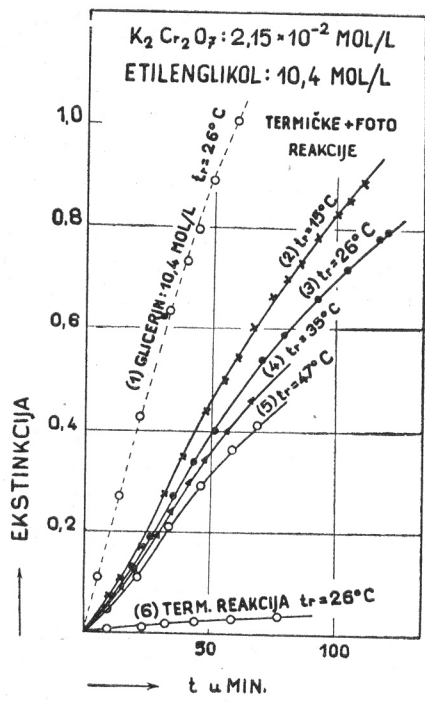
Mnogim mjerenjima mogao sam utvrditi, da je fotokemijska oksidacija etilenglikola upravo tip ovakove reakcije. Kod te reakcije, slično kao i kod fotooksidacije glicerola, dolazi, naime, pod stanovitim pokusnim uvjetima (određene koncentracije bikromata i alkohola, određeni pH i t. d.) također do smanjenja brzine reakcije s porastom temperature.

EKSPERIMENTALNI DIO

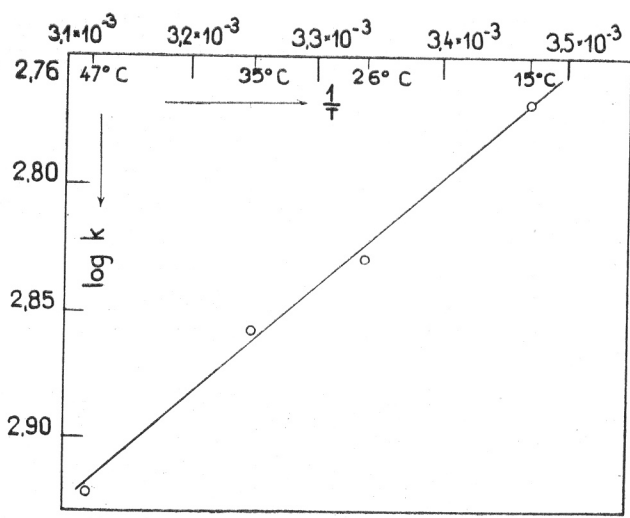
Brzina fotokemijske oksidacije etilenglikola i ostalih viševalentnih alkohola s $K_2Cr_2O_7$ ispitivana je na temelju određivanja ekstinkcije zelenog reakcionog produkta (spojevi trovalentnog kroma). Žuta do narančasta smjesa vodenih otopina bikromata i dotičnog alkohola oboji se postepeno zeleno, pod utjecajem bijelog svijetla, zbog čega poraste vrijednost ekstinkcije u spektralnom području izvan područja apsorpcije bikromata. Porast ekstinkcije funkcija je porasta koncentracije zelenog reakcionog produkta, a s time i brzine reakcije. Kako se apsorpcija otopine bikromata i zelenog reakcionog produkta protežu na različita spektralna područja, bilo je moguće provoditi određivanje ekstinkcije za vrijeme fotokemijske reakcije, pri čemu je svijetlo projekcione žarulje, koje je prošlo kroz otopinu, istovremeno služilo za fotoelektrično mjerenje ekstinkcije. U tu svrhu bilo je potrebno provoditi određivanje ekstinkcije uz upotrebu narančastog filtra. Detaljan opis aparature prikazan je u ranijem radu u J. Chem. Soc., citirano pod 1).

Brzina fotooksidacije etilenglikola

Etilenglikol podliježe fotooksidaciji s kalijevim bikromatom isto tako dobro kao i glicerol. Osvijetljena otopina je nakon reakcije bistra i zelena, analožno osvjetljenim glicerolskim otopinama. Na sl. 1. prikazan je niz mjerenja brzine reakcije s eti-

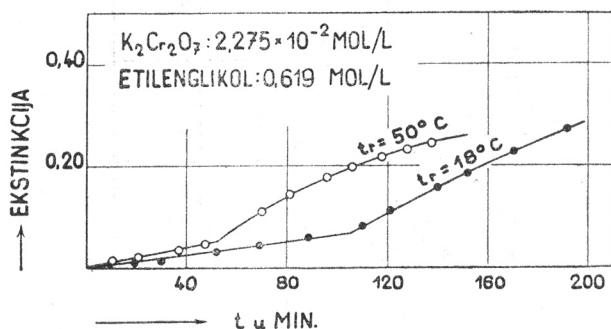


Sl. 1.



Sl. 2.

lenglikolom i jedno mjerenje s glicerolom. Etilenglikol je bio u koncentraciji od 10,4 mola/l, a kalijev bikromat $2,15 \cdot 10^{-2}$ mola/l. Mjerenja s etilenglikolom izvršena su kod temperature t_r od 15, 26, 35 i 47°C (krivulje 2, 3, 4 i 5). Isto je tako izvršeno i jedno mjerenje s glicerolom kod 26°C (krivulja 1), a pod istim koncentracionim uslovima kao i s etilenglikolom, tako da se je brzina reakcija kod oba alkohola mogla uspoređivati. Također je, uz spomenute koncentracione uslove, izmjerena i brzina termičke oksidacije etilenglikola s kalijevim bikromatom (krivulja 6), no brzina te reakcije tako je malena, da praktički ne dolazi u obzir*).



Sl. 3.

Krivulja 1. na dijagramu daje nam sliku o brzini oksidacije glicerola, koja se reakcija odvija pod istim koncentracionim uslovima kao i kod etilenglikola. Mjerenje je izvršeno kod 26°C. Usporedimo li početnu brzinu ili ekstinkcije ove reakcije s početnim brzinama ili ekstinkcijama kod oksidacije etilenglikola pri 26°C, vidimo, da je brzina reakcije kod fotooksidacije glicerola oko 2,3 puta veća od brzine fotooksidacije etilenglikola. Budući da se oksidacija kod glicerola odvija do dialdehida³⁾, vrlo je vjerovatno, da kod etilenglikola ide oksidacija samo do monoaldehida, pa je to razlog, da je brzina fotooksidacije etilenglikola približno za polovicu manja od brzine fotooksidacije glicerola.

*) Brzina termičke reakcije mjerena je također fotoelektričnom metodom. U svrhu očitavanja ekstinkcije zapaljena je na časak jaka projekciona žarulja. Pred kivetu s otopinom stavljen je stakleni narančasti filter, tako da na otopinu nije padalo fotoaktivno svjetlo, već je kroz otopinu prošlo kemijski inaktivno narančasto svjetlo. Mjerenja ekstinkcije vršena su u tom narančastom spektralnom području. Slijepim pokusima ustanovljeno je, da svjetlo, koje spomenuti narančasti filter propušta, nije fotoaktivno.

Početna brzina v fotooksidacije etilenglikola je kod velikog suviška etilenglikola (etilenglikol = $10,4 \text{ mol/l}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} = c$) proporcionalna svjetlosnoj energiji, koju je bikromat apsorbirao, tako da vrijedi jednadžba za brzinu reakcije:

$$v = k \cdot I_0 (1 - e^{-\epsilon c p}) \quad (1)$$

U jednadžbi (1) apsorpcija je računana po Beer-Lambert-ovom zakonu.

Da odredimo konstantu brzine reakcije k , potrebno je dakle početne brzine procesa v dijeliti s apsorpcijom svijetla, t. j. s izrazom $I_0 (1 - e^{-\epsilon c p})$. Prema literaturi³⁾ iznosi srednja, »prirodna«, konstanta apsorpcije svijetla za $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i bijelo svijetlo kod sobnih temperatura 98,2. Kod spomenute koncentracije $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ od $c = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ mola/l}$ i debljine sloja otopine $p = 1 \text{ cm}$, iznosi apsorpcija A , izražena u postocima, s obzirom na $I_0 = 100,87,9\%$. Konstanta brzine reakcije k izračunana je pomoću ekstinkcija 20-te minute, koje su uzete kao početne brzine v . Vrijednosti za v i k unijete su u tabelu 1.

Tabela 1

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$E \text{ 20-te min.} = v$	$k \cdot 10^3$	$\log k$
15	3,47	0,150	1,705	— 2,7683
26	3,34	0,130	1,480	— 2,8297
35	3,25	0,122	1,387	— 2,8579
47	3,12	0,105	1,195	— 2,9226

Iz tabele 1. vidi se, da se konstanta brzine reakcije k smanjuje povišenjem temperature. Ovisnost logaritma konstante brzine reakcije od recipročne apsolutne temperature je linearna, kako to pokazuje sl. 2. Na prvi pogled začuđuje, da se Arrhenius-ova jednadžba

$$\log k = - \frac{A M}{R T} \log (z p), \quad (2)$$

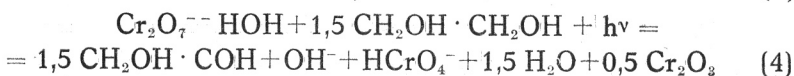
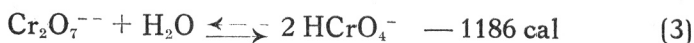
koja zahtijeva linearnu ovisnost logaritma konstante brzine reakcije od recipročne apsolutne temperature, dade primijeniti i u ovom slučaju, kada je svoj smisao izgubila, jer ta jednadžba po-

³⁾ E. J. Bowen, J. Chem. Soc. 1929, 1648.

⁴⁾ K. Weber and S. Ašperger, J. Chem. Soc., 1948, 2119.

kazuje zakonitost porasta konstante brzine reakcije uslijed porasta temperature, dok se u našem slučaju radi upravo o protivnom, t. j. o smanjivanju konstante brzine reakcije uslijed povišenja temperature. S povišenjem temperature raste naime broj sudara, pa se prema tome konstanta brzine reakcije ne može smanjivati. Smanjenje konstante brzine reakcije zbog povišenja temperature može biti prema tome samo prividno i može nastati samo kao posljedica složenog kemijskog procesa.

U ranijim našim radovima na fotooksidaciji glicerola (loc. cit.) utvrđeno je, da je hidroliza bikromatnog jona ravnotežni proces, koji prethodi fotooksidaciji, dok primarni fotokemijski akt predstavlja skok elektrona unutar hidratiziranih bikromatnih jona, pri čemu se oslobađaju OH^- , HCrO_4^- i CrO_3 , od kojih CrO_3 vrši oksidaciju ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + \text{HOH} + h\nu \rightarrow \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- + \text{CrO}_3$). Pretpostavimo li analogni reakcioni mehanizam i kod fotooksidacije etilenglikola, to — za slučaj, da oksidacija etilenglikola ide samo do monoaldehida, čemu u prilog govori omjer veličine brzine fotooksidacije etilenglikola i glicerola — dobivamo slijedeću bruto-reakcionu shemu:



Budući da je reakcija (4) fotoreakcija, to se njena brzina može izraziti jednadžbom

$$+ \frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_3]}{dt} = k' C I_0 \left(1 - e^{-i[\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}]} \right), \quad (5)$$

u kojoj je C koncentracija etilenglikola. Debljina sloja p je jedinična.

Brzinu sumarnog procesa, koji se odvija putem reakcija (3) i (4), dobit ćemo, ako koncentraciju $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ iz jednadžbe (3) izračunamo i uvrstimo u jednadžbu (5). Prema zakonu o djelovanju masa vrijedi izraz $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}] = K [\text{HCrO}_4^-]^2$, tako da se brzina sumarnog procesa može prikazati jednadžbom

$$+ \frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_3]}{dt} = k' C I_0 \left(1 - e^{-iK[\text{HCrO}_4^-]^2} \right). \quad (6)$$

Razvijemo li eksponencijalnu funkciju u beskonačni niz, i zadovoljimo li se sa prva dva člana toga niza, dobivamo slijedeći izraz:

$$+ \frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_3]}{dt} = k' I_0 i K C [\text{HCrO}_4^-]^2. \quad (7)$$

Budući da je konstanta apsorpcije svijetla i konstantna za uži temperaturni interval⁵⁾, to se konstantni faktori mogu stegnuti u novu konstantu k'' , tako da dobivamo jednadžbu:

$$+ \frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_3]}{dt} = \underbrace{k'' K C}_{k} [\text{HCrO}_4^-]^2. \quad (8)$$

Vidimo, da je konstanta brzine reakcije sumarnog procesa k izražena kao umnožak dviju konstanta $k''K$, od kojih samo konstanta ravnoteže K ovisi o temperaturi; konstanta brzine foto-reakcije k' ne može u znatnijoj mjeri ovisiti o temperaturi, jer je kod fotoreakcija energija aktiviranja pokrivena gotovo sasvim apsorbiranom svjetlosnom energijom. Budući da se, dakle, k' ne mijenja s temperaturom, nije ni k'' funkcija temperature. No kako pak konstanta ravnoteže hidrolize $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ jona K opada s povišenjem temperature, zbog negativnog toplinskog učinka hidrolize $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ jona, to je očito da povišenjem temperature mora uslijediti smanjenje brzine fotooksidacije etilenglikola.

Promjena konstante ravnoteže s temperaturom odvija se prema van't Hoff-ovoj izohori, koja zahtijeva linearnu ovisnost logaritma konstante ravnoteže od recipročne apsolutne temperature. Pravac, dobiven na diagramu 2., nije prema tome grafički prikaz Arrhenius-ove jednadžbe, već van't Hoff-ove izohore. Konstanta brzine promatranog procesa $k = k''K$ prema tome je samo u toliko funkcija temperature u koliko se konstanta ravnoteže K mijenja s temperaturom.

Temperaturni kvocijent računat je za sva tri temperaturna intervala (26-15, 35-26 i 47-35 °C). Njegova se vrijednost kreće između 0,88 do 0,90. S povišenjem temperature temperaturni kvocijent polako raste i približava se vrijednosti 1.

Temperaturni kvocijent kod malih koncentracija etilenglikola

U ovim pokusima bio je etilenglikol u koncentraciji od 0,619 mola/l, a koncentracija kalijeva bikromata iznosila je $2,275 \cdot 10^{-2}$ mola/l. Rezultati mjerenja kod dviju temperatura $t_1 = 18^\circ\text{C}$ i $t_2 = 50^\circ\text{C}$ prikazani su na sl. 3. Vidimo, da kod malih koncentracija etilenglikola povišenje temperature djeluje opet povoljno na brzinu reakcije. Temperaturni kvocijent Q_{10} izračunan je pomoću ekstinkcije 50-te minute, a iznosi 1,11 za temperaturni interval od 18 do 50 °C.

⁵⁾ Abegg's Handbuch d. Anorg. Chem. IV. 1. S. 303, Leipzig 1921.; K. Weber and S. Ašperger, J. Chem. Soc., 1948, 2119.

Iz toka krivulja vidi se, da u određeno reakciono vrijeme dolazi do preloma (skoka) krivulja, jer počinje ispadati talog kromovog hidroksida. Kod nižih temperatura uslijedi ta pojava kasnije, kod viših prije.

Uzrok, zbog kojeg temperaturni kvocijent Q_{10} raste do iznad 1, jest relativan porast koncentracije kalijeva bikromata, prema koncentraciji etilenglikola koja je smanjena. Pod ovakovim koncentracionim uslovima brzina reakcije ne će više u znatnijoj mjeri ovisiti o promjeni koncentracije kalijeva bikromata, odnosno $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ jona. Povišenje temperature, koje uzrokuje povećanje koncentracije $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, ne će stoga više u znatnijoj mjeri utjecati na brzinu procesa. Nasuprot tome, i neznatno povećanje konstante brzine fotoprocasa k' s povišenjem temperature moći će sada doći do izražaja, a temperaturni kvocijent reakcije bit će nešto veći od 1, već prema energiji aktiviranja fotoprocasa (4).

Za slučaj velikih koncentracija bikromata prelazi naime jednadžba (6) u izraz

$$+ \frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_3]}{dt} = k'CI_0, \quad (9)$$

iz čega se vidi, da brzina procesa može u ovom slučaju biti samo u toliko ovisna od temperature, u koliko je konstanta brzine fotoprocasa k' funkcija temperature. No budući da k' neznatno raste s povišenjem temperature, to reakcija mora imati temperaturni kvocijent svega nešto veći od 1, kako je to i normalno za fotoprocese.

Ovi pokusi pokazuju, da se *negativni temperaturni koeficijent može ustanoviti samo pod naročitim koncentracionim uslovima reakcionih komponenata*, što je i zacijelo jedan od razloga, da on do danas nije bio utvrđen na ovoj reakciji.

Utjecaj temperature na brzinu fotooksidacije ostalih viševalentnih alkohola (adonitola, manitola i sorbitola) ispitan je također u okviru ove radnje. Zbog veoma male topivosti ovih alkohola u vodi ne mogu se međutim postići potrebni povoljni koncentracioni uslovi, pa se pojava negativnog temperaturnog koeficijenta ne može zapaziti. Tako je, na pr., temperaturni kvocijent Q_{10} kod adonitola 1,11, kod manitola 1,26, a sorbitola 1,03 (alkoholi: 0,619 mola/l, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: $2,275 \cdot 10^{-2}$ mola/l).

Mjerenja sa spomenutim viševalentnim alkoholima ujedno pokazuju, da uz iste koncentracione uslove brzina procesa raste s brojem hidroksilnih grupa dotičnog alkohola. Najmanju brzinu

procesa pokazuje etilenglikol, nešto je veća brzina kod glicerola i adonitola, a najveća kod sorbitola i manitola.

SVEUČILISTE U ZAGREBU
ZAGREB

Primitljeno 1. kolovoza 1949.

ABSTRACT

The Influence of Temperature on the Photooxidation of Ethylene Glycol with Bichromate

by

Smiljko Ašperger

As a continuation of earlier research work on the photochemical oxidation of glycerol with bichromate, the present paper deals with the influence of the temperature on the photooxidation of ethylene glycol, adonitol, mannitol and sorbitol. The influence was determined by measuring the extinction of the green reaction product (compounds of tervalent chromium) by means of a photoelectric method.

It was possible to establish experimentally, that the velocity of the photooxidation of ethylene glycol with bichromate, under certain experimental conditions (high concentration of ethylene glycol), diminishes with increasing temperature. Such chemical reactions with a negative temperature coefficient ($T. k. = \frac{\partial k}{\partial T} < 0$), *resp.* with a temperature quotient

smaller than unity ($Q_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T} < 1$) occur very seldom. The value for the temperature quotient for this reaction is between 0,88 and 0,90 for the temperature interval of 26—35° C (ethylene glycol 10,4 mol/litre, $K_2Cr_2O_7$ $2,15 \cdot 10^{-2}$ mol/litre). With increased temperature the temperature quotient slowly rises and approaches unity.

The existence of a negative temperature coefficient is explained with the help of a complex chemical process. A hydrolysis of the bichromate ion precedes the process of oxidation. Because the thermic effect of the hydrolysis of the bichromate ion is negative ($Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2 HCrO_4^- - 1186$ cal), its concentration diminishes with the increase of temperature, and as the ion is the photoactive component, a diminished velocity of the process in question ensues.

When the concentrations of the ethylene glycol are small (ethylene glycol 0,619 mol/litre, $K_2Cr_2O_7$ $2,275 \cdot 10^{-2}$ mol/litre), the temperature coefficient is again greater than unity and amounts to 1,11 for the temperature interval 18—50°C. Under the same conditions of concentration the value of Q_{10} for adonitol is 1,11, for mannitol 1,26 and for sorbitol 1,03. This fact has also been explained.

In the case of equal conditions of concentration, the velocity of the process increases with the number of hydroxyl groups in the respective alcohol. Ethylene glycol shows the smallest value, the value is somewhat higher for glycerol and adonitol, while it is greatest for sorbitol and mannitol.

[Received, August 1, 1949]

THE UNIVERSITY
ZAGREB, CROATIA