

Oszillographisches Studium der Kinetik der Oxydation von Cyclohexanol und Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid

L. TREINDL, E. PALACKOVÁ

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der Komenský-Universität, Bratislava

Es wurde die Kinetik der Oxydation von Cyclohexanol und Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid oszillographisch verfolgt. Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten, die Aktivierungsenergien und Aktivierungsentropien beider Reaktionen bestimmt. Das beschriebene Verfahren des kinetischen Studiums wird zur Verfolgung der Redox-Reaktionen von solchen Stoffen vorgeschlagen, die polarographisch inaktiv sind und kapazitive oszillographische Einschnitte bieten.

In der letzten Zeit wurde immer wieder darauf hingewiesen, daß die oszillographische Polarographie eine geeignete Methode für die kontinuierliche Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Vorgänge ist, wenn diese durch die Änderung der oszillographischen Eigenschaften der Reaktanten begleitet sind. Während bisher oszillographisch fast nur hydrolytische Vorgänge untersucht wurden [1—3], soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß diese Methode auch zum Studium von Reduktions- und Oxydationsreaktionen mit Erfolg herangezogen werden kann. Es handelt sich um die Aufklärung der Kinetik der Oxydation von Cyclohexanol und Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid, die in der Literatur bis jetzt nicht beschrieben ist.

Experimenteller Teil

Alle oszillographischen Messungen wurden mit Polaroskop Křížík P 576 durchgeführt. Die verwendete Kapillare hatte folgende Eigenschaften: bei 50 cm Quecksilberniveau eine Tropfzeit von 3 s und eine Quecksilberausflußgeschwindigkeit von 2,7 mg/s. Als unpolarisierbare Elektrode diente eine Graphitelektrode mit 4 cm² Oberfläche. Das Entlüften der Probelösungen erfolgte mit Stickstoff. Für die kinetischen Messungen war außerdem ein Ultrathermostat nach Höppler nötig. Alle Lösungen wurden mit redestilliertem Wasser hergestellt. Die benutzten Chemikalien waren der Reinheit „pro analysi“.

Ergebnisse und Diskussion

Cyclohexanol äußert sich auf den $dE/dt = f(E)$ Kurven in neutralen Lösungen, so z. B. in 0,2 M-KCl, durch einen gut ausgebildeten kathodischen kapazitiven Einschnitt (bei Q 0,54) und einen flachen anodischen Einschnitt (Abb. 1). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoffperoxid und Cyclohexanol können beide Verbindungen nebeneinander bestimmt werden (Abb. 2). Die

Kinetik der Oxydation des Cyclohexanols durch Wasserstoffperoxid konnte anhand der zeitlichen Änderung der Einschnitttiefe von Cyclohexanol untersucht werden. Es gelang allerdings diese Reaktion nur bei gleicher Cyclohexanol und Wasserstoffperoxidkonzentration zu verfolgen. Ist Wasserstoffperoxid im großen Überschuß in der Lösung vorhanden, dann verschiebt sich die Kurve zu den negativen Potentialen infolge des großen Stromverbrauchs, der

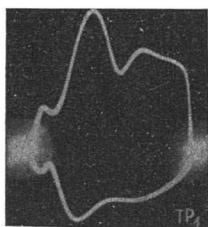


Abb. 1. $dE/dt = f(E)$ Kurve von Cyclohexanol.
0,2 M-KCl; $4 \cdot 10^{-3}$ M- $C_6H_{11}OH$.

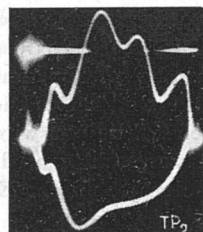


Abb. 2. Die Einschnitte von Cyclohexanol und Wasserstoffperoxid an der $dE/dt = f(E)$ Kurve.
0,2 M-KCl; $4 \cdot 10^{-3}$ M- $C_6H_{11}OH$;
 $4 \cdot 10^{-3}$ M- H_2O_2 .

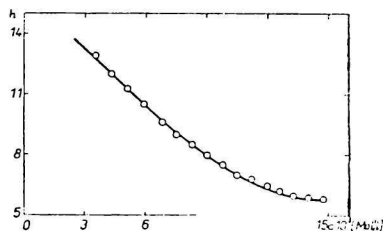


Abb. 3. Die Eichkurve des Cyclohexanols.

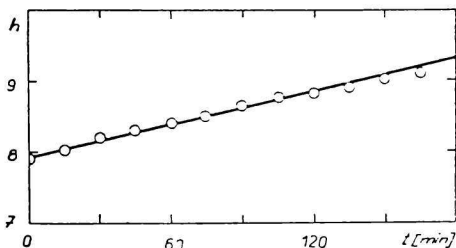


Abb. 4. Die Zeitabhängigkeit der Einschnitttiefe von Cyclohexanol.
0,2 M-KCl; $8 \cdot 10^{-3}$ M- $C_6H_{11}OH$;
 $8 \cdot 10^{-3}$ M- H_2O_2 ; $t = 30^\circ C$.

zur Polarisation der Quecksilberelektrode benötigt wird. Unter diesen Bedingungen, daß Wasserstoffperoxid und Cyclohexanol zu gleichen Konzentrationen in der Lösung vorliegen, gilt folgende kinetische Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

In dieser Gleichung bedeuten a die Anfangskonzentration und $a - x$ die Konzentration eines der Reaktanten zur Zeit t . In der vorliegenden Arbeit wurde in bestimmten Zeitabständen die Cyclohexanolkonzentration anhand einer Eichkurve bestimmt (Abb. 3, 4). Aus der Abhängigkeit $x/a(a - x)$ von

der Zeit konnte dann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der untersuchten Reaktion errechnet werden (Abb. 5). Die Geschwindigkeitskonstante bei 30 °C beträgt $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die Genauigkeit der oszillopolarographischen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten betrug $\pm 9 \%$. Die oszillopolarographisch ermittelten Werte erfüllen sehr gut die lineare Abhängigkeit der kinetischen Gleichung bei mehreren Temperaturen (Abb. 6). Bei der Messung

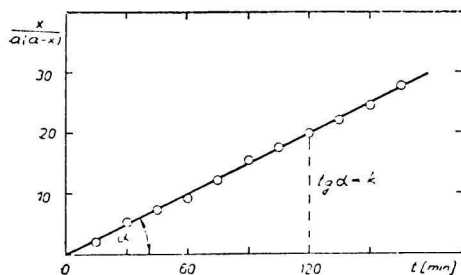
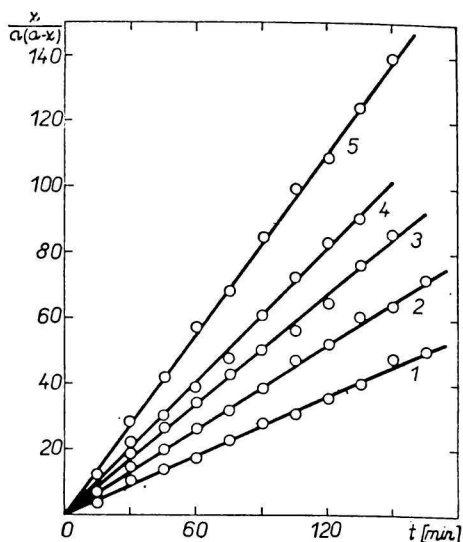


Abb. 5. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxydation von Cyclohexanol mit Wasserstoffperoxid.

Abb. 6. Das Verhältnis $x/a(a-x)$ in Abhängigkeit von der Zeit bei der Temperatur: 1. 20; 2. 25; 3. 30; 4. 35; 5. 40 °C.



der Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion ging man immer von einer neukonstruierten Eichkurve aus. Die Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante vom reziproken Wert der Temperatur ist linear (Abb. 7). Auf Grund dieser Abhängigkeit wurde die Aktivierungsenergie $\Delta H^\ddagger = 8,2 \text{ kcal/Mol}$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -42,6 \text{ cal/deg} \cdot \text{Mol}$ bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante wächst mit steigender Ionenstärke des Elektrolyten. Die Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante von der Wurzel der Ionenstärke ist linear. Die Neigung der Geraden ist 0,4. Die oszillopolarographisch ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstante stimmen mit den polarographisch ermittelten Werten überein, die unter gleichen Umständen auf Grund der Messung der Wasserstoffperoxidstufenhöhe bestimmt wurden. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Oxydation von Cyclohexanol mit Wasserstoffperoxid kann als eine Bruttogeschwindigkeitskonstante betrachtet werden, die der Oxydation des Cyclohexanols und auch der Oxydation des Cyclohexanons, als Zwischenproduktes der Reaktion, entspricht.

Es wurde weiterhin gezeigt, daß auch die Kinetik der Oxydation von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid oszillopolarographisch verfolgt werden

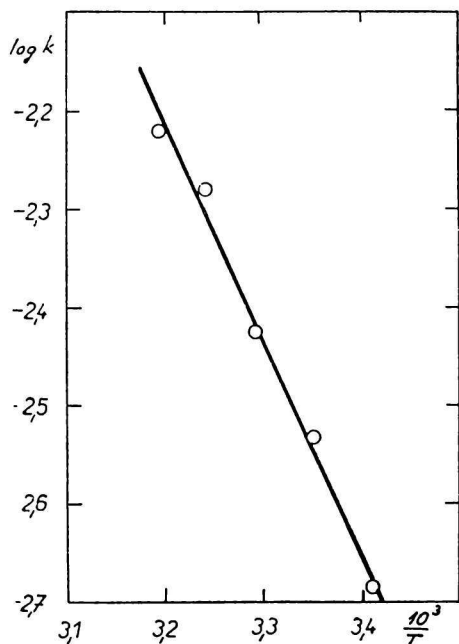


Abb. 7. Die Bestimmung der kinetisch-thermodynamischen Größen der Oxydation von Cyclohexanol mit Wasserstoffperoxid.

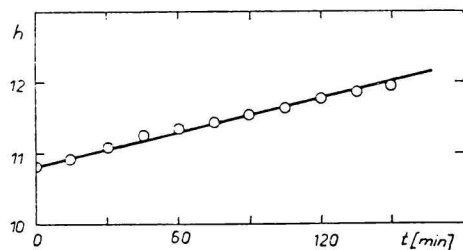


Abb. 8. Die Zeitabhängigkeit der Einschnitttiefe von Cyclohexanon.
 0,2 M-KCl; $8 \cdot 10^{-3}$ M- $C_6H_{10}O$;
 $8 \cdot 10^{-3}$ M- H_2O_2 ; $t = 30^\circ C$.

kann. Diese Verbindung äußert sich wie Cyclohexanol beim gleichen Potential auf der $dE/dt = f(E)$ Kurve durch einen gut meßbaren kathodischen Einschnitt. So lassen sich unter den gleichen Bedingungen die Einschnitte von Cyclohexanon und Wasserstoffperoxid und ihre Zeitabhängigkeit verfolgen. Der Einschnitt von Cyclohexanon verkleinert sich während der Reaktion wie aus Abb. 8 hervorgeht. Mit Hilfe einer Eichkurve konnten so die benötigten Größen für die kinetische Gleichung ermittelt werden. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde aus der Abhängigkeit $kt = x/a(a - x)$

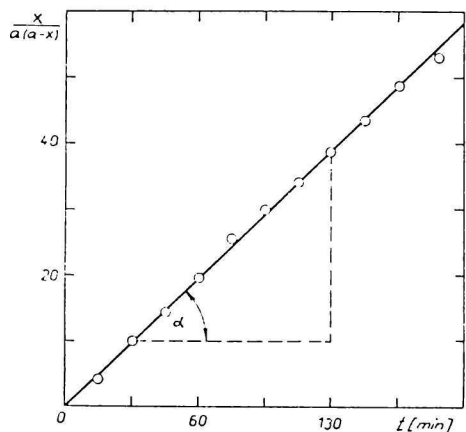


Abb. 9. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxydation von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid.

bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei 30°C (Abb. 9). Aus der Temperaturabhängigkeit wurden auch bei dieser Reaktion die thermodynamisch-kinetischen Größen bestimmt (Abb. 10, 11). Die untersuchte Reaktion hat eine Aktivierungsenergie $\Delta H^\ddagger = 9,8 \text{ kcal/Mol}$

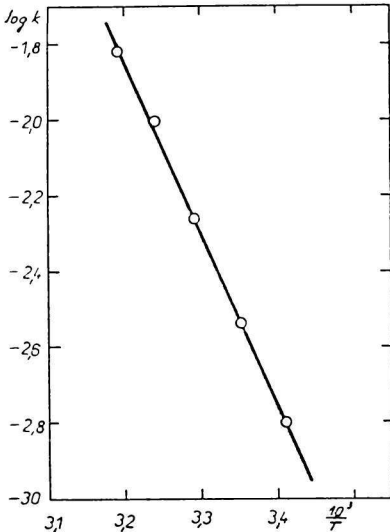


Abb. 10. Die Abhängigkeit $\log k = f(1/T)$.

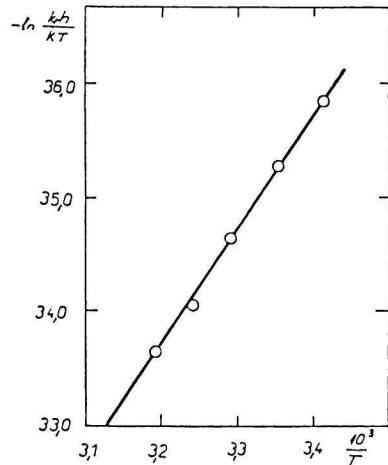


Abb. 11. Die Bestimmung der kinetisch-thermodynamischen Größen der Oxydation von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid.

k_r = Geschwindigkeitskonstante;
 k = Boltzmannkonstante.

und eine Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -37,8 \text{ cal/deg. Mol}$. Im Falle der Oxydation von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid handelt es sich wahrscheinlich um die Oxydation der Enolform des Cyclohexanons mit Wasserstoffperoxid. Das Endprodukt der Oxydation — Adipinsäure — gibt in diesem Medium keinen oszillopolarographischen Einschnitt. Die oszillopolarographisch ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Oxydation von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid stimmen wieder mit den polarographisch ermittelten Werten überein, die auf Grund der Messung der Wasserstoffperoxidstufenhöhe in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt wurden.

Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung der kinetischen Größen der Oxydation von Cyclohexanol und Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid weist auf eine versprechende Möglichkeit hin, oszillopolarographisch Redox-Reaktionen auch von solchen Reaktionen zu verfolgen, die kapazitive Einschnitte geben.

OSCILOPOLAROGRAFICKÉ ŠTÚDIUM KINETIKY OXYDÁCIE CYKLOHEXANOLU A CYKLOHEXANÓNU PEROXIDOM VODÍKA

E. Treindl, E. Palacková

Katedra anorganickej a fyzikálnej chemie, Prírodovedecká fakulta Univerzity
Komenského, Bratislava

Oscilopolarograficky sa sledovala kinetika oxydácie cyklohexanolu a cyklohexanónu peroxidom vodíka. Určili sa rýchlostné konštanty, aktivačné energie a aktivačné entropie obidvoch reakcií. Opísaný postup kinetického štúdia sa navrhuje na sledovanie redoxných reakcií najmä takých látok, ktoré nie sú polarograficky aktívne a poskytujú kapacitné oscilopolarografické zárezy.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Л. Трейндыль, Е. Палацкова

Кафедра неорганической и физической химии, Естественный факультет
Университета имени Коменского, Bratislava

Осциллополярографически исследовалась кинетика окисления циклогексанола и циклогексанона перекисью водорода. Были определены константы скорости, энергии и энтропии активации обеих реакций. Описанный ход кинетического изучения предлагается для исследования редокс реакций в особенности тех веществ, которые полярографически не активны, но дают емкостные осциллополярографические зубцы.

Preložil I. Smolef

LITERATUR

1. Dušínský G., *Chem. zvesti* **14**, 764 (1960).
2. Čerňák J., Blažej A., *Chem. zvesti* **16**, 276 (1962).
3. Dušínský G., Súkromné oznámenie.

Eingegangen am 17. September 1963

Diskussionsbeiträge

G. Dušínský bemerkt, daß es leider nicht möglich ist bei diesem Vorgang weder kinetisch noch chemisch zu unterscheiden, ob bei der Oxydation des Cyclohexanols Cyclohexanon entsteht oder nicht; deswegen wäre es vorteilhaft die ganze Reaktion so zu regulieren, damit das Cyclohexanon irgendwie nachgewiesen werden kann. Vielleicht wäre es möglich das entstandene Cyclohexanon mit einem Karbonylreagenz nachzuweisen oder wenigstens zu blockieren, damit es bei der Oxydation des Cyclohexanols nicht stört. Sonst müßte der ganze Vorgang als eine Bruttoreaktion betrachtet werden.

L. Treindl antwortet, daß die festgestellten Reaktionsgeschwindigkeiten als Bruttoreaktionsgeschwindigkeit betrachtet werden müssen.

M. Schulz ergäntzt, daß das gebildete Cyclohexanon mit dem Hydroperoxid sehr stabile Peroxide bilden kann.