

## Kinetika oxidace ethanolu a methanolu peroxodvojsíranem draselným za přítomnosti stříbrných iontů

B. STEHLÍK, F. FIALA

*Katedra teoretické a fyzikální chemie University J. E. Purkyně,  
Brno*

Rychlost oxidace ethanolu peroxodvojsíranem draselným za přítomnosti stříbrných iontů při 25 °C se řídí vztahem

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = (78 \pm 1) [S_2O_8^{2-}] [Ag^+] \text{ M min}^{-1}$$

a oxidace methanolu vztahem

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = (2,9 \pm 0,1) [S_2O_8^{2-}] ([Ag^+]/[CH_3OH])^{1/2} \text{ M min}^{-1}$$

Aktivační energie reakcí je  $8 \pm 1$  a  $7,5 \pm 1$  kcal mol<sup>-1</sup>. O mechanismu reakcí se diskutuje.

D. A. House [1] ukazuje v přehledu, že všechny oxidace peroxodvojsíranem draselným za přítomnosti stříbrných iontů probíhají rychlostí, která je prvního řádu vzhledem k peroxodvojsíranu, úměrná koncentraci katalysujících stříbrných iontů a nezávislá na koncentraci přebytečné oxidované látky. Reakční rychlost se tedy řídí vztahem

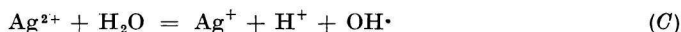
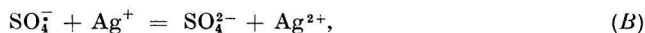
$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k[S_2O_8^{2-}] [Ag^+]. \quad (I)$$

Při oxidaci kationtů má rychlostní konstanta  $k$  při 25 °C hodnotu vždy asi 0,3 l mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, kdežto při oxidaci aniontů a molekul hodnoty vyšší a při tom závislé na jakosti oxidované látky.

V prvním případě jde o následné reakce, jejichž rychlost je určena rychlostí pomalé reakce:



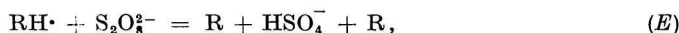
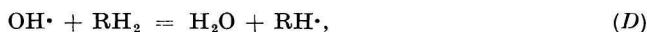
po níž pak následují rychlé reakce:



a oxidace kationtů, kterou lze schematicky naznačit rovnicí



V druhém případě jde o řetězové reakce, které se iniciují reakcí (A). Propagací řetězu tvoří pak sled reakcí (B), (C) a postupná oxidace látky, kterou lze schematicky naznačit rovnicemi



kde  $\text{RH}_2$  je látka,  $\text{RH}\cdot$  její radikál a  $\text{R}$  oxidační produkt. Dochází-li k terminaci řetězu reakcí



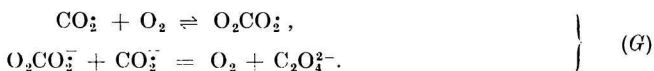
pak reakční rychlost, pokládáme-li ji za prakticky rovnou rychlosti propagace, se řídí vztahem (I), kde

$$k = (2k_A k_B k_E) k_F^{1/2} \quad (2)$$

Odchylný typ reakční rychlosti našli teprve A. J. Kalb a T. L. Allen [2] při revizi kinetiky oxidace kyseliny šťavelové. Vztah

$$-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/dt = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{3/2}[\text{Ag}^+]^{1/2}[\text{O}_2]^{-1}$$

vysvětlují odlišnou terminací, a to reakcemi



Také nekatalysované oxidace peroxodvojsíranem probíhají řetězovou reakcí. Iniciují se disociací



Propagaci řetězu pak tvoří reakce

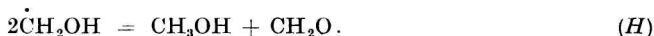


s reakcemi (D) a (E). Dochází-li k terminaci (F), je celková reakční rychlost prvního řádu vzhledem k peroxodvojsíranu a nezávislá na koncentraci přebytečné oxidované látky.

Jednou z mála výjimek je oxidace methanolu, pro niž našli P. D. Bartlett a J. D. Cotman [3] vztah

$$-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/dt = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{3/2}[\text{CH}_3\text{OH}]^{1/2} \quad (3)$$

který vysvětlují odlišnou terminací



Cílem této práce je zjistit, zda k této odlišné terminaci dochází i za přítomnosti stříbrných iontů a pro srovnání sledovat i katalysovanou oxidaci ethanolu.

### Experimentální část

K sledování průběhu reakce byla zvolena konduktometrická metoda, jejíž vhodnost, tj. lineární závislost vodivosti reakční směsi na stupni přeměny peroxodvojsíranu, ověřili S. P. Srivastava a S. Ghosh [4].

Chemikálie měly čistotu p. a. Jejich roztoky byly po vytemperování smíchány a odpor reagující směsi byl měřen Conductoscopem LP III, n. p., Labora s použitím platinových elektrod.

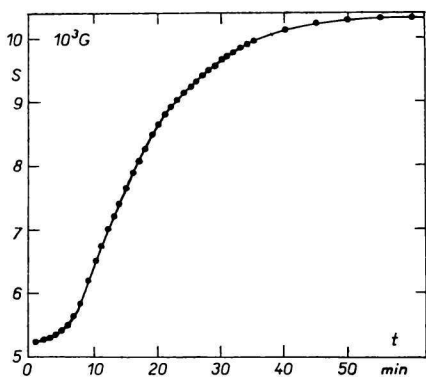
Vodivost roztoku  $G$  byla zaznamenávána v minutových intervalech a naměřené hodnoty byly zpracovány graficky (příklad na obr. 1). Po odhlédnutí od indukční periody měla závislost časové změny vodivosti  $\Delta G/\Delta t$  na hodnotách  $G$  lineární průběh (obr. 2). Extrapolací pro nulovou rychlost se určila hodnota mezní vodivosti  $G_\infty$ . Z tohoto grafu se dala orientačně určit rychlostní konstanta

$$k' = \frac{\Delta G/\Delta t}{G_\infty - G}, \quad (4)$$

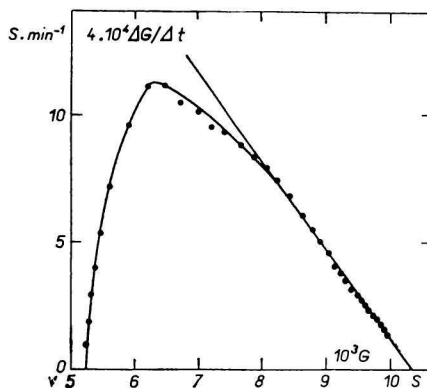
která je číselně totožná s rychlostní konstantou ve vztahu

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k'[S_2O_8^{2-}]. \quad (5)$$

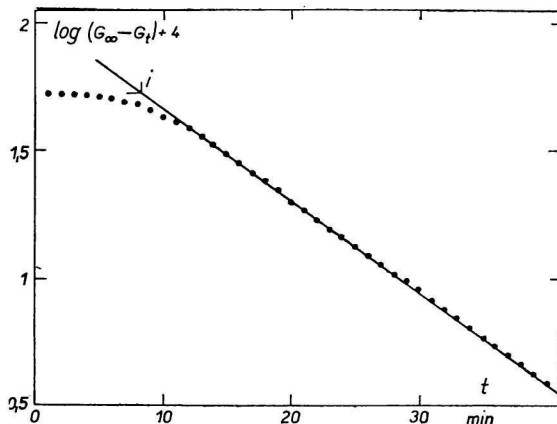
Přesnější hodnoty  $k'$  byly pak určovány ze směrnice lineární závislosti  $\log(G_\infty - G)$  na čase  $t$  (obr. 3).



Obr. 1. Závislost vodivosti roztoku  $G$  na čase  $t$  při 25 °C pro složení roztoku:  
 $[AgNO_3] = 4,55 \cdot 10^{-3}$  M;  
 $[CH_3OH] = 4,48 \cdot 10^{-3}$  M;  
 počáteční  $[K_2S_2O_8] \doteq 9,09 \cdot 10^{-3}$  M.



Obr. 2. Závislost čtyřminutové změny vodivosti  $4 \Delta G/\Delta t$  na vodivosti roztoku  $G$  a extrapolací přímka pro určení mezní vodivosti  $G_\infty$ . Tytéž podmínky jako na obr. 1.



Obr. 3. Závislost logaritmu rozdílu mezní vodivosti  $G_\infty$  a vodivosti  $G_t$  v čase  $t$  na čase  $t$  s naznačením extrapolace indukční periody (bodu na přímce pro počáteční vodivost  $G_0$ ). Tytéž podmínky jako na obr. 1.

## Výsledky

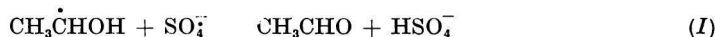
### 1. Vztahy pro reakční rychlost

Rychlost oxidace obou alkoholů po proběhnutí indukční periody je prvého řádu vzhledem k peroxodvojsíranu, jak to vyjadřuje (5).

U ethanolu (tab. 1) jsou hodnoty rychlostní konstanty  $k'$  úměrné koncentraci stříbrných iontů a nezávislé na koncentraci oxidované látky. Reakční rychlost se tedy řídí vztahem (1), kde

$$k = k'[\text{Ag}^+]^{-1}, \quad (6)$$

což ukazuje na obvyklou terminaci (F), tj. reakci



U methanolu (tab. 2) jsou však hodnoty rychlostní konstanty  $k'$  přímo úměrné odmocnině z koncentrace stříbrných iontů a nepřímo úměrné odmocnině z koncentrace methanolu. Pro reakční rychlost platí tedy vztah

$$-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/dt = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][[\text{Ag}^+]/[\text{CH}_3\text{OH}]]^{1/2}, \quad (7)$$

kde rychlostní konstantu  $k$  lze vypočítat podle vztahu

$$k = k'([\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{Ag}^+])^{1/2} \quad (8)$$

Zřejmě se zde neuplatňuje terminace (F) ani (H), nýbrž terminace jiného typu.

### 2. Reakční mechanismus

Tabulka 1  
Oxidace ethanolu

Počáteční  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,00909 \text{ M}$ ;  $\vartheta$  — teplota, Et — ethanol,  $k'$  — rychlostní konstanta podle (4),  $k$  — podle (6),  $i$  — indukční perioda

$\vartheta$	$10^5 [\text{Ag}^+]$	$10^2 [\text{Et}]$	$10^2 k'$	$k$	
°C	M	M	$\text{min}^{-1}$	$\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$	min
25	455	37,5	36	79	7
	455	75	37	82	8
	455	150	36	79	8
	227	150	17	75	15
	909	150	68	75	4
35	227	150	28	123	
	455	150	57	125	
	909	150	107	118	

Tabulka 2  
Oxidace methanolu

Počáteční  $[S_2O_8^{2-}] \doteq 0,00909$  M;  $\vartheta$  — teplota, Met — methanol,  $k'$  — rychlostní konstanta podle (4),  $k$  — podle (8),  $i$  — indukční perioda

$\vartheta$	$10^5 [Ag^+]$	$10^2 [Met]$	$10^2 k'$	$10 k$	
°C	M	M	min <sup>-1</sup>	min <sup>-1</sup>	min
25	455	112	18	28	7
	455	448	9	28	8
	455	224	12	27	9
	909	224	20	31	4
	1818	224	27	30	2
30	455	224	15	33	
	909	224	23	36	
	1818	224	32	35	
35	445	224	19	42	
	909	224	28	44	

Uvažujme obecně, že v řetězovém cyklu (B), (C), (D), (E) reaguje radikál x s látkou X a radikál y s látkou Y. Pseudostacionární stav vyjadřuje pak rovnost

$$k_x[x][X] = k_y[y][Y]. \quad (9)$$

Dochází-li k terminaci reakcí mezi x a y za katalytického účinku látky Z, jejíž mechanismus lze naznačit rovnicemi



pak platí pro rovnost mezi rychlostí iniciace (A) a terminace (J) vztah

$$2k_A[S_2O_8^{2-}][Ag^+] = k_J[x][y][Z]. \quad (10)$$

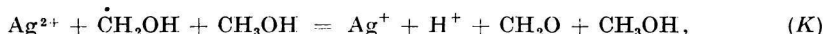
Je-li reakční rychlost prakticky rovna rychlosti propagace, můžeme ji vyjádřit rychlostí kterékoli reakce v cyklu. Zvolme výraz

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k_x[x][X]. \quad (11)$$

Když vyjádříme y z (9) a dosadíme do (10), pak vyjádřením x a dosazením do (11) dojdeme ke vztahu

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = (2k_A k_x k_y / k_J)^{1/2} ([S_2O_8^{2-}][Ag^+][X][Y]/[Z])^{1/2}. \quad (12)$$

Srovnání s experimentálním vztahem (7) ukazuje, že  $X = S_2O_8^{2-}$ ,  $Y$  je látka, jejíž koncentrace byla při všech pokusech prakticky stejná, tj. voda, a  $Z = CH_3OH$ . Pak  $k_x = k_E$  pro (E) a  $x = \dot{C}H_2OH$ ,  $k_y = k_C$  pro (C) a  $y = = Ag^{2+}$ . Konečně  $k_J = k_K$  pro reakci



kteřou si podle (J) lze představit jako reakci  $Ag^{2+}$  s komplexem



kde vazba mezi vodíkem a kyslíkem, v radikálu je oslabena vodíkovým můstkem. Rychlostní konstantu v (7) vyjadřuje pak vztah

$$k = (2k_A k_C k_E / k_K)^{1/2} \quad (13)$$

### 3. Délka řetězu

Pro délku řetězu při oxidaci ethanolu vyplývá ze srovnání rychlosti propagace podle (I) a iniciace podle (A) vztah

$$\varphi = k/2k_A,$$

a tedy hodnota asi  $78 \cdot 0,6 = 130$ .

Pro délku řetězu při oxidaci methanolu vyplývá ze srovnání reakčních rychlostí podle (7) a (A) vztah

$$\varphi = k(2k_A)^{-1}([Ag^+][CH_3OH])^{-1/2}$$

a tedy při podmínkách uvedených v tab. 2 hodnoty asi 35 až 70. Při úvahách zavedený předpoklad, že celková rychlost reakce je prakticky rovna rychlosti propagace, byl oprávněný, poněvadž vliv rychlosti terminace leží zřejmě v mezích experimentálních chyb.

### 4. Aktivační energie

Z teplotní závislosti rychlostních konstant (tab. 1 a 2) vyplývá pro aktivační energii při oxidaci ethanolu hodnota  $8 \pm 1$  kcal mol<sup>-1</sup> a při oxidaci methanolu  $7,5 \pm 1$  kcal mol<sup>-1</sup>.

U ethanolu lze aktivační energii podle (2) vyjádřit vztahem

$$E = \frac{1}{2}(E_A + E_B + E_E + E_F) \quad (14)$$

a u methanolu podle (13) vztahem

$$E = \frac{1}{2}(E_A + E_C + E_E + E_K).$$

Poněvadž za aktivační energii iniciace  $E_A$  lze pokládat aktivační energii při oxidaci kationtů, která podle [1] má hodnotu asi  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$ , je zřejmo, že ve (14) je součet hodnot  $E_B$  a  $E_F$  blízký hodnotě  $E_F$  a v (15) součet  $E_C$  a  $E_E$  blízký  $E_K$ . To souhlasí se zkušeností, že aktivační energie radikálových reakcí bývají velmi malé.

### 5. Indukční perioda

Délka indukční periody (tab. 1 a 2) je nepřímo úměrná koncentraci stříbrných iontů a nezávislá na koncentraci alkoholu. Pseudostacionárního stavu radikálů se zřejmě dosáhne tím dříve, čím rychlejší je iniciace katalysovaná stříbrnými ionty.

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОВОГО И МЕТИЛОВОГО СПИРТОВ НАДСЕРНОКИСЛЫМ КАЛИЕМ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ СЕРЕБРА

Б. Стеглик, Ф. Фиала

Кафедра теоретической и физической химии Университета ЯЭИ,  
Брно

Скорость окисления этилового спирта надсернокислым калием в присутствии ионов серебра при температуре  $25^\circ$  описывается уравнением

$$-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/dt = (78 \pm 1) [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{Ag}^+] \text{ м} \cdot \text{мин}^{-1}$$

а скорость окисления метилового спирта уравнением

$$-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/dt = (2,9 \pm 0,1) [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] ([\text{Ag}^+]/[\text{CH}_3\text{OH}])^{1/2} \text{ м}$$

Энергия активации реакций равна соответственно  $8 \pm 1$  и  $7,5 \pm 1 \text{ к}$

В ра-

боте обсуждается механизм реакций.

*Preložil B. Stehlík*

## KINETICS OF PEROXYDISULFATE OXIDATION OF ETHANOL AND METHANOL CATALYSED BY SILVER IONS

B. Stehlík, F. Fiala

Institute of Theoretical and Physical Chemistry, J. E. Purkyně University,  
Brno

The rate law at  $25^\circ \text{C}$  for the oxidation of methanol is

$$-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/dt = (78 \pm 1) [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{Ag}^+] \text{ м}$$

and for the oxidation of ethanol

$$-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/dt = (2,9 \pm 0,1) [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] ([\text{Ag}^+]/[\text{CH}_3\text{OH}])^{1/2} \text{ м}$$

with an activation energy of  $8 \pm 1$  or  $7,5 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$  respectively. A chain mechanism for the both rate laws is discussed.

*Preložil B. Stehlík*

## LITERATURA

1. House D. A., *Chem. Rev.* **62**, 185 (1962).
2. Kalb A. J., Allen T. L., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5107 (1964).
3. Bartlett P. D., Cotman J. D., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1419 (1949).
4. Srivastava S. P., Ghosh S., *Z. physik. Chem.* **211**, 148 (1959).

Do redakcie došlo 24. 5. 1965

*Adresa autorů:*

*Prof. dr. Blahoslav Stehlík, prom. chem. František Fiala, Katedra teoretické a fyzikální chemie University JEP, Brno, Kottlářská 2.*