
Miloš Pešić, Marko Drakulović

Oksidacija hidrohinona kalijum-hloratom kao nova kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma

U ovom radu ispitana je mogućnost primene vanadijumom katalizovane oksidacije hidrohinona kalijum-hloratom, kao nove kinetičke metode za kvantitativno određivanje mikrokoličina vanadijuma. Rezultati su pokazali da se na ovaj način vanadijum može kvantitativno odrediti sa relativnom greškom od 2–15%. Ispitivanje uticaja početnih koncentracija hidrohinona i kalijum-hlorata na brzinu stvaranja semihinona (proizvoda oksidacije hidrohinona), tj. na brzinu reakcije, pružio je detaljniji uvid u mehanizam celog procesa. Takođe je ispitan i kompetitivni uticaj drugih jona (gvožđe, hrom, kobalt, cerijum, srebro, živa, mangan i bakar) na reakcioni sistem. Utvrđeno je da se vanadijum na ovaj način ne može kvantitativno odrediti u prisustvu jona gvožđa, koje ili katališe proces oksidacije hidrohinona, ili onemogućava spektrofotometrijsko određivanje vanadijuma usled stvaranja mrko-obojenog koloidnog gvožđe(III)-hidroksida. Određivanje vanadijuma takođe nije moguće u prisustvu srebro(I)-jona, jer nastali beli talog srebro(I)-sulfata onemogućava neophodna spektrofotometrijska merenja. Ostali ispitivani joni nemaju uticaj na proces oksidacije (odnosno ne utiču na brzinu reakcije), pa se u njihovom prisustvu vanadijum može kvantifikovati ovom metodom.

Uvod

Karakteristična hemijska osobina fenola je njihova lako oksidacija pomoću raznih oksidacionih sredstava (Čeković 1982). Fenoli se oksiduju do karbonilnih derivata tj. benzohinona (Vollhardt 1996). Reakcija oksidacije je moguća čak i vazдушnim kiseonikom u prisustvu svetlosti. Ovaj proces odvija se slobodnoradikalnim mehanizmom, preko intermedijernog semihinona. Drugim rečima, kompletna oksidacija fenola do benzohinona obuhvata dva jednoelektronska prenosa sa molekuskog kiseonika na supstrat (fenolno jedinjenje). Iz tog razloga, u proces oksidacije fenola mogu biti uključeni metalni joni, koji su u stanju da prime jedan elektron, ukoliko elektrodni potencijali parova $M^{+n}/M^{+(n-1)}$ (M-metal) i fenol/hinon to dozvoljavaju. Činjenica da reakcija oksidacije fenola može biti ubrzana prisustvom male količine nekog metalnog jona (Pine *et al.* 1984) iskorišćena je kao polazna ideja prilikom realizacije ovog rada.

*Miloš Pešić (1988),
Jabuka, Tamiška 62,
učenik 2. razreda
Hemijsko-prehrambene
i građevinske škole
"23. maj" u Pančevu*

*Marko Drakulović
(1988), Vrnjačka
Banja, Žike
Valjarevića 5/7,
učenik 2. razreda
Gimnazije u Vrnjačkoj
Banji*

*MENTOR:
Filip Bihelović,
Hemijski fakultet u
Beogradu*

Jedan od načina za kvantitativno određivanje tragova metala (nanogramske i pikogramske koncentracije) su kinetičke metode, u kojima se ogleda veoma intenzivan katalitički uticaj supstance koja želi da se odredi, na brzinu hemijske reakcije. Kinetičke metode obuhvataju i reakcije koje se zasnivaju na redoks procesima i često podrazumevaju oksidaciju neke organske supstance (npr. fenola). Kako procesi oksidacije fenola vode stvaranju intenzivno obojenih kondenzacionih proizvoda (tj. semihinona), kinetika reakcije se može jednostavno pratiti spektrofotometrijski (Mitić *et al.* 1997).

Cilj ovog rada je da se ispita mogućnost primene vanadijumom(V) katalizovane oksidacije hidrohinona kalijum-hloratom u kiseloj sredini kao nove kinetičke metode za kvantitativno određivanje mikrokoličina vanadijuma.

Eksperimentalni deo

Korišćene su sledeće hemikalije: kalijum-hlorat ($c = 0.5000 \text{ mol/dm}^3$), hidrohinon ($c = 0.5500 \text{ mol/dm}^3$), sumporna kiselina i vanadijum(V)-oksid. Upotrebene su hemikalije *p.a.* kvaliteta, bez prethodnog prečišćavanja: kalijum-hlorat (Merck), hidrohinon (Fluka), sumporna kiselina (La Chema) i vanadijum(V)-oksid (SSSR).

Rastvor hidrohinona čuvan je u normalnom sudu obloženom aluminijumskom folijom, kako bi se sprečila oksidacija indukovana svetlošću. Vanadijum(V)-oksid rastvoren je u koncentrovanoj sumpornoj kiselini uz zagrevanje, a rastvor zatim razblažen destilovanom vodom. Ukupna koncentracija vanadijum(V)-jona iznosila je $140.04 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$, dok je koncentracija sumporne kiseline $c = 0.0538 \text{ mol/dm}^3$.

Spektrofotometrijska merenja rađena su na UV-VIS spektrofotometru GBC UV-VIS Cintra 10, sa staklenim kivetama optičkog puta 1 cm. Radna temperatura bila je 24–25 °C.

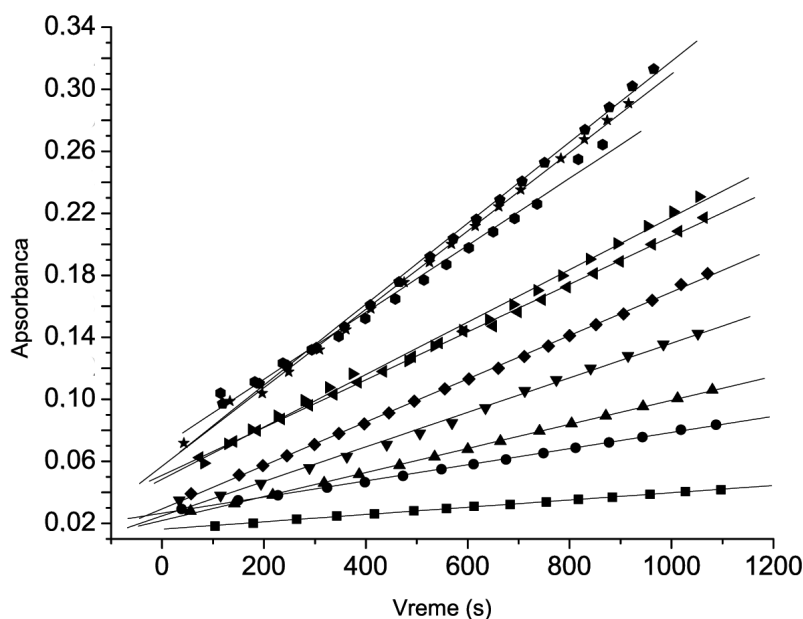
Merenja su izvođena na sledeći način: Odmeravano je 5.00 cm^3 rastvora kalijum-hlorata i $1.00 - 10.00 \text{ cm}^3$ (sa koracima od po 1.00 cm^3) rastvora vanadijuma(V) i rastvor je razblaživan destilovanom vodom do finalne zapremine od 20.00 cm^3 . Simultano sa uključivanjem hronometra, pipetom je dodavano 5.00 cm^3 rastvora hidrohinona. Reakcija je praćena spektrofotometrijski tokom 20 minuta. Za svaku početnu koncentraciju vanadijuma merene su apsorbance rastvora na svakih 45 – 90 sekundi.

Početne koncentracije svake vrste u reakcionom rastvoru iznosile su: [kalijum-hlorat] = 0.1000 mol/dm^3 ; [hidrohinon] = 0.1100 mol/dm^3 ; [vanadijum(V)] = $5.6 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$ do $56 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$. Kako se reakcija odvija, reakcioni rastvor, koji je na početku bezbojan, poprime žuto-narandžastu boju nastalog hinona (tj. semihinona). Apsorbanca je merena na talasnoj dužini 430 nm.

Rezultati

Merenjem apsorbanci rastvora koji sadrži hidrohinon, kalijum-hlorat, sumpornu kiselinu i vanadijum(V)-vrste u toku 20 minuta utvrđeno je da ona raste linearno u toku vremena, pri čemu je porast to brži što je koncentracija vanadijum(V)-jona veća. Slika 1 prikazuje promenu apsorbance sa vremenom za različite koncentracije vanadijuma.

Zavisnost brzine reakcije, odnosno promene apsorbance sa vremenom ($v = dA/dt$), od početne koncentracije vanadijuma, može se opisati linearnom funkcijom, što je prikazano na slici 1.



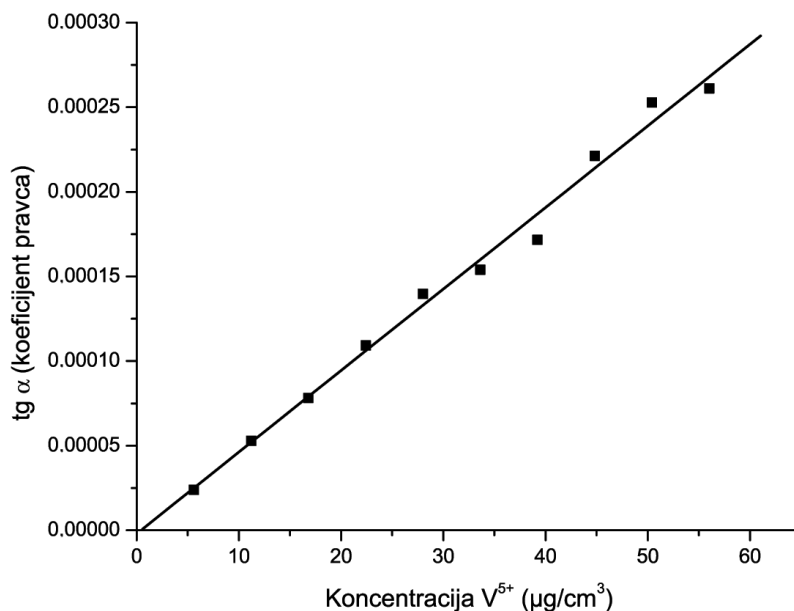
Slika 1.
Promena apsorbance sa vremenom za različite koncentracije vanadijuma

Figure 1.
Change of absorbance with time for variable concentration of vanadium

Relativna greška pri korišćenju ovog sistema za kvantitativno određivanje vanadijuma se kreće u intervalu od 2 – 15 %, a pritom se ne uočava zavisnost relativne greške od koncentracije vanadijuma. Najniža određivana koncentracija vanadijuma iznosi $5.6 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, sa relativnom greškom od 4.4 %. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se vanadijum može relativno precizno odrediti ovom metodom.

Na osnovu dobijenih rezultata izračunat je red reakcije u odnosu na vanadijum i on iznosi 1.02.

Grafici zavisnosti brzine reakcije od koncentracije vanadijuma kalijum-hlorata, odnosno hidrohinona, prikazani su na slikama 2, 3 i 4.



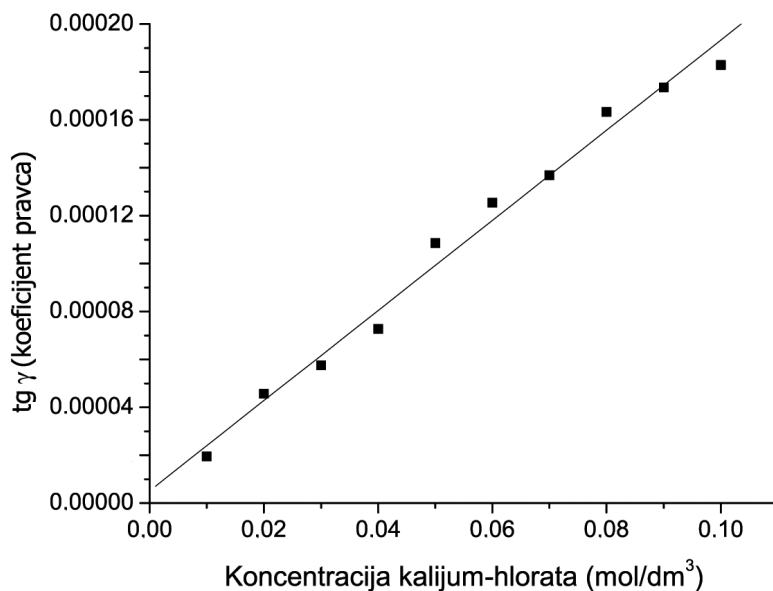
Slika 2.
Zavisnost brzine reakcije
od koncentracije
vanadijuma

Figure 2.
The speed of reaction
dependence on
concentration of
vanadium

Parcijalni redovi reakcije u odnosu na kalijum-hlorat, odnosno hidrohinon, iznose 0.97, odnosno 0.64 respektivno. Na osnovu dobijenih vrednosti za parcijalne redove reakcije, ukupna jednačina za brzinu vanadijumom katalizovane oksidacije hidrohinona pomoću kalijum-hlorata može se napisati kao: $v = k[V^{5+}]^{1.02}[KClO_3]^{0.97}[\text{hidrohinon}]^{0.64}$. Međutim, zbog nepreciznosti merenja (merenja za određivanje reda reakcije u odnosu na kalijum-hlorat i hidrohinon nisu ponavljana) može se pretpostaviti da su brzine reakcija u odnosu na vanadijum(V) i kalijum-hlorat parcijalno prvog reda. Prema tome, jednačina za brzinu reakcije ima oblik: $v = k[V^{5+}] \cdot [KClO_3] \cdot [\text{hidrohinon}]^{0.64}$.

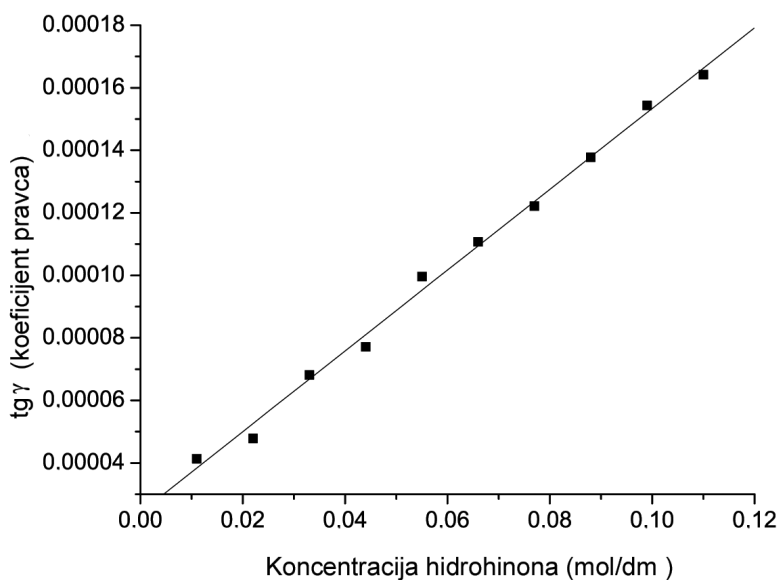
Diskusija i zaključak

Pored vanadijuma (V) postoje i drugi metalni joni koji su u stanju da otpuste jedan elektron i da se uključe u proces oksidacije hidrohinona, i samim tim utiču na brzinu reakcije. U tom cilju ispitan je uticaj sledećih jona (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ce^{4+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) na brzinu reakcije. Stoga je u reakcionu smešu (koja sadrži kalijum-hlorat, hidrohinon, vanadijum i sumpornu kiselinu), dodat određeni jon u koncentraciji koja je jednaka koncentraciji vanadijuma u rastvoru. Pri tom je uočeno da joni gvožđa(III) ili katališu proces oksidacije hidrohinona ili onemogućavaju neophodna spektrofotometrijska merenja usled hidrolize i stvaranja koloidnog gvožđe(III)-hidroksida. Određivanje vanadijuma takođe nije moguće u prisustvu srebro(I)-jona, jer nastaje beli talog srebro(I)-sulfata koji



Slika 3.
Zavisnost brzine
reakcije od
koncentracije
kalijum-hlorata

Figure 3.
The speed of reaction
dependence on
concentration of
potassium chlorate



Slika 4.
Zavisnost brzine
reakcije od
koncentracije hidrohinona

Figure 4.
The speed of reaction
dependence on
concentration of
hydroquinone

onemogućava merenje apsorbance. Ostali ispitivani joni nemaju uticaj na proces oksidacije (odnosno ne utiču na brzinu reakcije), pa se u njihovom prisustvu vanadijum može kvantitativno odrediti ovom metodom.

Prema dobijenim rezultatima može se izvesti zaključak da se vanadijum(V)-jon ovom metodom može kvantitativno odrediti sa zadovoljavajućom tačnošću i uz dobru selektivnost u odnosu na druge prisutne metalne jone.

Zahvalnost. Zahvaljujemo se mentoru Filipu Biheloviću, koji nam je dao ideju za projekat, rukovodiocima programa hemije Nini Jevtić i Ljubici Perić za korisne savete tokom realizacije projekta i svim mladim saradnicima programa hemije koji su nam pomogli da izvršimo neophodna merenja.

Literatura

- Čeković Ž. 1982. *Principi organske sinteze*. Beograd: Naučna knjiga
- Mitić S. S., Živanović V.V., Obradović N. V. 1997. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **62**: 1011.
- Pine S. H., Hendrickson J. B., Cram D. J., Hammond G.S. 1984. *Organska kemija*. Zagreb: školska knjiga
- Vollhardt P. C., Schore N. E. 1996. *Organska hemija*. Beograd: Hajdigraf

Miloš Pešić, Marko Drakulović

Oxidation of Hydroquinone With Potassium Chlorate As a New Kinetic Method for Determination of Microamount of Vanadium

After the realization of this research the possibility of application of oxidation of hydroquinone with potassium chlorate has been observed in presence of microamount of vanadium as accelerant, like new kinetic method for determination of microamount of vanadium. The results show that vanadium can be determined with relative error from 2 to 15 per cent. By following the results the dependence of the relative error and concentration of vanadium is not approved. On the Figure 1 the dependence of coefficient of direction and concentration of vanadium is shown. Also effect of the other ions is observed (iron, chromium, silver, mercury, manganese, copper, cobalt, cerium) on reaction and the conclusion is that iron accelerate this reaction, so vanadium can't be determined in the presence of iron. Attendance of silver create precipitation of silver sulfate, so determination of vanadium is disabled. Other ions have no influence on the reaction.

