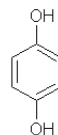


Određivanje proizvoda rastvorljivosti teško rastvornih soli bakra primenom reakcije katalitičke oksidacije hidrohina vodonik-peroksidom

Ispitana je mogućnost određivanja proizvoda rastvorljivosti teško rastvornih soli bakra primenom katalitičke oksidacije hidrohina vodonik-peroksidom, u kojoj jon bakar(II) učestvuje kao katalizator. U tom cilju određivani su proizvodi rastvorljivost bakar(II)-karbonata i bakar(II)-oksalata, jer se koncentracije jona bakra u njihovim zasićenim rastvorima nalaze u intervalu u kome ova metoda pokazuje linearan trend (od 0.3 do 1.5 g/cm³). Na osnovu ovih merenja konstanta proizvoda rastvorljivosti za bakar(II)-karbonat iznosi $2.42 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ (literaturne vrednosti su u intervalu od $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ do $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$), dok za bakar(II)-oksalat iznosi $1.75 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ (literaturne vrednosti su oko $4.4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$). Iz ovih rezultata se može izvesti preliminaran zaključak da je moguće odrediti konstante proizvoda rastvorljivosti teško rastvornih soli bakra, kod kojih je koncentracija jona bakra u navedenom intervalu linearnosti.

Uvod

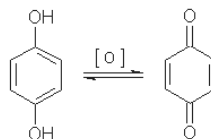
Hidrohinon (benzen-1,4-diol) je aromatični dvohidroksilni alkohol, molekulske formule C₆H₄(OH)₂. Njegove hidroksilne grupe se nalaze u para položaju, što se može videti iz strukturne formule (slika 1). Hidrohinon se koristi i u fotografiji kao razvijач slika (Pine 1994)



Slika 1. Strukturna formula hidrohina

Figure 1. Structural formula of hydroquinone

Hidrohinon je podložan oksidaciji i slabim oksidacionim sredstvima, pri čemu nastaje *p*-benzenhinon, C₆H₄O₂, koji se često naziva i *p*-hinon ili samo hinon. Redukcijom hinona se ponovo može dobiti hidrohinon (slika 2).

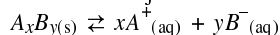


Slika 2. Reakcija oksidacije hidrohina (Vollhardt)

Figure 2. Reaction of hydroquinone oxidation

Proizvod rastvorljivosti teško rastvornog jedinjenja predstavlja proizvod koncentracija jona u zasićenom rastvoru teško rastvornog elektrolita, na određenoj temperaturi. Drugim rečima, proizvod rastvorljivosti neke supstance zavisi od temperature.

U opštem slučaju za slaborastvornu supstancu opšte formule A_xB_y, može se napisati sledeća ravnotežna reakcija:



Gordana Krstić (1988), Vranje, Kosovska 107/2, učenica 3. razreda Gimnazije "Bora Stanković" u Vranju

Vanja Hložan (1987), Novi Sad, Bihačka 13^a, učenik 4. razreda Gimnazije "Svetozar Marković" u Novom Sadu

MENTOR:

Filip Bihelović, dipl. hemičar, Hemijski fakultet u Beogradu

Konstanta ravnoteže za ovu reakciju (konstanta proizvoda rastvorljivosti, K_{sp}) može se izraziti kao (Journal of. P. C. Reference 1982):

$$K_{sp} = C_A^x + C_B^y$$

Literatume vrednosti praoizvoda rastvorljivosti za bakar(II)-karbonat su $2.5 \cdot 10^{-10}$ (Mortimer 1979) i $1.4 \cdot 10^{-10}$, a za bakar(II)-oksalat su $4.43 \cdot 10^{-10}$ (Hodgman 1962).

Određivanje proizvoda rastvorljivosti soli bakra se zasniva na katalitičkom delovanju Cu^{2+} jona na reakciju oksidacije hidrohinona vodonik-peroksidom. Koncentracija Cu^{2+} jona je bila u intervalu od 0.3 do 1.5 g/cm³.

Metod

U eksperimentima su korišćeni rastvori hidrohinona, vodonik-peroksida, bakar(II)-sulfata, natrijum-sulfata, natrijum-oksalata i natrijum-karbonata.

Sve hemikalije su bile *pro analysi* kvaliteta.

Matični rastvor hidrohinona je bio koncentracije $2 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, dok je koncentracija hidrohinona u kivetu u kojoj se odigrala reakcija bila $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Rastvor je čuvan u normalnom sudu koji je obložen aluminijumskom folijom, radi sprečavanja razlaganja hidrohinona u prisutvu svetlosti. Rastvor je pripreman neposredno pre početka merenja.

Koncentracija vodonik-peroksida u osnovnom rastvoru bila je 1.5 mol/dm³, a u kivetu 0.6 mol/dm³. Svakog dana rastvor vodonik-peroksida je standardizovan volumetrijski (titracijom joda koji se oslobodi u reakciji vodonik-peroksida i kalijum jodida u kiselj sredini natrijum-tiosulfatom koncentracije 0,1 mol/dm³, uz skrob kao indikator).

Osnovni rastvor bakar(II)-sulfata je bio koncentracije 25 gCu²⁺/cm³, dok se u kivetama njegova koncentracija kretala od 0.3 do 1.5 g Cu²⁺/cm³.

Koncentracija natrijum-sulfata u osnovnom rastvoru je imala vrednost $8.25 \cdot 10^{-2}$ g SO₄²⁻/cm³, dok je u kivetu ona bila $5.5 \cdot 10^{-2}$ g SO₄²⁻/cm³.

Koncentracije natrijum-oksalata i natrijum-karbonata u početnom rastvoru su bile $2.09 \cdot 10^{-4}$ g/cm³, dok su u kivetu one bile $1.67 \cdot 10^{-5}$ g/cm³.

Sva merenja su rađena na temperaturi od 23-24.5 °C, jer je utvrđeno da je reakcija oksidacije hidrohinona vodonik-peroksidom u prisustvu jona bakra, kao katalizatora, jako uslovljena promenom tempera-

ture, tako da i veoma mala promena temperature znatno povećava brzinu reakcije.

Merenja apsorbanci rađena su na spektrofotometru ISKRA MA 9523 SPEKOL 211 u staklenim kivetama zapremine 3.5 mL, optičkog puta 1 cm. Apsorbanca je merena na 450 nm, u vremenskom periodu od 20 minuta.

Merenje apsorbanci je rađeno za 4 sistema. Sistem 1 je sadržao: hidrohinon, vodonik-peroksid, bakar(II)-sulfat i destilovanu vodu. Sistem 2 je sadržao: hidrohinon, vodonik-peroksid, bakar(II)-sulfat, natrijum-sulfat i destilovanu vodu. Sistem 3 je sadržao: hidrohinon, vodonik-peroksid, bakar(II)-sulfat, natrijum-oksalat i destilovanu vodu. Sistem 4 je sadržao: hidrohinon, vodonik-peroksid, bakar(II)-sulfat, natrijum-karbonat i destilovanu vodu.

Uzorci su pripremani na sledeći način: za sistem 1: određena zapremina vode, 0.6 mL hidrohinona, 1.2 mL vodonik-peroksida i određena zapremina bakar(II)-sulfata sipana je u staklene kivete; za sisteme 2, 3 i 4 redosled mešanja je bio isti: određena zapremina vode, 0.6 mL hidrohinona, 1.2 mL vodonik-peroksida, određena zapremina Na-soli i određena zapremina bakar(II)-sulfata. Sva merenja su izvedena na identičan način, s tim što su upotrebljavane različite natrijumove soli (sulfat, karbonat ili oksalat). Vreme početka reakcije je mereno po dodatku bakar(II)-sulfata u kivetu. Apsorbanca je očitavana svakih 30 s. Po dodatku poslenjeg reagensa, rastvor u kivetu je bezbojan. Međutim, nakon merenja od 20 minuta rastvor dobija tamno žutu boju, koja potiče od nastalog proizvoda oksidacije hidrohinona.

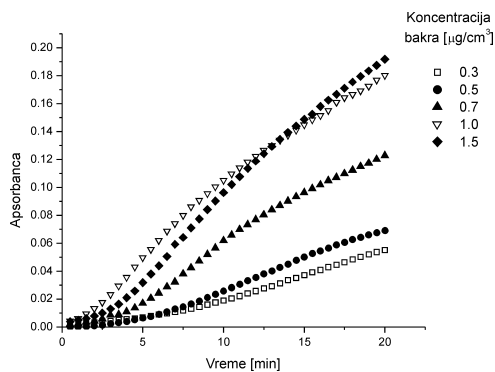
Rezultati i diskusija

Sistem 1, koji sadrži hidrohinon, vodonik-peroksid i bakar(II)-sulfat, koristi se za konstrukciju kalibracione krive, koja dalje služi za određivanje koncentracije jona bakra u rastvoru u sistemima 2, 3 i 4.

Koeficijenti pravaca kalibracionih prava koje su dobijene obeležavaće se sa K .

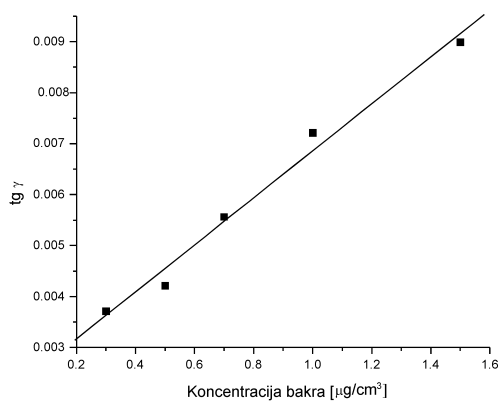
Kalibracionu pravu formiraju tačke koje su određene koeficijentima pravaca za krive zavisnosti apsorbance od vremena za različite koncentracije bakra u rastvoru (date na slici 3).

Sistem 2 (hidrohinon, vodonik-peroksid, natrijum-sulfat i bakar(II)-sulfat) je korišćen u cilju ispitivanja uticaja jona natrijuma na brzinu reakcije, dok su sistemi 3 (hidrohinon, vodonik-peroksid, natri-



Slika 3. Zavisnost apsorbance od vremena za različite koncentracije bakra (za sistem 1)

Figure 3. Dependence of absorbance upon copper concentration (for system 1)



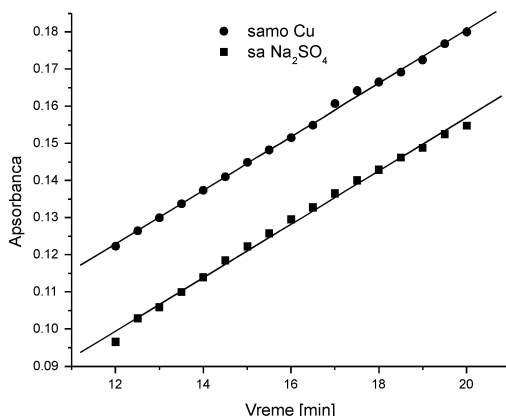
Slika 4. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije bakra (kalibraciona prava)

Figure 4. Dependence of reaction speed upon copper concentration

jum-karbonat i bakar(II)-sulfat) i 4 (hidrohinon, vodonik-peroksid, natrijum-okalat i bakar(II)-sulfat) korišćeni za određivanje proizvoda rastvorljivosti bakar(II)-karbonata i bakar(II)-oksalata.

Zbog nelinearnosti početnih vrednosti apsorbance za izradu kalibracionih pravih korišćeni su rezultati nakon dvanaestog minuta, jer je u tom vremenskom periodu funkcija najlinearnija.

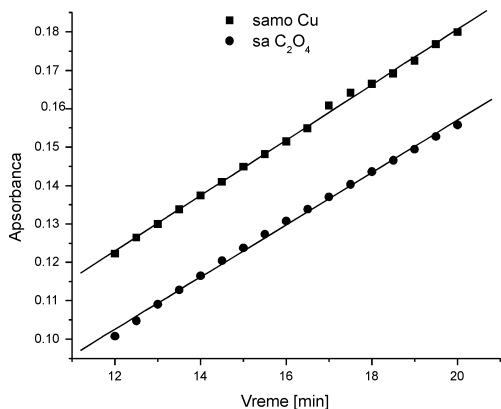
Ovim merenjima je utvrđeno da joni natrijuma ne utiču na brzinu reakcije oksidacije hidrohinona. To se jasno vidi sa slike 5 ($K(\text{Cu}^{2+}) = 0.007(2)$) za



Slika 5. Zavisnost apsorbance od vremena uz prisustvo SO_4^{2-}

Figure 5. Dependence of absorbance upon time in the presence of SO_4^{2-}

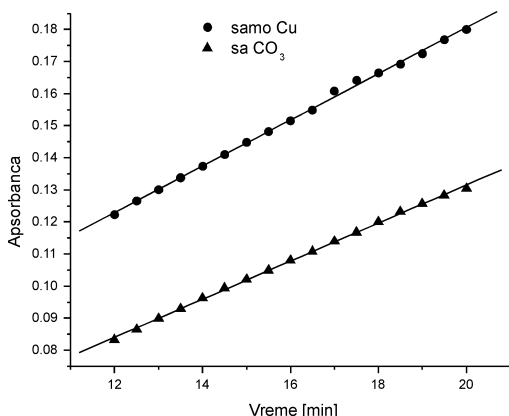
sistem 1, i $K(\text{SO}_4^{2-}) = 0.007(2)$) za sistem 2 i količnika nagiba ovih pravih ($K(\text{SO}_4^{2-}) / K(\text{Cu}^{2+}) = 1$), pa ne postoji razlika između nagiba prave za sistem 2 i određenu koncentraciju bakra iz sistema 1.



Slika 6. Zavisnost apsorbance od vremena u prisustvu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Figure 6. Dependence of absorbance upon time in the presence of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Međutim, oksalatni i karbonatni joni imaju uticaja na brzinu reakcije. Ovo se takođe može zaključiti iz razlike nagiba pravih u sistemima 1



Slika 7. Zavisnost apsorbance od vremena u prisustvu CO_3^{2-}

Figure 7. Dependence of absorbance upon time in the presence of CO_3^{2-}

($K(\text{Cu}^{2+}) = 0.007(2)$) i 3 ($K(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.006(8)$) koje su prikazane na slici 6, i u sistemima 1 ($K(\text{Cu}^{2+}) = 0.007(2)$) i 4 ($K(\text{CO}_3^{2-}) = 0.006$) prikazanih na slici 7, kao i iz količnika nagiba pravih ($(K(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) / K(\text{Cu}^{2+}) = 0.857$, $K(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) / K(\text{Cu}^{2+}) = 0.857$)).

Na osnovu ovih zavisnosti, odnosno različitih nagiba pravih u prisustvu i odsustvu karbonata, odnosno oksalata, određivan je proizvod rastvorljivosti ovih teško rastvornih soli bakra.

Na osnovu merenja izračunato je da proizvod rastvorljivosti bakar(II)-oksalata iznosi $1.75 \cdot 10^{-10}$, a bakar(II)-karbonata $2.42 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. Dobijene vrednosti proizvoda rastvorljivosti pokazuju izvesna odstupanja od pronađenih literaturnih vrednosti. Međutim, ta odstupanja nemaju veliki značaj jer je red veličina isti.

Iz dobijenih rezultata se može izvesti preliminarni zaključak da se proizvod rastvorljivosti soli bakra može određivati i na ovaj način. Međutim, neophodna su dalja ispitivanja (na drugim solima bakra) kako bi se izveo pouzdan zaključak.

Zaključak

Ovo ispitivanje dovodi do zaključka da se proizvod rastvorljivosti teško rastvornih jedinjenja bakra može određivati primenom opisane kinetičke metode. Rezultati koji su dobijeni pokazuju da se proiz-

vod rastvorljivosti bakar(II)-karbonata ($2.42 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$) i bakar(II)-oksalata ($1.75 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$) malo razlikuju od njihovih literaturnih vrednosti ($1.4 - 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, odnosno oko $4.4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, respektivno). Ova odstupanja nisu značajna s obzirom na to da se i u literaturi mogu naći različite vrednosti proizvoda rastvorljivosti ispitivanih soli.

Literatura

Pine S. H. 1994. *Organska hemija*. Zagreb: Školska knjiga

Vollhardt P. C., Schore N. E. 2004. *Organska hemija*. Beograda: Data Status

Isaković G., Lukić Lj, Isaković M., Panojotović N. 2003. *Opšta i neorganska hemija*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva

Jouenal of P. C. Reference 1982. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 11, Suppl. 2

Hodgman C. D. 1962. *Handbook of chemistry and physics*, pt.1/44th Edition

Mortimer C. E. 1979. *Chemistry: A Conceptual Approach*. New York: Van Nostrand Reinhold Company

http://electrochem.kyungnam.ac.kr/chem_Eng/table/p00407.html

Gordana Krstić and Vanja Hložan

Determination of the Solubility Product of Hard Soluble Copper Salts by Application of the Reaction of Catalytic Hydroquinone Oxidation by Hydrogen Peroxide

The solubility product of a hard soluble compound is a product of ion concentrations of a saturated solution of hard soluble electrolytes at a certain temperature. Hydroquinone (benzene-1,4-diol) is an aromatic dihydroxyl alcohol, molecule formula $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Hydroquinone is subjected to oxidation and weak oxidizing substances, which gives quinone.

The aim of this research was to determine the solubility product of hard soluble copper salts by application of the reaction of catalytic hydroquinone oxidation by hydrogen peroxide. Determination of the solubility product of copper salts is based on the catalytic effect of Cu^{2+} ion on the reaction of hydroquinone oxidation by hydrogen peroxide during which the solution absorbance changes, which is followed on a spectrometer.

The absorbance was determined for 4 systems. The first system contained: hydroquinone, hydrogen peroxide, copper(II) sulfate and distilled water. System 2 contained: hydroquinone, hydrogen peroxide, sodium sulfate and distilled water. System 3: hydroquinone, hydrogen peroxide, copper(II) sulfate, sodium oxalate and distilled water, and system 4: hydroquinone, hydrogen peroxide, copper(II) sulfate, sodium carbonate and distilled water.

System 1 was used for getting a calibration line which served for determination of copper ion concentration in the solution in systems 2, 3 and 4.

System 2 was used to determine if the sodium ions influence the reaction speed, while systems 3

and 4 were used for determination of the product of solubility of copper(II) carbonate and copper(II) oxalate.

By these measurements it was determined that sodium ions do not influence the speed of reaction of hydroquinone oxidation and that oxalate and carbonate ions do.

On the basis of these measurements, we calculated that the product of solubility for copper(II) oxalate is $1.75 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, and for copper(II) carbonate is $2.42 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. The relative error for copper(II) oxalate is 60% and for copper(II) carbonate is 5%. However, these errors may be neglected because the order of proportions is exact. According to the obtained results we may conclude that the product of solubility of salts of copper may also be determined in this way.

According to the results of this research we may conclude that it is possible to determine the solubility products of copper salts by application of catalytic oxidation of hydroquinone by hydrogen peroxide. 