

F 66

Kinetik der schnellen Bromierung von Phenolen (Potentiometrische Methode)

1. Grundlagen

Die Bromierung von Phenolen zählt zu den schnellen Reaktionen. Lässt man zu einer wässrigen Phenollösung Bromwasser zutropfen, dann findet unmittelbar Entfärbung statt. Es wird dabei 2,4,6-*Tribromphenol* gebildet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die *Monobromierung* sehr schnell verlaufen muss!

Die Untersuchung schneller Reaktionen ist – je nach Zeitbereich – experimentell mehr oder weniger aufwendig. Dieser Praktikumsversuch zeigt, dass eine *langsame* potentiometrische Methode zur Untersuchung schneller Reaktionen verwendet werden kann, wenn man der eigentlichen Reaktion einen langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt vorschaltet. Hier ist es die langsame Erzeugung des Broms gemäß



Für diese Reaktion wurde folgendes Geschwindigkeitsgesetz ermittelt:

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_4 [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}^+]^2. \quad (2)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient 4.-Ordnung k_4 liegt je nach Ionenstärke der Lösungen im Bereich von 1 bis $9 \text{ l}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Je nach Anfangskonzentrationen der Reaktanden lassen sich Halbwertszeiten der Bromid/Bromat-Reaktion von Bruchteilen einer Sekunde bis 10^8 Sekunden einstellen.

Die Bromierung des Phenols ArH erfolgt gemäß folgender Gleichung:



mit dem kinetischen Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{[\text{Br}_2]}{dt} = k_2 [\text{ArH}] [\text{Br}_2]. \quad (4)$$

Diese Reaktion ist so schnell, dass das durch Reaktion (1) angelieferte Br_2 sofort für die Bromierung verbraucht wird. Wählt man bei der Durchführung des Experiments die Anfangskonzentration von Br^- , BrO_3^- und H^+ sehr hoch, gleichzeitig aber die Konzentration der zu bromierenden Substanz sehr niedrig, dann wird bis zum Ende der Monobromierung nur wenig BrO_3^- verbraucht (hier $<1,5\%$). In diesem Fall ist während der Bromierung von ArH die Rate der Bromid / Bromat-Reaktion (Gleichung (2)) konstant: $\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} \approx \text{const.} \equiv S$. Unter den genannten Bedingungen wird die gebildete Brommenge durch die Monobromierung gerade wieder verbraucht, d.h.

$$S = k_2 [\text{ArH}] [\text{Br}_2] \quad (5)$$

Es stellt sich während der Reaktion eine *geringe*, jedoch annähernd konstante Bromkonzentration ein: man erhält näherungsweise einen stationären Zustand. Damit drückt sich gemäß Gleichung (5) die Reaktivität des Aromaten (und somit die Geschwindigkeitskonstante k_2 nur in der Bromkonzentration $[\text{Br}_2]$ im stationären Zustand aus, d.h. für ein bestimmtes S und für eine bestimmte Konzentration von ArH ist

$$[\text{Br}_2] \propto \frac{1}{k_2} \quad (6)$$

Diese Bromkonzentration lässt sich sehr einfach über das Redoxpotential einer Platinelektrode, die in die wässrige Lösung taucht, bestimmen. Die Nernst'sche Gleichung liefert dafür

$$E = E^\circ + \frac{2,303 RT}{2F} \log \left(\frac{[\text{Br}_2] \text{ mol/l}}{[\text{Br}^-]^2} \right) \quad (7)$$

wenn wir Aktivitätskoeffizienten ignorieren.

Bei 298 K ist $E^\circ = 1,087 \text{ V}$ und $\frac{2,303 RT}{2F} = 0,0296 \text{ V}$.

Nehmen wir an, dass zwei organische Substanzen in zwei getrennten Lösungen a und b unter ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen monobromiert werden, dann erhält man aus Gleichung (7) unmittelbar:

$$E_a - E_b = \frac{2,303 RT}{2F} \log \left(\frac{[\text{Br}_2]_a}{[\text{Br}_2]_b} \right). \quad (8)$$

Dabei sind E_a bzw. E_b die jeweiligen gegen eine Bezugselektrode gemessenen elektromotorischen Kräfte. Für beide Reaktanden gilt dann auch

$$S \equiv \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_a [\text{ArH}]_a [\text{Br}_2]_a = k_b [\text{ArH}]_b [\text{Br}_2]_b. \quad (9)$$

Da die Anfangskonzentrationen der zu bromierenden Reaktanden gleich gewählt sind, folgt daraus

$$\log \frac{k_b}{k_a} = \frac{(E_a - E_b) 2F}{2,303 RT}. \quad (10)$$

Dieser Zusammenhang ermöglicht es – ohne die Größe S zu kennen – über die EMK-Bestimmung relative Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten der Monobromierung zu gewinnen. Ist man jedoch an dem absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Monobromierung einer Substanz ArH interessiert, dann muss neben $[\text{Br}_2]$ auch die Reaktionsrate $S \equiv \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$ experimentell bestimmt werden (eine Berechnung nach Gleichung (2) ist zu ungenau). Da S eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit während der Monobromierung ist, kann sie sehr einfach dadurch bestimmt werden, dass man die Zeit bis zum Abschluss der Monobromierungsreaktion bestimmt. Für diesen Zweck ist die Monobromierung von Allylalkohol ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$) geeignet. Die redox-potentiometrische Messung zeigt am Ende der Bromsubstitution einen steilen Anstieg der EMK. Aus der Einwaagekonzentration des Allylalkohols und der Reaktionszeit kann dann unmittelbar S unter ansonsten gleichen Bedingungen bestimmt werden.

2. Aufgabenstellung

Die Kinetik der Monobromierung einiger Phenole in wässriger Lösung soll mit Hilfe der potentiometrischen Methode bei 298 K untersucht werden.

3. Versuchsdurchführung

Man benötigt folgende wässrige Lösungen, die z.T. vorbereitet sind, z.T. aber auch angesetzt werden müssen:

Lösung A: 0,05 mol/l H_2SO_4

250 ml von Lösung B: 0,025 mol/l KBrO_3 zusammen mit 0,05 mol/l KBr

Mehrere wässrige Lösungen: 10^{-3} mol/l (c_i), z.B. Phenol, p-Kresol, m-Kresol, o-Kresol etc.

Wässrige Lösung von Allylalkohol: 10^{-3} mol/l.

Für die jeweiligen Messungen werden 20 ml der Bromat/Bromid-Lösung (B) in ein 100 ml Becherglas und in ein weiteres Becherglas 15 ml der Schwefelsäurelösung (A) und 20 ml der Phenollösung (C) pipettiert. Beide Gefäße werden in einem Thermostaten (Wasserbad) auf $T = 298$ K gebracht.

Gleichzeitig wird die noch leere Messzelle thermostatiert. Die *vorher abgetrocknete* Platinelektrode – die für jedes Experiment ausgeglüht werden muss – und die Kalomelektrode werden vor dem Einfüllen der Lösungen in der Messzelle befestigt und justiert und an das hochohmige Voltmeter angeschlossen.

Der Inhalt der Bechergläser wird dann durch mehrmaliges Ineinandergießen vermischt und ein Teil anschließend in das Messgefäß gefüllt und mit einem Magnetrührer gerührt! Vor dem Beginn der Messung muss das Programm DT80000 am Arbeitsplatzrechner gestartet und auf die passende Schnittstelle eingestellt werden. Durch Aktivieren von RS232 am Multimeter wird die Verbindung zwischen Computer und Multimeter hergestellt (s. Vorschrift am Arbeitsplatz). Sobald die Lösungen zusammengossen werden, ist die Aufnahme mit dem Programm DT80000 zu starten und nach Abschluss der Messung sind die Werte zu speichern (s. Anhang DT80000).

Die EMK-Zeit-Kurven der jeweiligen Lösungen sollen zweimal vermessen werden.

Unmittelbar nach der Messung sollen die Lösungen in den für diesen Versuch gekennzeichneten Behälter entsorgt werden.

Es steht ein USB-Anschluss am Rechner zur Datenübertragung zur Verfügung.

4. Auswertung

- a) Man berechne die Anfangskonzentrationen c_i° von Br^- , BrO_3^- , ArH und Allylkohol in all diesen Mischungen.
- b) Die Daten des Messprogramms sind mit einem geeigneten Programm grafisch aufzuarbeiten.
- a) Aus der Messreihe mit Allylkohol bestimme man

$$S = \frac{c^\circ(\text{Allylkohol})}{t_R}, \quad (11)$$

wobei t_R die Zeit ist, die bis zum Abschluss der Bromierungsreaktion vergeht.

- β) Die EMK-Messungen für die Phenole erlauben die Bestimmung der Bromkonzentration zu allen Zeiten während der Monobromierung. Es ist jedoch vorteilhaft, die Bromkonzentration zur Zeit $t = 0$ durch Rückextrapolation zu gewinnen: Einmal ist für diese Zeit die Konzentration von ArH genau bekannt, zum anderen werden Effekte der Dibromierung oder Polybromierung minimiert.

- c) Nach Gleichung (7) ist

$$E = 1,087 \text{ V} + 0,0296 \text{ V} \log \frac{[\text{Br}_2]}{\text{mol/l}} - 0,0296 \text{ V} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{\text{mol}^2/\text{l}^2}. \quad (12)$$

Man beachte, dass die Br^- -Konzentration während der Monobromierung im wesentlichen konstant bleibt.

Die EMK-Messung erfolgt gegen die Kalomelektrode als Referenzelektrode: $E_0 = 0.245 \text{ V}$.

Damit ergibt sich die EMK der Messzelle zu

$$E = 0,842 \text{ V} + 0,0296 \text{ V} \log \frac{[\text{Br}_2]}{\text{mol/l}} - 0,0296 \text{ V} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{\text{mol}^2/\text{l}^2} \quad (13)$$

oder für die einzelnen Messreihen

$$E_i = C + 0,0296 \text{ V} \log \frac{[\text{Br}_2]_i}{\text{mol/l}}. \quad (14)$$

Dies ist die EMK der Zelle zur Zeit $t = 0$ mit der Anfangskonzentration $[\text{Br}_2]_i$. Man berechne die Konstante C!

Aus Gleichung (5) erhält man:

$$\log k_2 = \log S - \log [\text{ArH}] - \log [\text{Br}_2]. \quad (15)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (14) erhält man das Endergebnis zur Bestimmung von k_2 in exakter Schreibweise

$$\log \frac{k_2}{\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}} = \log \frac{S}{\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}} - \log \frac{[\text{ArH}]}{\text{mol l}^{-1}} - \frac{E_i - C}{0,0296 \text{ V}}. \quad (16)$$

d) Stellen Sie die wichtigsten experimentellen Größen und experimentellen Ergebnisse in einer Tabelle zusammen.

e) Versuchen Sie eine Fehlerabschätzung vorzunehmen.

f) Zusatzfrage:

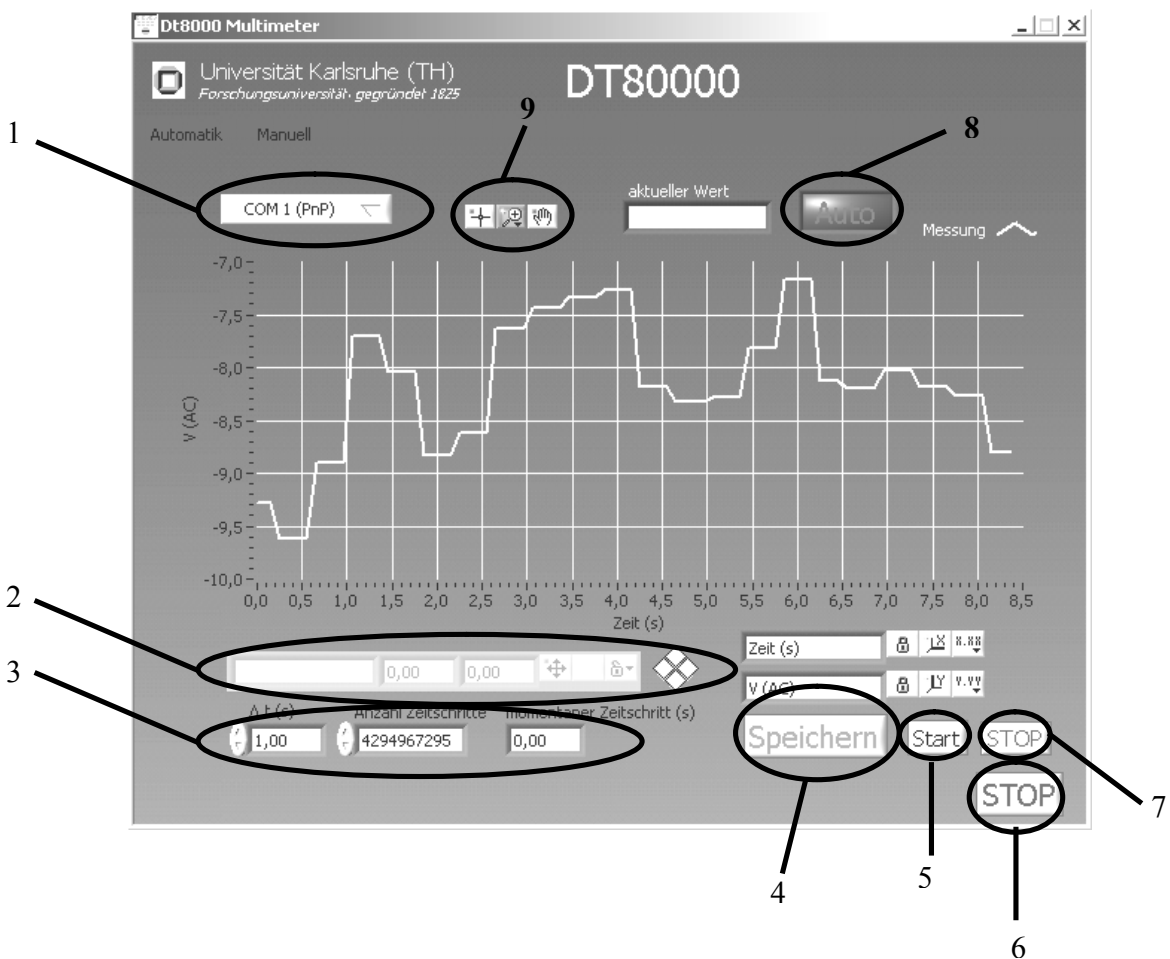
Versuchen Sie zu erklären, warum die gemessene EMK während der Monobromierung zunimmt. Verwenden Sie dabei die Annahme, dass das Produkt der Monobromierung ArBr während der Monobromierung von ArH nicht mehr bromiert wird. Berechnen Sie damit $\frac{dE}{dt}$ im Bereich $t \approx 0$.

5. Literatur

A. E. Burgess and J. L. Latham, J. Chem. Education **46**, 370 (1969).

Anhang – Programmbeschreibung DT80000

Das Programm wird durch Doppelklick auf das entsprechende Symbol im WindowsXP-Desktop aufgerufen (oder über die Start-Menüleiste), so dass folgender Bildschirm erscheint:



Dabei haben die gekennzeichneten Bereiche / Buttons folgende Funktion:

- 1: Einstellen der Schnittstelle. Für COM1 meist **auf RSR232 (1) einstellen**.
- 2: Bedienfeld zum Datenpunktausmessen
- 3: Bedienfeld um die Zeitauflösung zu ändern, sowie die Anzahl der Zeitschritte, nach der eine Messung beendet ist. Hier wird auch der momentane Zeitschritt angezeigt.
- 4: Button, um einen Speicherdialog aufzurufen
- 5: Button, um eine Messung zu starten
- 6: Button, um das Programm DT80000 zu beenden.

7: Button, um eine Messung zu stoppen.

8: Anzeige für die Auto-Funktion des DT80000-Multimeters

9: Toolleiste, um den Graphen zu bearbeiten, z.B. Zoom, etc.