

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 14	Version 2022
Kurzbezeichnung: Butylchlorid	

Bestimmung von Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von t-Butylchlorid mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung

Aufgabenstellung

Für die Hydrolysereaktion sind, ausgehend von konstanter t-Butylchloridkonzentration, aber zwei verschiedenen Mischungen aus 95,3 %-igem Alkohol und Wasser, bei ca. 25 °C die Reaktionsordnung n und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zu ermitteln.

Es ist festzustellen, ob der Reaktionsmechanismus anhand der experimentellen Daten einer S_{N1} - oder einer S_{N2} -Reaktion zugeordnet werden kann.

Grundlagen

Folgende Fragen sind zu beantworten:

Zur Vorbereitung:

- Was versteht man unter der Ordnung bzw. Pseudoordnung und der Geschwindigkeitskonstante einer einfachen irreversiblen Reaktion, wie kann man diese durch Linearisierung ermitteln?
- Informieren Sie sich über den Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Geschwindigkeit von S_{N1} - und S_{N2} -Reaktionen (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie).

Zur Nachbereitung:

- Welcher Reaktionsmechanismus liegt - unter Berücksichtigung Ihrer Vorkenntnisse über den Einfluss der Lösungsmittelpolarität - hier wahrscheinlich vor?
- Formulieren Sie die Reaktionsmechanismen einer typischen S_{N1} - und S_{N2} -Reaktion für die Hydrolyse von Alkylhalogeniden und gehen Sie dabei darauf ein, warum man auch mit Hilfe stereochemischer Untersuchungen zwischen S_{N1} - und S_{N2} -Reaktionen unterscheiden kann.

Die Hydrolyse von t-Butylchlorid zu t-Butanol

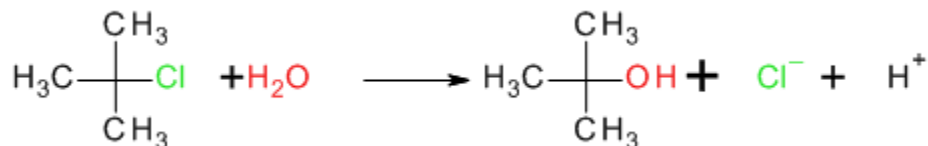


Abbildung 1: Reaktionsgleichung mit Strukturformeln der Hydrolyse von t-Butylchlorid zu t-Butanol

ist eine nucleophile Substitution (vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie).

Da bei der Reaktion Ionen gebildet werden, lässt sie sich bequem konduktometrisch (durch Leitfähigkeitsmessung) verfolgen. Die Konzentration c_{t-B} des tertiär-Butylchlorids und die elektrische Leitfähigkeit $G=1/R$ über die Zeit t stehen in folgendem Zusammenhang:

$$\frac{c_{t-B}}{c_{t-B0}} = \frac{G_t - G_\infty}{G_0 - G_\infty} \quad (1)$$

Für einen S_{N1} -Mechanismus Mechanismus gilt das differentielle Zeitgesetz:

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k_1 * c_{t-B} \quad (2a),$$

Für einen S_{N2} -Mechanismus dagegen:

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k_2 * c_{t-B} * c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2b).$$

Da bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die Konzentration des eingesetzten Wassers $c_{\text{H}_2\text{O}}$ sehr viel größer ist als die Konzentration des t-Butylchlorides, ergibt sich allerdings eine Pseudo-Ordnung:

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k_2 * c_{t-B} * c_{\text{H}_2\text{O}} = k'_2 * c_{t-B} \quad (3).$$

Somit sollte das integrierte Zeitgesetz sowohl bei S_{N1} als auch bei S_{N2} einer Reaktion 1. Ordnung folgen:

$$\ln \frac{c_{t-B}}{c_{t-B0}} = -k * t \quad (3a),$$

bei S_{N1} gilt: $k = k_1$ (siehe Gl. (2a)) und bei S_{N2} $k = k_2 * c_{\text{H}_2\text{O}}$ (siehe Gl. (2b) und (3))
(3b).

Um eine Reaktion 2. Ordnung auszuschließen, untersucht man auch:

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k * c_{t-B}^2 \quad (4)$$

mit dem integrierten Zeitgesetz:

$$\frac{1}{c_{t-B}} = \frac{1}{c_{t-B0}} + k * t \quad (4a),$$

bzw. (umgeformt für die Leitfähigkeitsmessung unter Bezug auf Gl. (1))

$$\frac{c_{t-B0}}{c_{t-B}} = 1 + k * c_{t-B0} * t \quad (4b).$$

Eine Reaktion 0. Ordnung

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k \quad (5)$$

besitzt das integrierte Zeitgesetz

$$c_{t-B} = c_{t-B0} - k * t \quad (5a),$$

das unter Bezug auf Gl. (1) nach

$$\frac{c_{t-B}}{c_{t-B0}} = 1 - \frac{k}{c_{t-B0}} * t \quad (5b)$$

umzuformen ist.

Wird eine Reaktion 1. Ordnung bestätigt *und* eine Veränderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Wasserkonzentration festgestellt, dann liegt möglicherweise eine S_{N2}-Reaktion vor.

Da die Geschwindigkeitskonstanten aber auch von der Polarität des Lösungsmittelgemisches abhängig sind, kann eine S_{N1}-Reaktion erst dann ausgeschlossen werden, wenn die Quotienten aus der ermittelten Geschwindigkeitskonstante **k** und der Wasserkonzentration **c_{H2O}** tatsächlich der Geschwindigkeitskonstanten **k₂** entsprechen (vgl. (3b)), sich also nicht signifikant unterscheiden bei den beiden Reaktionsansätzen.

Versuchsaufbau

Thermostat, Thermostatapparatur (Doppelwandiges Rührgefäß), Rührwerk mit Rührstein, Stativ, 2 Stativklemmen, 2 Büretten, Mikroliterpipette, Leitfähigkeitsmessgerät Cond 340i, dest. Wasser, 95,3 %-igen Ethanol, t-Butylchlorid

Durchführung

1. Falls noch nicht geschehen: Thermostat einschalten, Kühlwasser aufdrehen.
2. Kontrollieren, ob am Thermostaten eine Temperatur von 25 °C eingestellt ist.
3. Die beiden Büretten jeweils mit dest. Wasser bzw. Ethanol auffüllen.
4. Doppelmantelgefäß ausspannen.
5. Das Doppelmantelgefäß mit dem Lösungsmittel aus den Büretten füllen:
 - 5.1. **Messreihe A:** 30 ml Ethanol und 42 ml dest. Wasser,
 - 5.2. **Messreihe B:** 36 ml Ethanol und 36 ml dest. Wasser.
6. Doppelmantelgefäß einspannen, Magnetrührer einlegen.
7. Deckel mit Leitfähigkeitsmesszelle auf das Doppelmantelgefäß absenken.
8. Betriebsanleitung des Leitfähigkeitsmessgerätes durchlesen.
9. Leitfähigkeitsmessgerät einschalten und nach der beigelegten Anleitung vorbereiten.
10. Wenn eine Temperatur von 25 ± 0,3 °C erreicht ist, wird die Reaktion gestartet; dazu werden mit einer Mikroliterpipette – Volumeneinstellung vorher überprüfen – 0,24 ml (2,2·10⁻³ mol) t-Butylchlorid durch die Bohrung im Deckel injiziert.
11. Datenerfassung starten und nach **40 min** (Teil A) bzw. **60 min** (Teil B) beenden.

12. **Nur nach Messreihe B:** Daten am Computer auslesen und mit Hilfe der Excel-Tabelle umrechnen.

Anleitungen für die Handhabung des Leitfähigkeitsmessgerätes und des benutzten Auswerteprogramms befinden sich am Arbeitsplatz bzw. am Computer.

Hinweise zur Auswertung

Zur Auswertung wird durch eine *lineare Regression der Wertepaare für die bestätigte Ordnung* (d.h. ist c/c_0 gegen t , $\ln(c/c_0)$ gegen t oder c_0/c gegen t richtig?) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus dem Anstieg ermittelt. Sollte eine Reaktion erster Ordnung bestätigt worden sein, beachte man das Vorzeichen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante!

Sollte sich nun zwischen den Messreihen A und B ein Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten ergeben, errechnet man zur Prüfung auf eine Pseudo-Ordnung versuchsweise Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (die zusätzlichen Indices A bzw. B ordnen die Ergebnisse den Messreihen zu):

$$k_{2A} = \frac{k_A}{c_{H_2OA0}} \text{ bzw.} \quad (6a)$$

$$k_{2B} = \frac{k_B}{c_{H_2OB0}} \quad (6b).$$

Es ist nun abzuschätzen, ob signifikante Unterschiede zw. k_{2A} und k_{2B} bestehen.

(Es gibt noch weitere Möglichkeiten, wie die Berücksichtigung der Standardabweichungen um den S_{N1} - oder den S_{N2} -Mechanismus mit größerer Sicherheit *nicht* auszuschließen, aber darauf kann hier verzichtet werden.)

Literatur

C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap. 2.3.7

Datenblatt: Butylchlorid

Gruppe:.....

Datum:.....

Für beide Versuchsreihen berechnen:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Versuch}}}$$

 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ → im jeweiligen Versuch eingesetztes Wasservolumen $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ → Dichte des Wassers (1,0 g/cm³) $M_{\text{H}_2\text{O}}$ → Molmasse des Wassers V_{Versuch} → im jeweiligen Versuch eingesetztes (Gesamt-)Flüssigkeitsvolumen**Messreihe A:**

30 ml Ethanol und 42 ml dest. Wasser (und t-Butylchlorid)

 $c_{\text{H}_2\text{O}A} = \dots\dots\dots$ (Einheit)**Messreihe B:**

36 ml Ethanol und 36 ml dest. Wasser (und t-Butylchlorid)

 $c_{\text{H}_2\text{O}B} = \dots\dots\dots$ (Einheit)

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt und die ermittelten Daten per E-Mail an die eigene Adresse gesendet und der Arbeitsplatz übergeben (der tatsächliche Erhalt der Messdaten ist sicherzustellen!).

Unterschrift:.....