



# Oxidation von Alkoholen mit Chromsäure

## Ziel des Versuchs

Ermittlung der Oxidationsgeschwindigkeit von  $\beta$ -substituierten Ethylalkoholen mit Chromsäure in Abhängigkeit vom Substituenten

Untersuchung der Chromsäureoxidation von primären, sekundären und tertiären Alkoholen unter Berücksichtigung der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung

## Vorausgesetzte Kenntnisse

Reaktionsgeschwindigkeit, Zeitgesetze, Reaktionsordnung, Stationaritätsprinzip, Folge- und Parallelreaktionen, geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Übergangszustand, Grundlagen der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung,

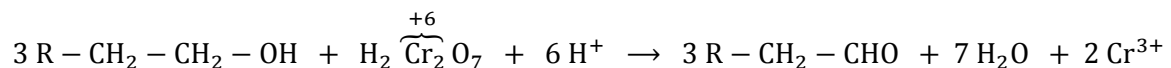
Lambert-Beer'sches Gesetz, Grundlagen der Spektralphotometrie zur Anwendung von kinetischen Messungen, Absorptionswellenlängen der Grundfarben

## Theoretische Grundlagen

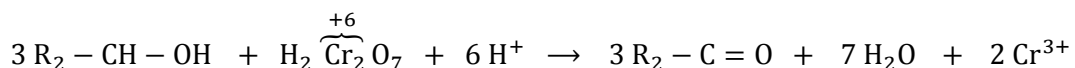
### **Oxidation von Alkoholen mit Chromsäure**

Primäre Alkohole werden mit Chromsäure zunächst zum Aldehyd, in einem zweiten Schritt bis zur Carbonsäure oxidiert. Bei ausreichendem Alkoholüberschuss kann allerdings der zweite Schritt (Aldehyd  $\rightarrow$  Carbonsäure) vernachlässigt werden.

Die Bruttoreaktion ist:

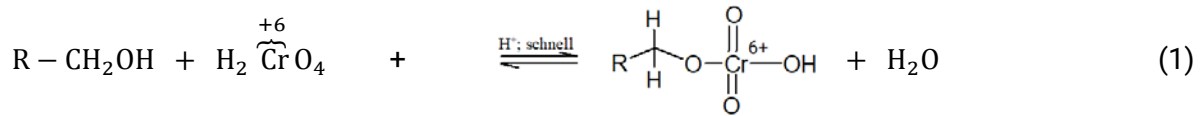


Bei sekundären Alkoholen führt die Oxidation zum Keton:

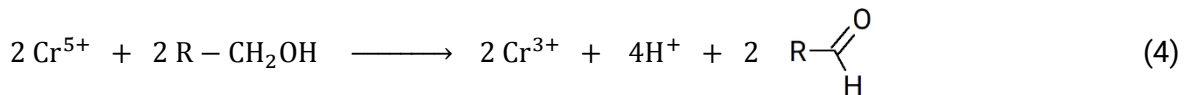
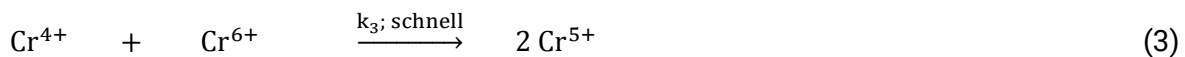


Die Bruttoreaktion ist allerdings nur formal anzusehen, da sich beim Auflösen von Dichromsäure (bzw. von Kaliumdichromat) in Wasser ein Gleichgewicht zwischen monomeren, dimeren und polymeren Chrom-Species einstellt. Bei Konzentrationen unterhalb von 0,05 mol/l liegen praktisch nur die monomeren Species  $\text{HCrO}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  vor, von denen bei sehr kleinen pH-Werten die monomere Chromsäure dominiert.

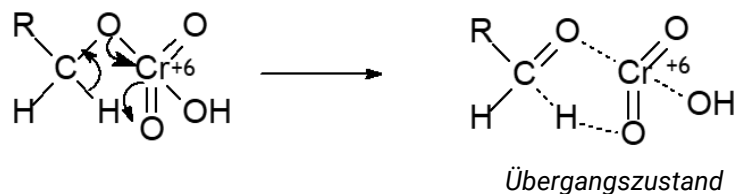
Der Reaktionsmechanismus der Alkoholorxidation ist komplex. Es ist gesichert, dass der erste Schritt eine Gleichgewichtsreaktion ist, die zur schnellen Bildung eines Chromsäureesters führt (Gl.1). Der Zerfall des Esters (Gl.2) ist eine langsame Reaktion, die deshalb die Gesamtgeschwindigkeit der Oxidation bestimmt.



Auf diesen langsamen Schritt folgen einige schnelle Reaktionen (Gl. 3 u. 4), die auf den Zeitverlauf praktisch keinen Einfluss haben:



Ein Vorschlag für den molekularen Mechanismus des Zerfalls des Chromsäureesters, der mit den meisten experimentellen Befunden in Übereinstimmung ist, besteht in der Annahme eines zyklischen Übergangszustandes, in dem das Endprodukt Aldehyd vorgebildet ist. Der Übergangszustand kann durch Protonenübertragung



erreicht werden.

Dieser Mechanismus sollte sich durch den Einfluss des Substituenten auf die Oxidationsgeschwindigkeit unterscheiden lassen.

### Zeitgesetz

Das Zeitgesetz für die Oxidationsreaktion wird sehr einfach, wenn die Reaktion bei Alkoholüberschuss durchgeführt wird ( $[\text{Alkohol}] \gg [\text{Cr}^{6+}]$ ). Die Konzentration des Alkohols kann so im Lauf der Reaktion als konstant angesehen werden, sodass man eine Reaktion pseudo-erster-Ordnung betrachten kann. Im Versuch wird die Zeitabhängigkeit der  $\text{Cr}^{6+}$ -Konzentration spektralphotometrisch bestimmt. Das Zeitgesetz für die  $\text{Cr}^{6+}$ -Konzentration lautet (Ableitung im Anhang):

$$\frac{d[\text{Cr}^{6+}]}{dt} = -k_{eff} \cdot [\text{Cr}^{6+}] \quad (\text{Definition von } k_{eff} \text{ siehe Anhang, Gleichung 14}) \quad (5)$$



## Zusammenhang Lambert-Beer'sches Gesetz und Zeitgesetz

Im Verlauf der Oxidationsreaktion ändert sich die Farbe der Lösung von orange ( $\text{Cr}^{6+}$ ) auf blassgrün ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Die Konzentrationsänderung des  $\text{Cr}^{6+}$  kann deshalb spektralphotometrisch verfolgt werden. Zur Ermittlung der günstigsten Wellenlänge muss zunächst das Absorptionsspektrum der Oxidationssäure mit dem Spektralphotometer gemessen werden. Bei der eigentlichen Messung der Oxidationskinetik wird die Wellenlänge der maximalen  $\text{Cr}^{6+}$ - Absorbanz eingestellt. Die Konzentration von  $\text{Cr}^{6+}$  zum Zeitpunkt  $t$  ergibt sich nach dem Lambert Beer'schen Gesetz aus der gemessenen Absorbanz  $A(t)$  zu

$$[\text{Cr}^{6+}] = \text{const} \cdot \{A(t) - A(\infty)\}$$

$A(\infty)$  ist dabei die Absorbanz der Reaktionslösung nach vollständigem Ablauf der Reaktion.

Aus Gleichung 5 ergibt sich durch Integration:

$$\ln \left( \frac{[\text{Cr}^{6+}(t)]}{[\text{Cr}^{6+}(0)]} \right) = \ln \left( \frac{A(t) - A(\infty)}{A(0) - A(\infty)} \right) = -k_{\text{eff}} \cdot t, \quad (6)$$

woraus die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  durch eine Ausgleichsrechnung zu ermitteln ist.

Da die Bestimmung von  $A(\infty)$  mit großen Fehlern verbunden ist (Stabilität des Spektralphotometers), werden nur die Messwertpaare  $A(t)$  und  $t$  für die Ausgleichsrechnung verwendet, für die  $A(t) \gg A(\infty)$  gilt. Dann vereinfacht sich Gl. (6) zu

$$\ln \left( \frac{A(t)}{A(0)} \right) = -k_{\text{eff}} \cdot t. \quad (6a)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ , die den Zerfall des Esters beschreibt, ist jedoch nicht mit  $k_{\text{eff}}$  identisch. Aus der Ableitung des Zeitgesetzes ergibt sich:

$$k_2 \approx k_{\text{eff}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{2 \cdot K_B \cdot [\text{A}]},$$

wobei  $K_B$  die Gleichgewichtskonstante der Esterbildung ist.

## Durchführung

Benötigt werden folgende Lösungen:

- 25 ml Oxidationssäure, Konzentration:  $1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , sowie  $7 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$
- je 25 ml wässrige Lösungen folgender Alkohole (Konzentration je  $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ):
  - Ethanol
  - n-Propanol
  - 2-Methoxyethanol
  - 2-Chlorethanol



Zunächst ist das Absorptionsspektrum der Oxidationssäure im Wellenlängenbereich 340...550 nm in Schritten zu 10 nm zu messen (Säure auf die im Versuch vorliegende Konzentration  $5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $3,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdünnen). Dazu müssen bei jeder neueingestellten Wellenlänge Nullpunkt und Vollausschlag (100% Transmission) am Spektralphotometer neu abgeglichen werden (Küvette mit destilliertem Wasser als Blindprobe verwenden). Die Einweisung in die Gerätebedienung erfolgt durch den Assistenten, Bedienungsanleitungen liegen außerdem am Arbeitsplatz aus.

Für die Messung der Oxidationsgeschwindigkeit werden Alkohollösung und Oxidationssäure im Verhältnis 1:1 (z.B. je 4 ml) schnell in einem Erlenmeyerkolben vermischt. **In diesem Moment** wird die Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach dem Mischen wird sofort eine 1 cm - Zylinderküvette mit dem Reaktionsgemisch gefüllt und in das vorbereitete Spektralphotometer gesetzt (Wellenlänge des  $\text{Cr}^{6+}$ -Absorptionsmaximums, Nullpunkt und 100%-Wert müssen vorher eingestellt werden). Die Absorbanzwerte (untere Skala) sind in definierten Zeitabständen bis zum Erreichen einer Absorbanz von etwa 0,1 zu messen (siehe Arbeitsplatzanweisung).

Legen Sie vor Beginn der Messungen folgende Tabelle an:

Zeit $t$	Absorbanz $A(t)$	$\ln(A(t))$
...	...	...

### Aufgaben

Im Protokoll sind anzugeben:

- Das Absorptionsspektrum der Oxidationssäure
- die Konzentrations-Zeit-Verläufe in halblogarithmischer Darstellung (Gl.6)
- die aus der Ausgleichsrechnung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  einschließlich ihres Fehlers.

Dazu sind die gemessenen Absorbanz-Zeit-Kurven gemäß Gl. (6) auf die für die Berechnung der Ausgleichsgeraden erforderliche Form

$$y = b \cdot x + a$$

zu bringen. (Transformation:  $\ln A(t) \rightarrow y$ ;  $t \rightarrow x$ ;  $k_{eff} \rightarrow -b$ ;  $\ln A(0) \rightarrow a$ ).

- eine mechanistische Interpretation der gefundenen Reihenfolge der Oxidationsgeschwindigkeiten der untersuchten Alkohole.
- Korrelation der die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  für die Oxidation der Alkohole  $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  mit den Substituentenkonstanten  $\sigma_i$  des induktiven Effektes der Gruppe R!

Verwenden Sie dazu die Hammet-Gleichung:  $\lg\left(\frac{k_i}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma_i$ ,



indem Sie alle gemessenen Konstanten  $k_i$  auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  der Ethanoloxidation beziehen und die Reaktionskonstante  $\rho$  als Anstieg einer Ausgleichsgeraden mit

$$y = \lg \frac{k_i}{k_0} \quad \text{und } x = \sigma \text{ berechnen.}$$

f) Welche Bedeutung besitzt die Reaktionskonstante  $\rho$ ?

Die Substituentenkonstanten  $\sigma_i$  für die verwendeten Alkohole sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1:

$R$	$\sigma_i$
-H	0
-CH <sub>3</sub>	-0,05
-OCH <sub>3</sub>	0,25
-Cl	0,47

(Literatur: „Organikum“, Bln. 1970, S. 102 - 108)

### Wichtige Hinweise

$K_2Cr_2O_7$  und alle  $Cr^{6+}$ -haltigen Lösungen sind sehr giftig! Sorgfältiger Umgang mit diesen Substanzen ist unbedingt erforderlich.

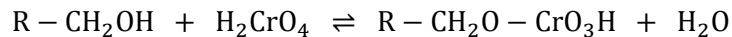
Alle Lösungen sind **grundsätzlich nur mit Pipettierhilfen anzusaugen!**

Die verbrauchten Reaktionslösungen sind in die bereitstehende Abfallflaschen zu gießen und werden vom Assistenten neutralisiert und entsorgt. (Umwandlung des hochgiftigen  $Cr^{6+}$  in das weniger giftige  $Cr^{3+}$ , gegebenenfalls durch vollständigen Umsatz mit etwas iso-Propanol, wobei Entfärbung auftritt).



### Anhang: Ableitung des Zeitgesetzes

Das vorgelagerte Gleichgewicht (Gl. 1)



bedingt

$$K_B = \frac{[E] \cdot [H_2O]}{[A] \cdot [H_2CrO_4]} \quad (7)$$

wobei die Abkürzungen  $A$  für den Alkohol  $R - CH_2OH$  und  $E$  für den Chromsäureester  $R - CH_2O - CrO_3H$  stehen.

Wählt man die Wasser- und Alkoholkonzentration hinreichend groß, ändern sich diese Konzentrationen während des Reaktionsablaufes praktisch nicht. Die Esterkonzentration ist somit in jedem Zeitpunkt  $t$  proportional zur Chromsäurekonzentration  $[H_2CrO_4]$ :

$$[E] = K' \cdot [H_2CrO_4] \quad \text{mit} \quad K' = K_B[A]/[H_2O] \quad (8)$$

Im Versuch wird nun nicht direkt die Chromsäurekonzentration, sondern der Gesamtgehalt an  $Cr^{6+}$  gemessen. Die Grundlage für dieses Vorgehen ist, dass sowohl der Chromsäureester  $E$  als auch das Chromation  $CrO_4^{2-}$  ähnliche Absorptionsspektren haben (Absorptionsmaxima im Bereich 350...360 nm. (siehe: U. Klänig et al, J. Chem. Soc. 3204(1961)). Lediglich die molaren Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Ester ( $\epsilon_E$ ) und des  $CrO_4^{2-}$ -Ions ( $\epsilon_{CrO_4^{2-}}$ ) sind unterschiedlich.

Die Gesamtabsorbanz  $A$  (definiert über die Beziehung  $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$ ) bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums setzt sich additiv aus den Anteilen des Esters und der Chromsäure zusammen:

$$A = \epsilon_E \cdot [E] + \epsilon_{H_2CrO_4} \cdot [H_2CrO_4]$$

Da aber wegen des Gleichgewichtes (Gl. 8) die Ester- und Chromatkonzentrationen immer in konstantem Verhältnis zueinander stehen, gilt:

$$A = (\epsilon_E \cdot K' + \epsilon_{H_2CrO_4}) \cdot [H_2CrO_4].$$

Die Gesamtkonzentration an  $Cr^{6+}$  ist die Summe aus Ester- und Chromsäurekonzentration:

$$[Cr^{6+}] = [E] + [H_2CrO_4].$$

Aus dieser Beziehung und Gleichung (8) folgt:

$$[E] = [Cr^{6+}] \cdot \frac{K'}{K'+1} \quad \text{und} \quad [H_2CrO_4] = \frac{[Cr^{6+}]}{K'+1}, \quad (9)$$



sodass die gesuchte Beziehung zwischen Absorbanz und  $[Cr^{6+}]$  lautet:

$$A = \frac{(\varepsilon_E \cdot K' + \varepsilon_{H_2CrO_4})}{K' + 1} \cdot [Cr^{6+}].$$

Die  $Cr^{6+}$ -Konzentration nimmt sowohl in Reaktion (2) als auch in Reaktion (3) ab:

$$\frac{d[Cr^{6+}]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} - k_3 \cdot [Cr^{4+}] \cdot [Cr^{6+}], \quad (10)$$

woraus mit den Gleichungen (2) und (8) folgt:

$$\frac{d[Cr^{6+}]}{dt} = -\frac{K'}{K'+1} \cdot k_2 \cdot [Cr^{6+}] - k_3 \cdot [Cr^{6+}] \cdot [Cr^{4+}]. \quad (11)$$

Das beim Zerfall des Chromsäureesters zwischenzeitlich gebildete  $Cr^{4+}$ -Ion reagiert in einer schnellen Reaktion (3) mit  $Cr^{6+}$ . Die Voraussetzungen des Bodensteinschen Stationaritätsprinzips sind hier erfüllt. Damit wird:

$$\frac{d[Cr^{4+}]}{dt} = k_2 \cdot [E] - k_3 \cdot [Cr^{4+}] \cdot [Cr^{6+}] = \frac{K'}{K'+1} \cdot k_2 \cdot [Cr^{6+}] - k_3 \cdot [Cr^{4+}] \cdot [Cr^{6+}] \stackrel{!}{=} 0 \quad (12)$$

In Gl. (11) eingesetzt, ergibt sich das endgültige Zeitgesetz für den  $Cr^{6+}$ -Abbau:

$$\frac{d[Cr^{6+}]}{dt} = -2 \cdot k_2 \frac{K'}{K'+1} \cdot [Cr^{6+}]. \quad (13)$$

Die Geschwindigkeitskonstante (pseudo)-erster Ordnung

$$k_{eff} = 2 \cdot k_2 \cdot \frac{K'}{K'+1} = 2 \cdot k_2 \cdot \frac{K_B}{K_B + \frac{[H_2O]}{[A]}} \quad (14)$$

hängt somit von der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Zerfallsreaktion des Chromsäureesters und von der Gleichgewichtskonstanten  $K'$  (bzw.  $K_B$ ) ab. In Tabelle 2 sind die gemessenen Gleichgewichtskonstanten  $K_B$  der Chromsäureesterbildung mit verschiedenen Alkoholen zusammengestellt (U. Klänig, M.C.R. Symons, J. Chem. Soc. 3204 (1961)), mit denen aus den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{eff}$  die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  des Esterzerfalls ermittelt werden können (Gl. (14)).



Tabelle 2:

Alkohol	$K_B$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ unter den Bedingungen: $[H_2SO_4] = 3,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}};$ $[Alkohol] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}};$ $[K_2Cr_2O_7] = 3,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
n-Propanol	9.7
Ethanol	6.9
2-Methoxyethanol	8.3
2-Chlorethanol	5.9
Methanol	4.7
iso-Propanol	8.3
tert.-Butanol	5.8

Unter den Versuchsbedingungen ist

$$\frac{[H_2O]}{[A]} \gg K_B.$$

Damit gilt näherungsweise

$$k_{eff} = k_2 \cdot \frac{2K_B \cdot [A]}{[H_2O]} \quad (14a)$$

Hinweis: Die Wasserkonzentration in der Reaktionslösung kann unter Verwendung der Dichte der 3,5-molaren Schwefelsäure berechnet werden ( $\rho = 1,205 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  bei  $c = 3,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ).