

**Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante
der Bromierungsreaktion von Acetanilid
mittels Titrationsmethode in diffuser Schicht
an der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode**

Joanna Basak und Kazimierz Sykut*

Lehrkollektiv für Analytische Chemie und Instrumentalanalyse, Institut für
Chemie der UMCS, PL-20031 Lublin, Polen

*(Eingegangen 21. Februar 1980. Revision 5. August 1980.
Angenommen 25. März 1981)*

*Determination of the Rate Constant of Bromination of Acetanilide with the
Technique of the Diffusion Layer Titration on the Rotating Ring-Disc Electrode*

The kinetics of the bromination of acetanilide has been studied with the diffusion layer titration method. The results have been obtained using the apparatus which consists of the ring-disc electrode and an amperostat-potentiostat system. Dependence of the ring current on the disc current has been determined as a function of rotation speeds of the electrode, of the solution concentration and temperature. It has been shown the bromination reaction of acetanilide exhibits by first order kinetics. In that case Br_2 and Br_3^- are the brominating species. The rate of bromination changes with the concentration of the Br^- ions. This reaction rate depends on reactions of molecular bromine with acetanilide. For $0.033 < [\text{Br}^-] < 0.173 \text{ M}$ the rate constant changes in the following range:

$$17\,530 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} < k < 6\,400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad ([\text{H}^+] = 1,34; T = 298 \text{ K}).$$

(Keywords: Acetanilide; Bromination; Kinetics)

Einleitung und Methodik

Eine der elektrochemischen Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante homogener Reaktionen stellt die Titration in Diffusionsschicht an der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode dar. Die theoretischen Grundlagen und die experimentelle Bestätigung beschrieben *Albery* und Mitarbeiter¹ sowie *Prater* und *Bard*².

Diese Methode beruht auf der Erzeugung eines der Substrate in der homogenen Reaktion (S_1) an der Scheiben-Elektrode. Das zweite Substrat der Reaktion (S_2), das sich im Lösungsinnen befindet,

gelangt durch Konvektion und Diffusion an die Elektrodenoberfläche. Die Transportbedingungen kann man genau beschreiben.

Die chemische Reaktion (Titration) zwischen den Substraten verläuft in der Diffusionsschicht, aber der Überschuß an erzeugtem Substrat an der Scheiben-Elektrode (S_1) wird an der Ring-Elektrode reduziert und digital verfolgt.

Quantitative Angaben über die Kinetik der homogenen Reaktion erhält man in Abhängigkeit des Ringstromes vom Scheibenstrom bei einem bestimmten Transport der titrierten Substanz zur Elektrode; diese wiederum wird von der Winkelgeschwindigkeit der Elektrode bestimmt. Mit den erhaltenen Daten kann man auf verschiedenen Wegen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten homogener Reaktionen gelangen.

Da wir keinen Zugang zu den von *Prater* und *Bard*² aufgestellten komplizierten Programmen hatten, bedienten wir uns der analytischen Methode nach *Albery*. Die erzielten Ergebnisse nach beiden Methoden sind ausreichend übereinstimmend³. Mit der von *Albery* ausgearbeiteten Methode kann man die Geschwindigkeitskonstanten homogener Reaktionen ($10^{-3} < k < 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) bestimmen, wenn diese mit einer Kinetik erster oder zweiter Ordnung verlaufen. In Abhängigkeit von der Ordnung der homogenen Reaktion und der Lösungszusammensetzung erzielen wir eine entsprechende Abhängigkeit des Ringstromes von der Größe des Scheibenstromes.

Falls in der Lösung keine Substanzen vorhanden sind, die mit der an der Scheiben-Elektrode erzeugten Substanz reagieren können, ist die Abhängigkeit des Ringstromes vom Scheibenstrom eine Gerade mit der Neigung N_0 , die durch den Koordinatennullpunkt verläuft. N_0 stellt den maximalen Übertragungsfaktor, dessen Größe von der Elektrodengeometrie abhängig ist, dar.

Läuft die Reaktion in der Lösung ($S_1 + S_2$) als eine Reaktion 1. Ordnung ab, dann ist die Abhängigkeit des Ringstromes vom Scheibenstrom eine Gerade mit der Neigung N_k , die durch den Koordinatennullpunkt verläuft. Der kinetische Übertragungsfaktor N_k ist von der Elektrodengeometrie und dem dimensionslosen kinetischen Parameter K , der durch die Gleichung (1) beschrieben wird, abhängig:

$$K^2 = 1,56 \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \frac{c}{\omega} k \quad (1)$$

wobei: c — Substanzkonzentration in der Lösung

D — Diffusionskoeffizient

k — Geschwindigkeitskonstante der homogenen Reaktion

ν — kinematische Viskosität

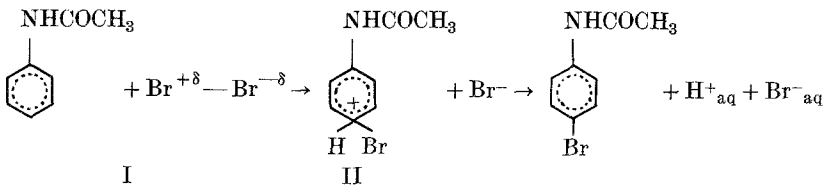
ω — Winkelgeschwindigkeit in rad s^{-1}

Bei bekannter Elektrodendimension kann die theoretische Abhängigkeit N_k von K berechnet werden. Wird dem experimentellen Wert N_k der Parameter K zugeschrieben, kann nach Gleichung (1) die Geschwindigkeitskonstante k der homogenen Reaktion berechnet werden.

Stellt die Abhängigkeit des Ringstromes vom Scheibenstrom eine Parabel dar, deren Schulter in eine Gerade parallel zu einer Geraden mit der Neigung N_0 übergeht, dann verläuft die homogene Reaktion mit einer Kinetik 2. Ordnung.

Aus der Analyse solcher Kurvenläufe bei zumindest zwei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten kann die Geschwindigkeitskonstante der entsprechenden Reaktion bestimmt werden.

Um die Geschwindigkeitskonstante der Bromierung von Acetanilid zu bestimmen, wurde an der Scheiben-Elektrode Br_2 aus Br^- erzeugt. Die Reaktion von Br_2 mit Acetanilid verläuft unter Bildung von *p*-Bromacetanilid⁶ zweistufig^{4,5}:



Rao und *Mali*⁴ untersuchten die Reaktion nach der Methode der kontinuierlichen Strömung, wobei sie feststellten, daß diese eine Reaktion 2. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante $k = 445,0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ darstellt. Der langsamste Reaktionsschritt wird durch die Bildung der Zwischenstufe II charakterisiert. *Nanjan* und *Ganesan*^{7,8} wiesen nach, daß sie eine Reaktion 3. Ordnung darstellt — 1. Ordnung bezogen auf das Acetanilid und 2. Ordnung bezüglich Br_2 . Sie stellten fest, daß mit einer Lösungsverdünnung auch die Reaktionsordnung herabgesetzt wird. *Dial*⁵ untersuchte den Mechanismus der Bromierung von N-Methylacetanilid. Er stellte fest, daß der die Bromierungsgeschwindigkeit kontrollierende Teilschritt von der Br^- -Konzentration abhängig ist. In einer Lösung, die keine Br^- -Ionen enthält, kontrolliert der erste Teilschritt die Reaktionsgeschwindigkeit. In einer Lösung mit einer Br^- -Konzentration von 0,5 mol stellt die Ablösung des Protons vom Zwischenprodukt den die Geschwindigkeit kontrollierenden Prozeß dar. In beiden Fällen sind es Reaktionen 2. Ordnung.

Die Literaturwerte für die Geschwindigkeitskonstanten der Bromierung von Acetanilid werden in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. *Kinetische Parameter der Acetanilidbromierung in wäßrigen Lösungen*

<i>n</i>	<i>k</i>	<i>t</i> (K)	<i>E</i> (kcal/mol)	Lit.; Methode
2	445,0 $M^{-1} s^{-1}$	298	6,67	4; A
3	4,9 $M^{-2} s^{-1}$	299	$7,5 \pm 0,14$	7, 8
3	4,68 $M^{-2} s^{-1}$	299	$7,5 \pm 0,14$	7, 8
3	0,058 $M^{-2} s^{-1}$	303	—	9; B
3	0,061 $M^{-2} s^{-1}$	303	—	9; B

Methode A — kontinuierliche Strömung, B — Isolation.

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden an Ring-Scheiben-Elektroden, die von den Autoren projiziert und hergestellt wurden, durchgeführt. Die Elektroden wurden aus einer Platin—Iridium-Legierung (Pt + 3% Ir) hergestellt, wobei die von *Opekar* und *Beran*¹⁰ beschriebene Technik verwendet wurde. Die charakteristischen Größen der verwendeten Elektroden werden in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. *Geometrische Charakteristik der verwendeten Ring-Scheiben-Elektroden*

Elektrodenparameter	Elektrode	
	Nr. 1	Nr. 2
r_1	$0,319 \pm 0,004$ cm	$0,321 \pm 0,004$ cm
r_2	$0,326 \pm 0,004$ cm	$0,332 \pm 0,004$ cm
r_3	$0,420 \pm 0,004$ cm	$0,420 \pm 0,004$ cm
$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1$	0,067	0,101
$\beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3$	1,21	1,139
N_0 theoret.	0,415	0,397
N_0 exp. (gemittelt aus 20 Messungen)	$0,427 \pm 0,008$	$0,397 \pm 0,004$

r_1 — Radius der Scheibenelektrode, r_2 — innerer Radius der Ringelektrode, r_3 — äußerer Radius der Ringelektrode, α — geometrischer Parameter für den Abstand zwischen den Elektroden, β — geometrischer Parameter für den Ring.

Für die Messungen wurde ein Antriebsystem, das die Änderung der Elektrodengeschwindigkeit in den Grenzen von 25 bis 800 rad s^{-1} ermöglicht, ein Umdrehungszähler und ein gekoppelter Amperostat-Potentiostat eigener Konstruktion¹¹ verwendet.

Bei der Durchführung der Messungen wurden Stromdichten von 0,1 bis 1 mA verwendet. Das Potential der Ring-Elektrode wurde auf dem Niveau $0,0 \pm 0,5$ mV in bezug auf die EMK gehalten.

Die in der Tabelle 2 angegebenen N_0 -Werte wurden in einer Lösung der Konzentration $[\text{Br}^-] = 0,09 M$ in $1 M\text{-H}_2\text{SO}_4$ bestimmt. Diese Werte behalten ihre Richtigkeit für Winkelgeschwindigkeiten im Intervall von 40 bis 700 rad s^{-1} bei.

Um die Geschwindigkeitskonstante der Bromierung zu bestimmen, wurde eine Acetanilidkonzentration von $2,5 \times 10^{-3} M$ in $1,34 n\text{-H}_2\text{SO}_4$ sowie eine KBr-Konzentration im Bereich von 0,03 bis $0,17 M$ angewendet.

Die Umlaufgeschwindigkeiten der Elektroden wurden in den Grenzen von 300 bis 700 rad s^{-1} geändert.

Die Messungen wurden bei der Temperatur 298 K ausgeführt.

In Abb. 1 wurde eine typische Abhängigkeit des Ringstromes vom Scheibenstrom dargestellt.

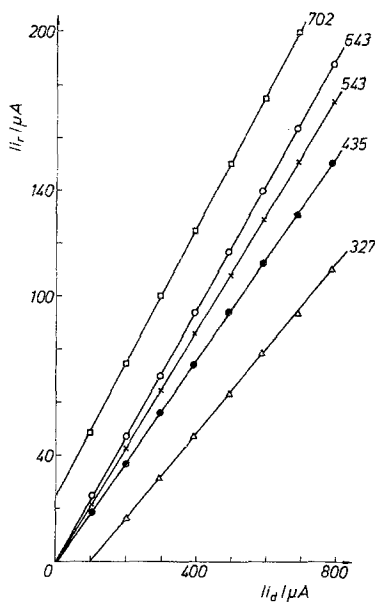


Abb. 1. Abhängigkeit des Ringstromes vom Scheibenstrom für die Bromierungsreaktion von Acetanilid, erhalten auf der Elektrode Nr. 2 in der Lösung: $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} M$; $[\text{Br}^-] = 0,159 M$; $[\text{H}^+] = 1,34$ (298 K). Winkelgeschwindigkeit in rad s^{-1} angegeben; zwei Kurven ($\omega = 327, 702$) sind um eine Maßeinheit verschoben

Ergebnisse und Diskussion

Aus dem Verlauf der erhaltenen Abhängigkeiten geht hervor, daß die Bromierungsreaktion von Acetanilid in Übereinstimmung mit einer

Kinetik 1. Ordnung verläuft. Um die Geschwindigkeitskonstanten einer solchen Reaktion berechnen zu können, müssen die K -Werte für entsprechende N_k -Werte bekannt sein. Deshalb wurde ein Programm für den Computer MC Odra 1204 aufgestellt, nach dem die N_k -Werte berechnet werden. Die erhaltenen Abhängigkeiten sind in Abb. 2 wiedergegeben.

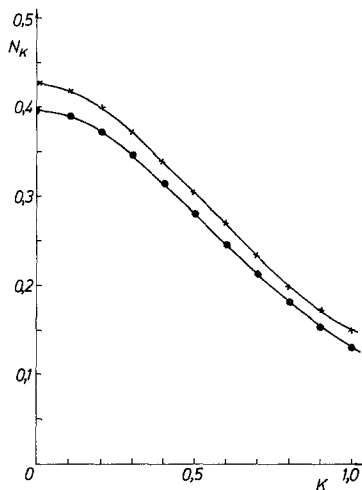


Abb. 2. Theoretische Abhängigkeit N_k von K . x für die Elektrode Nr. 1; ● für die Elektrode Nr. 2

Die Abhängigkeit des Ringstromes vom Scheibenstrom für die Bromierungsreaktion von Acetanilid ergibt Geraden mit verschiedenen Neigungen (N_k), die von der Winkelgeschwindigkeit, Acetanilidkonzentration sowie anderen Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung beeinflussen, abhängig sind. Den experimentellen N_k -Werten wurden entsprechende K -Werte zugeordnet.

Aus der Gleichung (1) geht hervor, daß die Abhängigkeit K^2 von $\frac{c}{\omega}$ eine Gerade ergeben sollte, die durch den Koordinatennullpunkt verlaufen soll. Solche Abhängigkeiten sind für die untersuchte Reaktion in Abb. 3 dargestellt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Bromierungsreaktion von Acetanilid ändert sich mit der Br^- -Konzentration. Eine solche Abhängigkeit kann Aussagen über die Natur des Bromierungsreagens und über den die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Teilschritt lie-

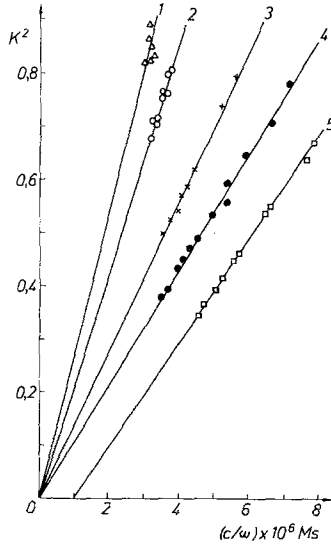
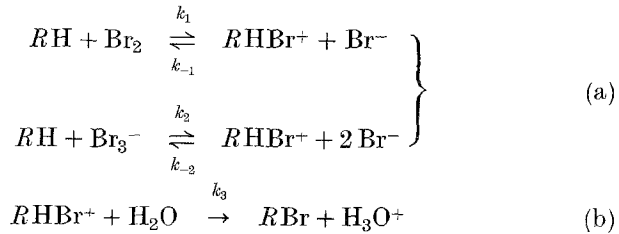


Abb. 3. Abhängigkeit K^2 von c/ω bei verschiedenen Br^- -Konzentrationen: 1 0,033; 2 0,059; 3 0,114; 4 0,159; 5 0,173; $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} M$; $[\text{H}^+] = 1,34$ (298 K); eine Kurve ist um eine Maßeinheit verschoben

fern. Unter Annahme, daß nur Br_2 und Br_3^- die Bromierungsreagentien sind, verläuft die Reaktion wie folgt:



wobei RHBr^+ ein Zwischenprodukt des Typs eines *Wheland*-Komplexes¹² darstellt. Die Gleichung für die allgemeine Geschwindigkeitskonstante (k) eines solchen Systems hat die Form¹³:

$$\frac{1}{k(1 + K[\text{Br}^-])} = \frac{k_{-1}[\text{Br}^-]}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1 + k_2[\text{Br}^-]} \quad \text{(2)}$$

wobei K die Geschwindigkeitskonstante für die Bildungsreaktion der Br_3^- -Ionen ist.

Wenn das Bromierungsreagens nur Br_2 ist, dann nimmt die Gleichung (1) die folgende Gestalt an:

$$\frac{1}{k(1 + K[\text{Br}^-])} = \frac{k_{-1}[\text{Br}^-]}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1} \quad (3)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß mit Erhöhung der Br^- -Konzentration der Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante $k(1 + K[\text{Br}^-])$ linear mit $[\text{Br}^-]$ abnimmt.

Verläuft die Bromierung mittels Br_2 und Br_3^- unter der Voraussetzung $k_3 \gg k_{-1}[\text{Br}^-] + k_{-2}[\text{Br}^-]^2$ ergibt sich die Gleichung (4):

$$k(1 + K[\text{Br}^-]) = k_1 + k_2 K[\text{Br}^-] \quad (4)$$

In diesem Falle können wir wegen der linearen Beziehung zwischen $\{k(1 + K[\text{Br}^-])\}^{-1}$ und $[\text{Br}^-]$, k_1 und k_2 bestimmen.

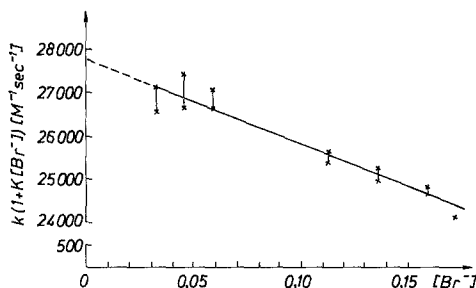


Abb. 4. Abhängigkeit $k(1 + K[\text{Br}^-])$ von $[\text{Br}^-]$ für die Acetanilidbromierung; $[\text{H}^+] = 1,34$; $T = 298 \text{ K}$

Wenn $k_3 \ll k_{-1}[\text{Br}^-] + k_{-2}[\text{Br}^-]^2$ ist, folgt Gleichung (5):

$$\frac{1}{k(1 + K[\text{Br}^-])} = \frac{k_{-1}[\text{Br}^-]}{k_1 k_3} \quad (5)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich aus der Abhängigkeit $\frac{1}{k(1 + K[\text{Br}^-])}$ von $[\text{Br}^-]$ das Verhältnis $\frac{k_{-1}}{k_1 k_3}$ bestimmen.

Die Änderungen der Geschwindigkeitskonstante der Bromierung von Acetanilid wurden bei Änderungen der Br^- -Konzentration auf den Abb. 4 und 5 dargestellt. Mit der Erhöhung der Br^- -Konzentration nimmt die Konstante $\{k(1 + K[\text{Br}^-])\}$ im untersuchten Bereich entsprechend einer linearen Beziehung zwischen ihrem Kehrwert und $[\text{Br}^-]$ ab. Die Gerade verläuft jedoch nicht durch den Koordinaten-

nullpunkt. Die erhaltene Abhängigkeit kann durch die Gleichung (3) beschrieben werden. Dieses verweist darauf, daß über die Bromierungsgeschwindigkeit des Acetanilids in einer Lösung von $[H^+] = 1,34$ die

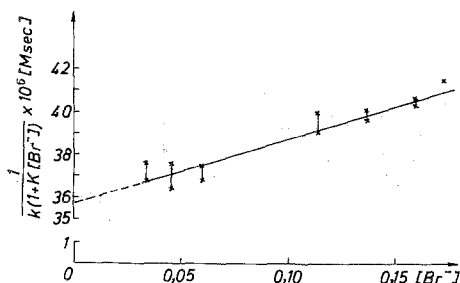


Abb. 5. Abhängigkeit $\frac{1}{k(1+K[Br^-])}$ von $[Br^-]$ für die Acetanilidbromierung; $[H^+] = 1,34$; $T = 298\text{ K}$

Reaktion von Acetanilid mit Br_2 entscheidet. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion bei verschiedenen Br^- -Konzentrationen wurden in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der Acetanilidbromierung, bestimmt an der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode

$[Br^-]$	0,033	0,045	0,059	0,114	0,136	0,159	0,173
$k (M^{-1} s^{-1})$	17 530	15 670	13 820	9 050	7 900	6 990	6 400

Bei den durchgeführten Berechnungen wurde angenommen, daß $K = 16$ beträgt und den Mittelwert der Literaturdaten darstellt.

Die geringe Genauigkeit dieser Konstante sowie ihre unbekanntene Abhängigkeit von der Temperatur kann auf den Verlauf der erhaltenen Abhängigkeiten einen Einfluß haben. Die Werte für die Konstante K , die auf der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode erzielt wurden, lassen sich nicht mit denen von Rao und Mali⁴ erhaltenen vergleichen, obwohl in beiden Fällen eine Kinetik 2. Ordnung festgestellt wurde.

Rao und Mali bestimmten die Geschwindigkeitskonstante der Acetanilidbromierung nach der Methode der kontinuierlichen Strömung, wobei das Br_3^- -Ion das prinzipielle Bromierungsmittel darstellte. In

einem solchen System ist die Bildung des Zwischenkomplexes mit dem Br_3^- -Ion der langsamste Reaktionsschritt.

Die erzielten Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten der Acetanilidbromierung in Abhängigkeit von der Br^- -Konzentration deuten darauf hin, daß das Bromierungsmittel unter den Bedingungen der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode hauptsächlich Br_2 ist. Deshalb stellt in diesem Falle die Reaktion der Bildung eines Zwischenkomplexes, aber mit Br_2 , den langsamsten Reaktionsschritt dar.

Außerdem wurde ein großer Einfluß des pH -Wertes der Lösung auf die Bromierungsgeschwindigkeit des Acetanilids festgestellt. Hier wurde ebenfalls die experimentelle Bestätigung für das Vorhandensein des von *Wheland* postulierten Gleichgewichtes erzielt.

Die verwendete Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Bromierung organischer Verbindungen besitzt folgende Vorteile:

Da an der Elektrode Brom gebildet wird, das direkt mit dem Acetanilid reagiert, kann man die Messungen auch für Lösungen, die nur geringe Bromidkonzentrationen enthalten, durchführen; das ist bei anderen Methoden durch die Flüchtigkeit des Broms erschwert. Dadurch ist auf diesem Wege mittels Extrapolation die Geschwindigkeitskonstante der Acetanilidbromierung für die Nullpunktkonzentration der Bromidionen bestimmbar. Der erzielte Wert dieser Konstante beträgt $27\,800\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

Durch die Dichteänderung des Ringstromes erhält man auf einfache Weise die Änderung des Verhältnisses der Substratkonzentrationen der Reaktion durch die Ausnutzung der gleichen Lösung.

In der Praxis verwendet man häufig die elektrochemische Bromierung organischer Verbindungen und in diesem Falle ist zur Untersuchung der Prozeßkinetik besonders die Titrationsmethode in der Diffusionsschicht geeignet. Dieses betrifft auch die Bestimmung organischer Substanzen mittels der coulometrischen Titrationsmethode.

Im Vergleich mit der Methode der kontinuierlichen Strömung ist die Menge der hier verwendeten Lösung ungefähr 100fach kleiner.

Die Titrationsmethode in diffuser Schicht erlaubt die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten in einem breiten Bereich — für Reaktionen 1. Ordnung von $3 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ bis 10^3 s^{-1} und für Reaktionen 2. Ordnung von 3×10^{-2} bis $10^7\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (!).

Die oben dargestellten Vorteile der Titrationsmethode in diffuser Schicht sowie die kurzen Meßzeiten (die Messung und die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante dauert ca. 4 Stunden) bieten sehr gute Bedingungen zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Kinetik des Bromierungsprozesses.

Literatur

- ¹ *Albery W. J., Hitchman M. L.*, Ring-disc-electrodes. Oxford: Clarendon Press. 1971.
- ² *Prater K. B., Bard A. J.*, J. Elektrochem. Soc. **117**, 207 (1970).
- ³ *Albery W. J., Drury J. S.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1972**, 68, 468.
- ⁴ *Rao T. S., Mali S. I.*, Z. Physik. Chem. N. F. **84**, 255 (1973).
- ⁵ *Dial J. L.*, Diss. Abstr. Int. B. **33**, 8, 3548 (1973).
- ⁶ *Orton K. J., Brandfird A. E.*, J. Chem. Soc. (London) **1972**, 986.
- ⁷ *Nanjan M. N., Ganesan R.*, Z. Physik. Chem. N. F. **91**, 183 (1974).
- ⁸ *Nanjan M. N., Ganesan R.*, Curr. Sci. India **41**, 650 (1972).
- ⁹ *Gnanapragasam N. S., Ramanujam R., Srinivasan S. F.*, Curr. Sci. India **45**, 862 (1976).
- ¹⁰ *Opekar F., Beran P.*, Rotujici diskova elektroda, CSAV, Praha, 1974.
- ¹¹ *Sykut K., Geca T.*, Biuletyn Patentowy PRL 21/78.
- ¹² *Wheland G. W.*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 900 (1942).
- ¹³ *Dubois J. E., Uzan R., Alcais P.*, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 611, 617.