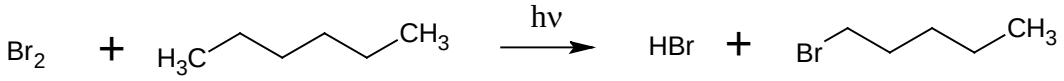
Philipps-Universität Marburg 12.11.2008

Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)
Torsten Lasse
Leitung: Dr. P. Reiß
WS 2008/09 Assistentin: Beate Abé

Schulversuch (Gruppe 2/Halogenierung): Bromierung von Hexan

Die Halogenierung durch Brom kann durch die entstehenden Farbveränderungen sehr gut visualisiert werden, so dass dieser Versuch zu den Standardexperimenten in der organischen Chemie zählen dürfte.

Reaktionsgleichung



Chemikalien und eingesetzte Substanzen

Eingesetzte Stoffe	Summen-formel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahren-kennzeich-nung	Schuleinsatz (nach HessGiss 2006/07)
n-Hexan	C_6H_{14}	80 mL	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62	F, Xn, N	SI, besondere Hinweise beachten
Brom	Br_2	wenige Tropfen	26-35-50	7/9-26-45-61	T^+, C, N	nicht erlaubt
Natriumthiosulfat Pentahydrat	$Na_2S_2O_3$ *$5H_2O$	entsprechend Ergebnis	~	~	~	~

Geräte

Erlenmeyerkolben 250 mL
Pasteurpipette
Indikatorpapier
Overhead-Projektor

Versuchsaufbau

-

Durchführung und Beobachtung

Im Abzug wurde ein Overhead-Projektor aufgebaut. Folgend wurden in einen Erlenmeyerkolben 80 mL Hexan gegeben. Durch Zugabe einiger Tropfen Brom trat eine Rotfärbung des Ansatzes auf. Der Ansatz wurde für etwa 2 Minuten auf den ausgeschalteten Overhead-Projektor platziert. Es trat keine sichtbare Veränderung der Farbe auf (siehe Abbildung 1). Nun wurde das Licht des Projektors eingeschaltet. Innerhalb von etwa 2 Minuten trat eine Farbveränderung von hellrot, gelb bis zur vollständigen Entfärbung des Ansatzes auf. Eine leichte farblose Rauchentwicklung war festzustellen, das über den Kolben gehaltene Indikatorpapier (angefeuchtet) verfärbte sich rötlich (siehe Abbildung 2).

Abbildung 1

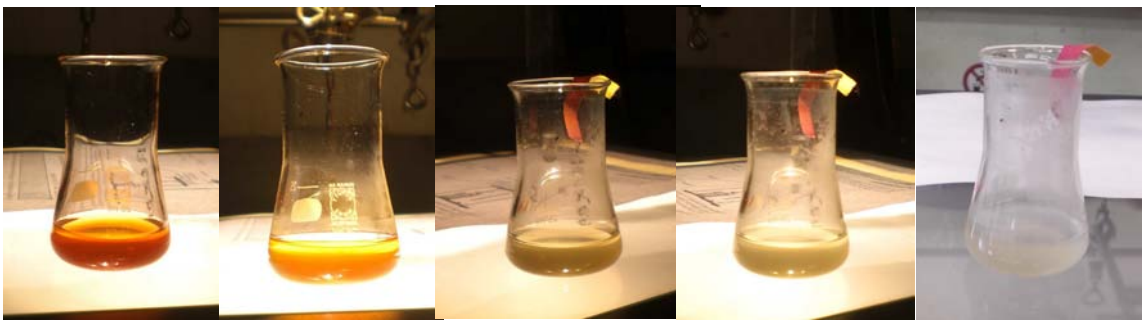


Abbildung 2: Farbveränderung des Ansatzes bei eingeschaltetem Licht

Entsorgung

Zur Entfernung der Bromreste wurde der Ansatz mit Natriumthiosulfat-Lösung versetzt. Nach Neutralisation konnte der Ansatz im organischen Lösungsmittelabfall entsorgt werden.
Das Thiosulfat wird dabei durch das Brom zum Sulfat oxidiert, unter wässrigen Bedingungen resultiert Natriumbromid, Schwefelsäure und Schwefel.

$Na_2S_2O_3 + H_2O + Br_2 \rightarrow 2\ NaBr + H_2SO_4 + S$

Der Schwefel wird als weisser Niederschlag wahrgenommen, der im weiteren Schritt durch Brom oxidiert wird.

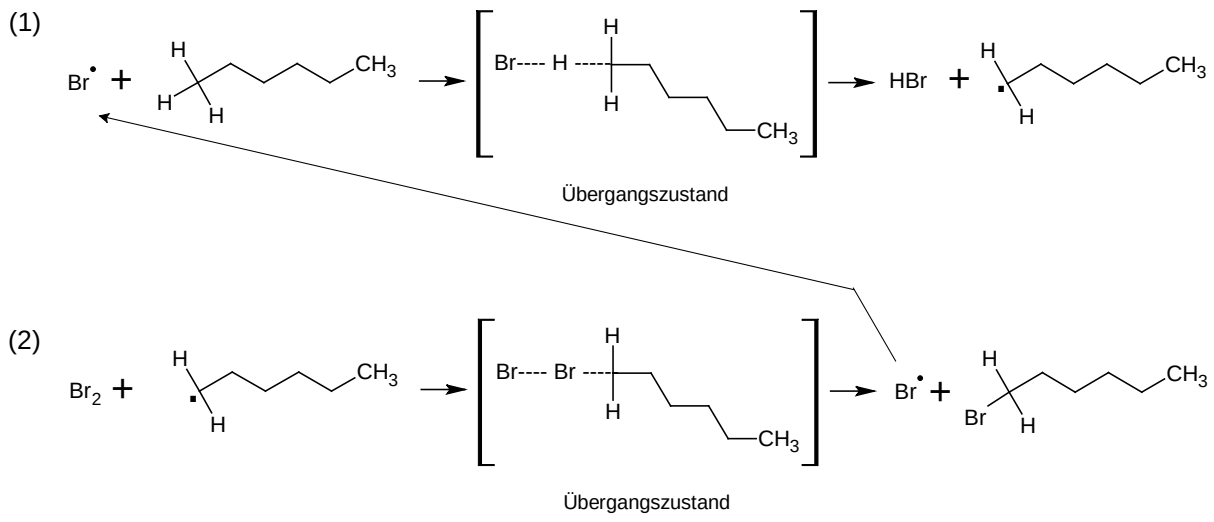
$S + 3\ Br_2 + 4\ H_2O \rightarrow 6\ HBr + H_2SO_4$

Fachliche Analyse

Alkane weisen eine Reaktionsträgheit bei Reaktionen auf, die nach einem Ionenmechanismus erfolgen. Sie sind jedoch äußerst reaktiv bei Radikalmechanismen. Eingeleitet durch eine homöopolare Bindungsspaltung, bedingt durch z.B. Hitzeinwirkung oder energiereiches Licht, treten Radikale auf, die sich je ein Elektron der Bindung teilen. Der Mechanismus der radikalischen Substitution (S_R) kann am Beispiel der hier durchgeführten Halogenierung von Hexan erläutert werden. Durch photolytische Spaltung des Brommoleküls entstehen zwei Bromradikale. Beim Brom reicht im Gegensatz zum Chlor schon das Licht einer Glühlampe für den Beginn der Reaktion aus.

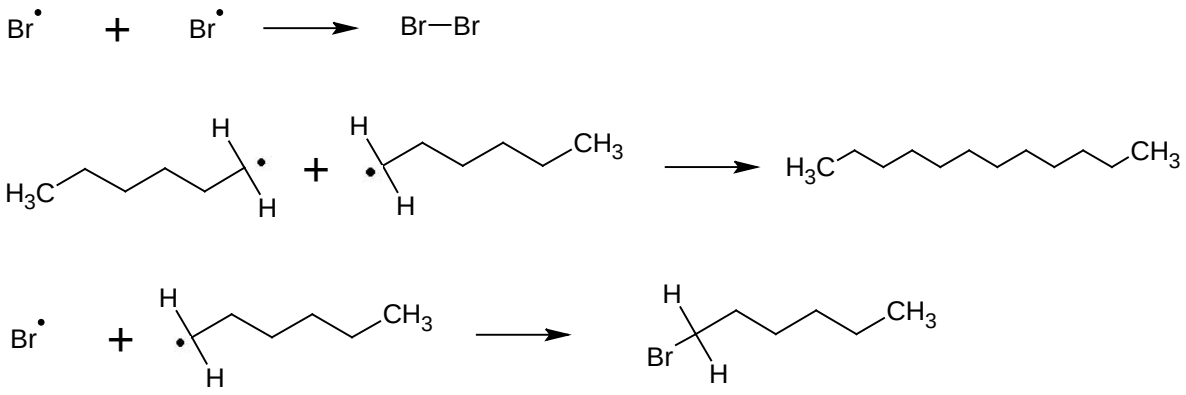
$$Br{-}Br \xrightarrow{h\nu} Br^{\bullet} + Br^{\bullet}$$

Dies wird als *Startreaktion* bezeichnet. In der nachfolgenden sog. *Kettenfortpflanzung* reagiert das Bromradikal mit dem Hexan. Dabei wird ein Übergangszustand gebildet, an dem das Brommolekül sich in gleicher Weise an das Wasserstoffatom annähert, wie die Bindung des Wasserstoffs zum Kohlenstoffatom gelöst wird.
Daraus entstehen das Hexyl-Radikal sowie der flüchtige Bromwasserstoff (s. 1), welcher im Versuch als Rauch bzw. Dampf erkennbar wurde (durch die rote Indikatorfärbung, saurer pH-Wert).



Als Reaktionsprodukt entstehen (über einen vergleichbaren Übergangszustand, jedoch mit einem Brommolekül) das Bromhexan sowie ein weiteres Bromradikal (s. 2). Dieses kann wiederum mit dem Hexan reagieren, so dass sich der Vorgang wiederholt.

Diese Reaktion kann sehr lange fortgesetzt werden. Schließlich kommt es zu sog. *Kettenabbruchreaktionen* (Termination) durch Rekombination zweier Bromradikale (zu Br_2), zweier Hexylradikale oder zur weiteren Bildung von Bromhexan. Bedingt dadurch, reduziert sich die Anzahl an vorliegenden Radikalen, so dass die Reaktion schließlich zum Stillstand kommt.



Durch die zunehmende Umwandlung des Broms in Bromhexan tritt schließlich die Entfärbung auf. Bei ausgeschaltetem Licht war in diesem Fall keine Reaktion zu beobachten, trotzdem tritt auch hier aufgrund des Tageslichtes (bzw. der schwächeren Beleuchtung) eine sehr langsame Entfärbung auf. Bei der hier vorliegenden Monosubstitution tritt die Bromierung an einem primären Kohlenstoffatom auf. Aufgrund der abnehmenden Stabilität von tertiären, sekundären und schließlich primären Alkylradikalen (bedingt durch stabilisierende Wirkung der Hyperkonjugation) sind prinzipiell auch Mehrfachsubstitutionen möglich. Ein bekanntes Beispiel hierfür stellen die ein- bis mehrfach substituierten Chlormethane dar. Dichlormethan ist ein oft verwendetes Lösungsmittel, Trichlormethan ist besser unter dem Trivialnamen Chloroform bekannt.

Methodisch-didaktische Analyse

Der Versuch kann im Rahmen der Einführung in die Chemie der Alkane in der Jahrgangsstufe 10 durchgeführt werden. Einleitend kann er den Schülern den typischen Reaktionsmechanismus der Alkane, die radikalische Substitution am Beispiel der Bildung von Halogenalkanen, verdeutlichen. Die Wissensgrundlage für weiterführende Themen, wie die thematische Behandlung von FCKW, kann durch einen derartigen Versuch geschaffen werden.

Der zeitliche Aufwand des Versuches, sowohl in der Vorbereitung als auch in der Nachbereitung, liegt jeweils bei etwa 2 Minuten, die Durchführung dauert aufgrund der Wartezeiten etwa 5 Minuten. Der Geräteaufwand ist sehr gering. Der Overhead-Projektor sollte jedoch vor jeder

möglichen Kontamination mit Brom entsprechend geschützt werden. Brom darf in der Schule nur im Lehrerversuch verwendet werden, daher handelt es sich hier um ein klassisches Demonstrationsexperiment dar. Zur Entsorgung des restlichen Broms ist eine Natriumthiosulfat-Lösung anzusetzen.

Der Versuch kann in der Regel nicht misslingen, er ist sehr einfach durchzuführen. Die farbliche Reaktion sollte den zugrunde liegenden Mechanismus sehr gut verdeutlichen; durch die Verwendung des Overhead-Projektors kann dies auch auf eine Leinwand (oder Wand) projiziert werden.

Literatur

Becker HGO: Organikum; 22. Auflage 2004, Wiley-VCH, Weinheim

McMurry J: Organic Chemistry, 4. Auflage 1996, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, CA, USA

Idee aus:

http://www.xlab-goettingen.de/pics/medien/1_1097852325/Organische_Reaktionsmechanismen.pdf ; Zugriff am 12.11.08

http://www.chids.de/dachs/praktikumsprotokolle/PP0077Bromierung_von_Hexan.pdf ; Zugriff am 12.11.08

http://www.uni-koeln.de/ew-fak/Chemie/material/fachdid_praktikum/36_bromierung_von_heptan.pdf - dargestellt für Heptan; Zugriff am 11.11.08

Weitere Quellen:

Hessisches Gefahrstoffinformationssystem Schule; http://www.hessgiss.de/ ; Version 2006/07

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter http://www.kultusministerium.hessen.de/ ; Zugriff am 20.11.08