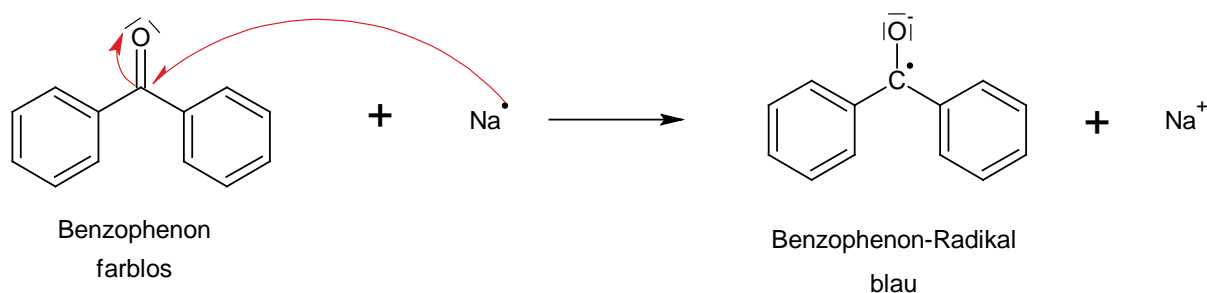


Gruppe 4 –vorgegebener Versuch

Reaktion aromatischer Ketone mit elementarem Natrium

Reaktion:



Zeitbedarf:

Vorbereitung: 15 min
 Versuchsdurchführung: 15 min
 Nachbereitung: 20 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
Benzophenon	C ₆ H ₅ COC ₆	2 Spatelsp.	36/37/38	26-36	Xi	S 1
Natrium	Na	1 Stk. Erbsengröße.	14/15-34	5-8-43-45	F, C	S 1 (Ersatzstoffprüfung)
Diethylether	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	10 mL	12-19-22-66-67	9-16-29-33	F ⁺ , Xn	S 1, (*)
Calcium-	CaCl	4	36	22-24	Xi	S 1

chlorid		Spatel sp				
Eisen(II)-sulfat Heptahydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 g	22	36/37/39	Xn	S 1
Iso-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	30 mL	11-36-67	7-16-24/25-26	F, Xi	S 1
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	30 mL	11	7-16	F	S 1

(*) Verwendung für unter 16-Jährige verboten. Ersatzstoffprüfung ist vorzunehmen. Die Verwendung ist nur gestattet, wenn das Lernziel nicht anders erreichbar ist

Geräte und Materialien:

- Reagenzglas
- Becherglas (50 mL)
- Teststreifen für den Nachweis von Peroxiden im Lösungsmittel
- Glastrichter
- Porzellanschale
- Messer
- Pinzette
- Filterpapier

Versuchsaufbau:



Abb. 1: benötigte Geräte und Chemikalien.

Versuchsdurchführung:

Man gibt etwa 10 mL Diethylether in ein 50 mL Becherglas und überprüft, ob Peroxide im Lösungsmittel enthalten sind. Sind auf diese Weise Peroxide im Ether nachweisbar, so gibt man ein wenig einer wässrigen Eisen(II)-sulfat-Lösung (0,5 g in 10 mL Wasser) zum

Diethylether. Anschließend trennt man die organische Phase durch Absaugen mit einer Tropfpipette von der wässrigen Phase ab. Der Ether wird nun mit wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet. Sind keine Peroxide enthalten, so wird der Ether direkt getrocknet. Anschließend filtriert man das Calciumchlorid ab und gibt etwa 3 – 4 mL des trockenen Lösungsmittels in ein Reagenzglas. Nun entnimmt man ein etwa erbsengroßes Stück elementares Natrium und entfernt die Kruste in einer Porzellanschale und unter einem Film aus Paraffinöl. Zwecks Oberflächenvergrößerung wird das blanke Stück Natrium in mehrere kleinere Stücke zerteilt und in das Reagenzglas mit dem Ether gegeben. Alle Beobachtungen sind zu notieren.

Beobachtungen:

Nach dem Entfernen der Oxidkruste des Natriums weist dieses eine metallisch glänzende Oberfläche auf. Unmittelbar nach Zugabe des Natriums in die Diethylether-Benzophenon-Lösung verfärbt sich die Oberfläche des Natriums dunkelblau. Nach etwa zwei Minuten bilden sich blaue Schlieren, die von den Natriumstückchen ausgehen. Diese Schlieren ziehen sich in Richtung Oberfläche und entfärben sich wieder. Die Lösung bleibt klar. Nach etwa 10 bis 15 min bildet sich ein dunkelblauer bis schwarzer Bodensatz.



Abb. 2: Blaue Schlieren.

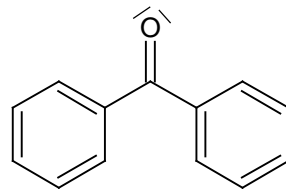
Entsorgung:

Die Reste der Kupfersulfatlösung wurden, sofern sie nicht in Kontakt zum Diethylether standen, in den Sammelbehälter für anorganische Lösungen gegeben. Der Teil der Kupfersulfatlösung, der zum Entfernen der Peroxide genutzt wurde, wurde in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittel gegeben. Alle Natriumreste wurden zunächst mit Isopropanol und anschließend mit Ethanol versetzt. Sobald sich das Natrium vollständig aufge-

löst hatte, wurde die Lösung neutralisiert und in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittel gegeben.

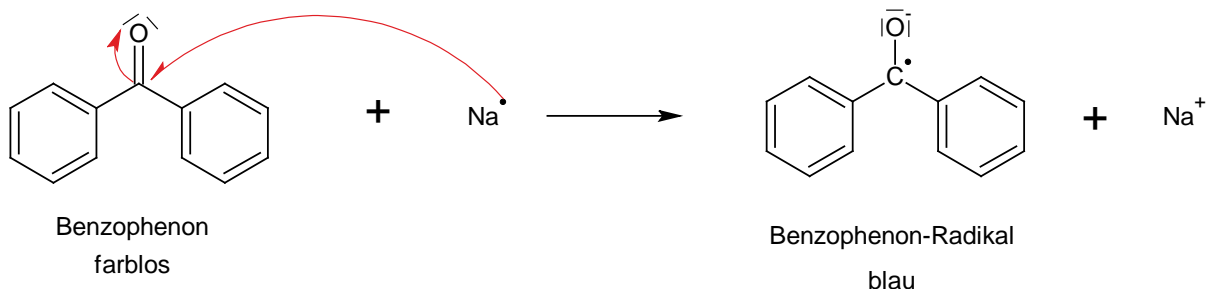
Fachliche Analyse:

Das Trocknen von organischen Lösungsmitteln zählt zu den Routinearbeiten in einem chemischen Labor und kann für den Ausgang eines Versuches von immenser Bedeutung sein. Viele Reaktionen laufen bei Anwesenheit von Wasser im Lösungsmittel nicht ab, oder setzen eine gewaltige Menge an Energie frei, die schnell zerstörerische Ausmaße annehmen kann. Deshalb ist es wichtig zu wissen, wann ein Lösungsmittel wasserfrei ist. Um dies zu erkennen verwendet man häufig Benzophenon als Indikator. Benzophenon ist aus zwei Benzolringen aufgebaut, die über ein Keton miteinander verbunden sind.



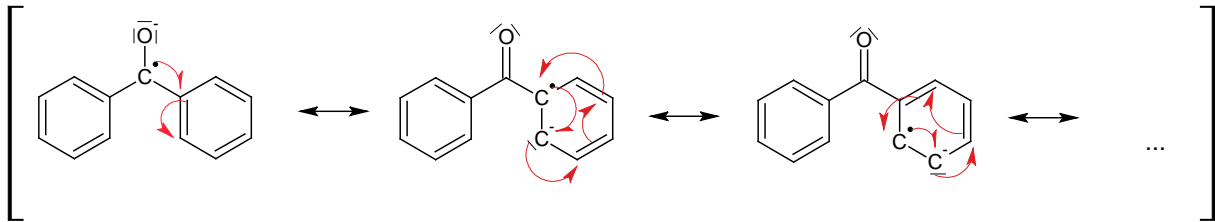
Benzophenon

Das Molekül hat einen unpolaren Charakter und lässt sich somit gut in unpolaren Lösungsmitteln wie z. B. Diethylether lösen. Das gelöste Benzophenon bildet klare, farblose Lösungen. Gibt man nun elementares Natrium in die Benzophenon-Lösung, so nimmt das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe das einzelne Valenzelektron des Natriums auf und bildet ein Radikal.



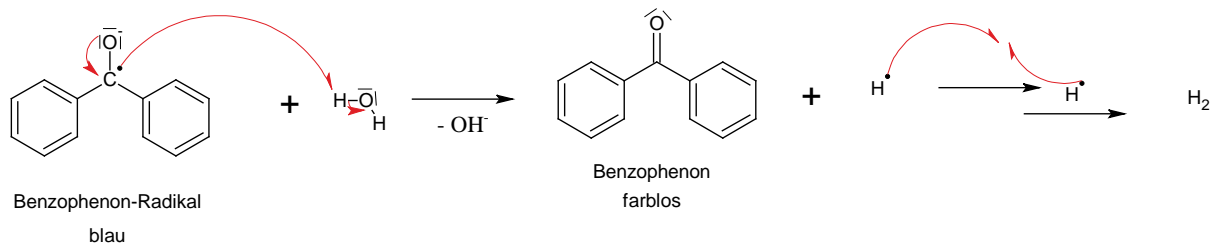
Die Reaktion wird angetrieben durch die positive Partiaalladung des C-Atoms der Carbonylgruppe und durch das Bestreben des Natriums Edelgaskonfiguration (im Falle des Natriums [Ne]-Konfiguration) zu erreichen.

Das einzelne Elektron des Radikals wird Mesomerie stabilisiert. Da alle C-Atome sp^2 -hybridisiert sind wird das Elektron delokalisiert und kann sich über das π -Bindungssystem über das gesamte Molekül ausbreiten.



Das aufgenommene Elektron besetzt das LUMO des Benzophenons. Zur Anregung dieses Elektrons auf ein höheres Energieniveau genügt die Einstrahlung von Licht des sichtbaren Bereiches des Wellenspektrums. Das Elektron absorbiert dabei die Photonen, die genau dem Wellenlängenbereich der Komplementärfarbe von blauem Licht entsprechen. Durch die so zugeführte Energie wird das Elektron auf das nächst höhere Energieniveau angehoben. Das kurzwellige, blaue Licht ist das einzige im sichtbaren Bereich des Wellenspektrums, das nicht absorbiert wird, so dass der Farbeindruck blau entsteht.

Bei Radikalen handelt es sich um sehr reaktive Spezies. Sind in dem vorliegenden Diethylether Wasser oder organische Peroxide vorhanden, kommt es sehr schnell zu Folgereaktionen, bei denen die Radikale „verbraucht“ werden. Dies soll exemplarisch an der Reaktion mit Wasser verdeutlicht werden.



Durch die sofortige Umsetzung des Benzophenon-Radikals zurück zum farblosen Benzophenon, kann sich die Lösung nicht färben. Sobald das Lösungsmittel wasser- und peroxidfrei ist, sind die oben beschriebenen Radikale in der Lösung enthalten und färben diese blau. Aufgrund der hohen Reaktivität des Radikals handelt es sich bei diesem Verfahren um einen sehr empfindlichen Test. Schon geringste Spuren von Wasser und Peroxiden reichen aus um eine quantitative Bildung des Benzophenon-Radikals zu verhindern. Durch die intensive Blaufärbung liefert dieser Test einen eindeutigen Befund über den Zustand des Diethylethers.

Um ein Lösungsmittel, wie z. B. den verwendeten Ether peroxidfrei zu bekommen, schüttelt man dieses mit einer Eisen(II)-sulfat-Lösung aus. Dabei werden die Peroxide durch das Ei-

sen(II) zu weniger reaktiven Verbindungen reduziert. Das Eisen(II) wird bei diesen Reaktionen zu Eisen(III) umgesetzt.

Eine Trocknung des Diethylethers kann durch Zugabe von wasserfreiem Calciumsulfat erreicht werden. Es hat die Eigenschaft, dass es in zwei unterschiedlichen Kristallgittern auskristallisieren kann. Die wasserfreie Modifikation neigt dazu Wassermoleküle aufzunehmen und in ihr Kristallgitter einzubauen. Auf diese Weise können auch kleinste Mengen an Wasser, die im Lösungsmittel enthalten sind entfernt werden.

Im durchgeführten Versuch färbte sich der Ether nicht dauerhaft blau. Es waren nur Blaufärbungen in Form von Schlieren, die sich nach kurzer Zeit wieder entfärbten zu beobachten. Aufgrund der Empfindlichkeit des Reagenzes hätte der Versuch vollständig unter Schutzgas stattfinden müssen, um die Neubildung von Peroxiden zu verhindern. Zudem können trotz der Zugabe von Calciumchlorid kleine Mengen von Wasser im Ether gelöst bleiben, die wie oben beschrieben der vollständigen Blaufärbung entgegenwirken.

Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

Der Versuch kann wie folgt in die Themengebiete des hessischen Lehrplans (G8) eingebettet werden.

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
11G.1	<u>Aromatische Kohlenwasserstoffe</u> : Eigenschaften und aromatische Struktur; Mesomerie.
11G.1	<u>Carbonylverbindungen</u> : Ketone.
11G.1	<u>Alkene, Diene</u> : Konjugierte, kumulierte, isolierte Doppelbindungen; Mesomeriebegriff; Grenzstrukturen.
11G.2	<u>Farbstoffe</u> : Natürliche und synthetische Farbstoffe, Struktur und Lichtabsorption, Mesomerie-Modell, Textilfärbung; Färbeverfahren (fakultativer Unterrichtsstoff).
12G.2	<u>Farbstoffe</u> : Licht und Farbe; Theorien der Farbigekeit; Einteilung der Farbstoffe nach Farbstoffklassen; Synthese von Farbstoffen; Färbetechniken; anorganische Farbmittel; pH-Indikatoren; Lebensmittel-farbstoffe; Farbfotografie; natürliche Farbstoffe und Pigmente.

2. Aufwand

Alle verwendeten Geräte und Materialien gehören zur Standardausstattung einer Chemiemammlung. Die verwendeten Chemikalien werden im Reagenzglasmaßstab eingesetzt, so dass der Versuch keine großen Kosten verursacht. Vorbereitung, Durchführung und Nachbereitung

sind auch als Schülerversuch innerhalb einer Doppelstunde durchführbar. Je nach der eingesetzten Menge an elementarem Natrium kann die Entsorgung der Natriumreste mehr Zeit in Anspruch nehmen. Der Versuch ist gut in der Schule durchführbar.

3. Durchführung

Der Versuch funktioniert unter optimalen Bedingungen. Dass heißt keinerlei Wasser- und Peroxidrückstände dürfen im Lösungsmittel enthalten sein. Um dies gewährleisten zu können ist die Arbeit unter Schutzgas erforderlich (vgl. **Fachliche Analyse**). Einen kleinen Effekt kann man auch unter normalen Bedingungen erzielen. Dieser ist allerdings nicht aus größerer Entfernung wahrnehmbar. Um die blauen Schlieren erkennen zu können, müssen die Schüler das Reagenzglas direkt vor Augen haben.

Nach HessGiss-Datenbank ist der Versuch aufgrund des verwendeten Diethylethers erst ab einem Mindestalter von 16 Jahren als Schülerversuch zugelassen. Zudem ist eine Ersatzstoffprüfung sowohl für den Ether, als auch für das elementare Natrium vorgeschrieben. Insgesamt ist der Versuch nur bedingt als Schulversuch geeignet.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: **Versuchsanleitung zum organisch-chemischen Praktikum Lehramt, Teil II**, Butenuth Skript.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, **Organische Chemie, Dritte Auflage**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- Reinhard Brückner, **Reaktionsmechanismen, 3. Auflage**, Elsevier GmbH, München, 2004.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank**, 2009, Zugriff: 19.05.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.