

Praktikum der Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Sarah Henkel

Name: Johannes Hergt

Datum: 16.11.2010

Gruppe 2: Alkane

Versuch (Halogenierung): Radikalische Substitution - Bromierung von Heptan

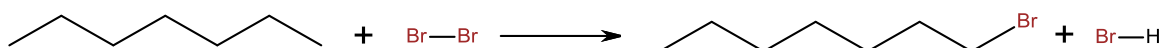
Zeitbedarf

Vorbereitung: 15 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 15 Minuten

Reaktionsgleichung



Chemikalien ^[1]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Heptan	C ₇ H _{16(l)}	Petrischale (zu ¾ gefüllt)	11-28-65-67-50/53	(2)-9-16-29-33-60-61-62	F, Xn, N	S1
Brom	Br _{2(l)}	5 Tropfen	26-35-50	(1/2)-7/9-26-45-61	T+, C, N	LV
Silbernitratlösung (w=0,05)	AgNO _{3(aq)}	Petrischale (zu ¾ gefüllt)	8-34-50/53	(1/2)-26-36/37/39	O, C, N	S1
Universalindikatorlg.		3 Tropfen				S1
Wasser	H ₂ O	Petrischale (zu ¾ gefüllt)				S1
Kupferblech	Cu _(s)					S1

Geräte

- 3 kleine Petrischalen (Durchmesser: 3 cm)
- 1 große Petrischale (Durchmesser: 15 cm)
- Quarzlampe oder Overheadprojektor
- Bunsenbrenner
- Stativmaterial

Aufbau

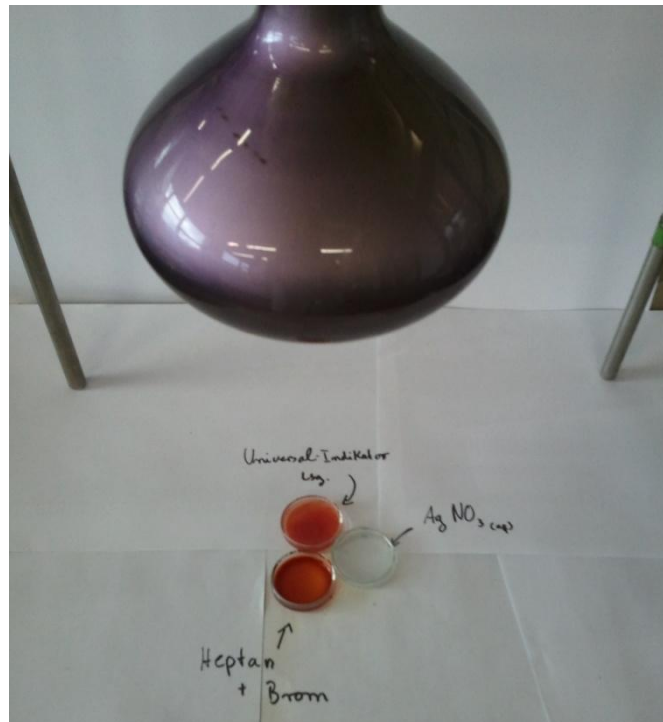


Abb. 1: Versuchsaufbau.

Durchführung

In drei kleine Petrischalen werden unterschiedliche Chemikalien gegeben: erstens eine Silbernitratlösung ($w=0,05$), zweitens eine Universalindikatorlösung und drittens Heptan. Zu Heptan werden nun fünf Tropfen Brom hinzugegeben. Die Petrischalen werden sodann mit einer großen Petrischale abgedeckt und die Quarzlampe eingeschaltet.

Nachdem die Reaktion stattgefunden hat, wird die Beilsteinprobe (im Abzug) durchgeführt. Dazu wird ein Kupferblech in der Bunsenbrennerflamme erhitzt und anschließend in die zu analysierende Flüssigkeit gehalten. Das benetzte Blech wird erneut in die Bunsenbrennerflamme gehalten.

Beobachtung

Nach dem Einschalten der Quarzlampe entfärbt sich das Heptan-Brom-Gemisch langsam (Farbumschlag von orange-braun nach farblos). An den Rändern der Universalindikatorlösung ist zudem ein Farbumschlag von rot nach gelb zu erkennen. Die Farbe der gesamten Lösung ändert sich jedoch nicht. Die Silbernitratlösung trübt sich. Des Weiteren ist eine Verfärbung (\rightarrow orange) des Papiers zu beobachten, die in dem Bereich auftritt, den die große Petrischale abdeckt (siehe Abb. 2).

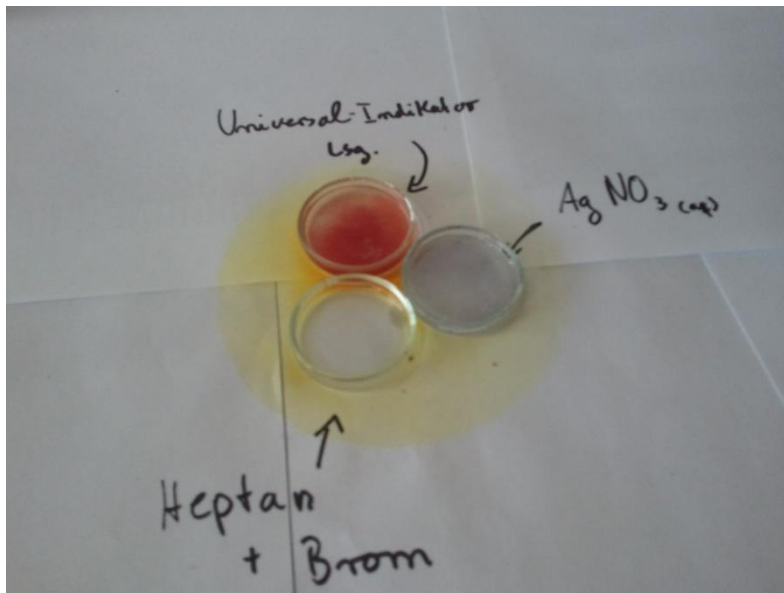


Abb. 2: Nach stattgefundenener Reaktion.

Bei der Durchführung der Beilsteinprobe, wird eine gut sichtbare, grüne Flamme beobachtet.

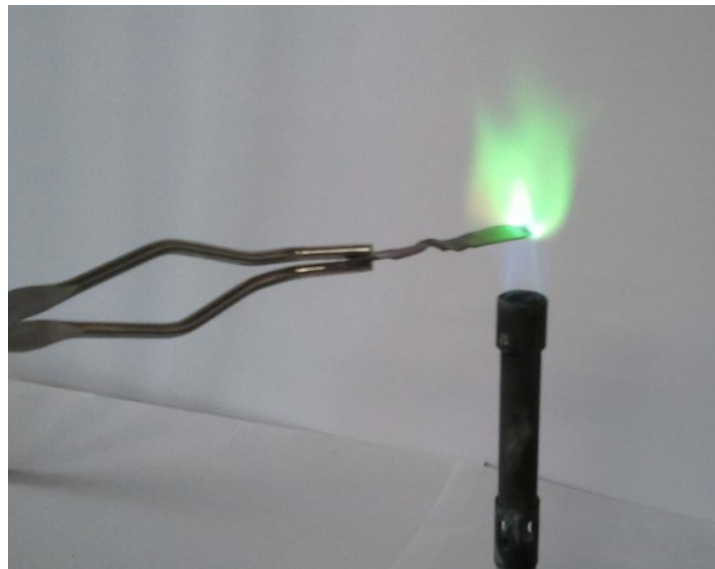
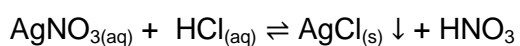


Abb. 3: Grüne Flammenfärbung bei Durchführung der Beilsteinprobe

Entsorgung

Entstandenes Bromheptan wird in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittelabfälle gegeben. Die Silbernitrat (bzw. Silberbromid)-lösung wird salzsauer in den Sammelbehälter für silberenthaltende Abfälle entsorgt:

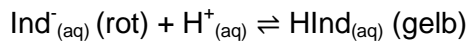


Die Universalindikatorlösung wird neutralisiert im Ausguss entsorgt.

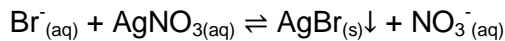
Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse ^[3-5,7]

Bevor die eigentliche Reaktion von Brom und Heptan und ihr Mechanismus genauer betrachtet und erklärt werden, sollten die Versuchsbeobachtungen der beiden Analysepetrischalen, also der Petrischalen mit Silbernitrat- und Universalindikatorlösung gedeutet werden.

Der Farbumschlag der Universalindikatorlösung zeigt an, dass ein Gas entstanden sein muss, welches, in Wasser gelöst, Protonen liefert:



Die Trübung der Silbernitratlösung zeigt an, dass Halogenidionen in Lösung gegangen sein müssen. Da mit Brom als Halogen gearbeitet wurde, liegt es nahe, dass nur Bromid für die Trübung verantwortlich sein kann:



Werden nun die Informationen aus beiden Nachweisen zusammengezogen, wird deutlich, dass Bromwasserstoff entstanden sein muss, welches, sobald es in Lösung geht, sowohl Bromidionen als auch Protonen zur Verfügung stellt.

Da sich das Heptan-Brom-Gemisch nach dem Einschalten der Quarzlampe relativ rasch entfärbt, deutet dies darauf hin, dass sich kein braun-oranges, elementares Brom mehr in der Petrischale befindet. Trotzdem fällt die Beilsteinprobe, als gängiger Nachweis für Halogene in organischen Verbindungen, positiv aus. Dies beweist, dass immer noch Brom, nun allerdings in gebundener Form, im Substrat vorhanden sein muss.

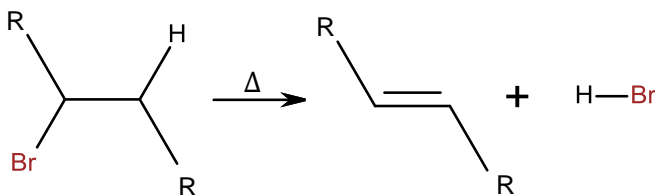
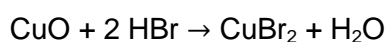


Abb. 4: Unter Entsättigung der C-C-Bindung wird Bromwasserstoff (Bromsäure) generiert

Zunächst wird bei der Beilsteinprobe Bromwasserstoff durch Erhitzen der Substanz (heißes Kupferblech) erzeugt. Dieser reagiert nun mit Kupferoxid zu Kupfer(II)bromid, dessen Kupfer(II)ionen in der Gasphase für die grüne Flammenfärbung verantwortlich sind.



Nun, da Edukte und Produkte der Reaktion bekannt sind, stellt sich die Frage nach dem Reaktionsmechanismus, nach dem Heptan halogeniert wird bzw. genauer gesagt bromiert wird.

Es handelt sich bei der Reaktion um eine radikalische Substitution, die durch eine homolytische Spaltung des Broms initiiert wird:

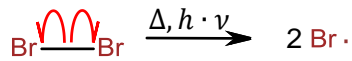
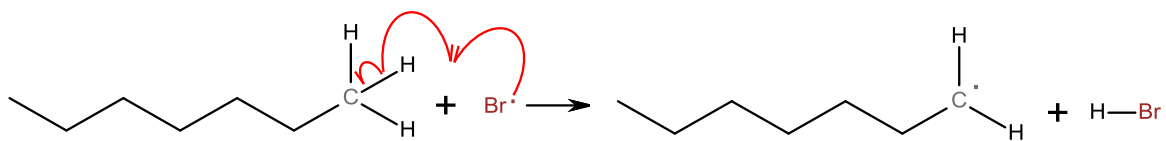
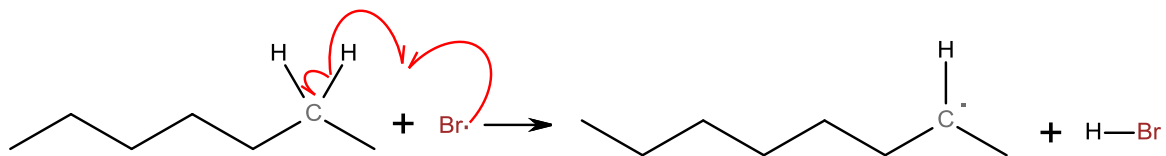


Abb. 5: Startreaktion - thermisch oder photochemisch initiierte homolytische Spaltung des Broms

Die Startreaktion kann als Beginn einer Kettenreaktion betrachtet werden. Dabei wird zunächst ein Alkylradikal gebildet:



1. Möglichkeit

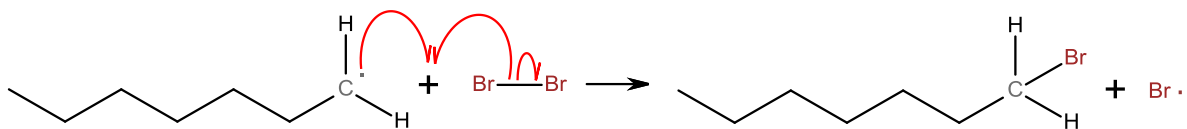


2. Möglichkeit

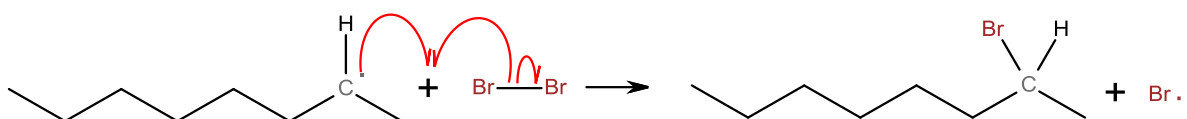
(Alkylradikalbildung sind an jedem weiteren Kohlenstoffatom des Heptans möglich)

Abb. 6: Erster Teil der Kettenfortpflanzung

Das gebildete Alkylradikal geht nun wiederum eine Reaktion mit dem elementaren Brom ein, wobei ein weiteres Bromradikal gebildet wird, welches nun wieder zur Alkylradikalbildung zur Verfügung steht. An dieser Stelle wird deutlich, weshalb man von einer radikalischen Substitution spricht, da nun Brom anstelle von Wasserstoff an Heptan gebunden ist.



1. Folgereaktion der 1. Möglichkeit (Abb. 5)

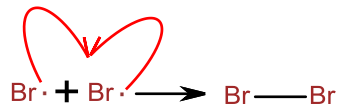


2. Folgereaktion der 2. Möglichkeit (Abb. 5)

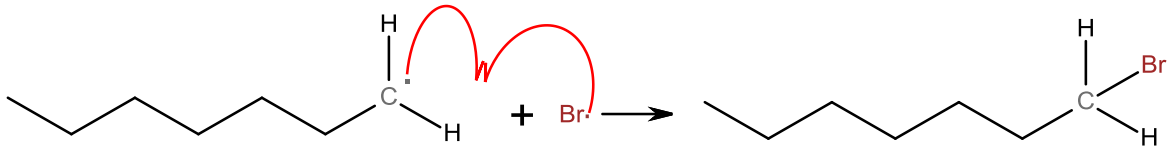
(Die Bromradikalbildung der anderen Möglichkeiten findet entsprechend statt)

Abb. 7: Zweiter Teil der Kettenfortpflanzung

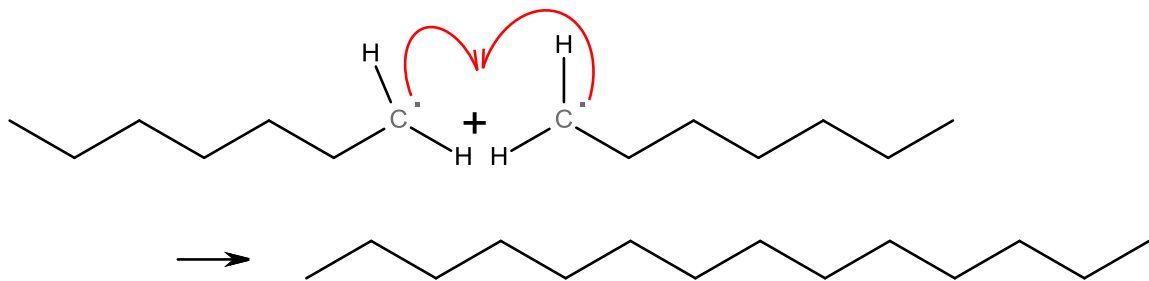
Nach der Kettenreaktion erfolgen dann Abbruchreaktionen, in denen gebildete Radikale miteinander in Reaktion treten:



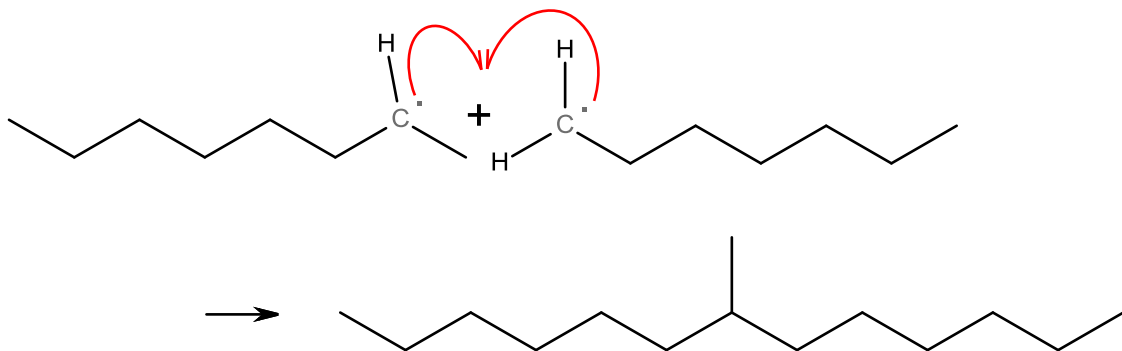
1. Möglichkeit



2. Möglichkeit (als Beispiel für Alkylradikal-Bromradikal-Reaktion)



3. Möglichkeit (Generierung von langkettigem Alkan)



4. Möglichkeit (Beispiel für die Generierung eines Alkans mit einem tertiären Zentrum)

Abb. 8: Abbruchreaktionen

Bei Betrachtung der Produkte der Abbruchreaktion wird deutlich, dass bei der radikalischen Substitution von Brom mit Heptan nicht ausschließlich Bromheptan hervorgeht. Zudem ist es wahrscheinlich, dass bei der Kettenreaktion nicht nur Erst- sondern auch Zweitsubstitutionen stattfinden, sodass Dibromheptan (oder noch höher substituiertes Heptan) entstehen kann. Insgesamt ist die Selektivität des Versuchs deshalb sehr gering ist.

Halogenwasserstoffe sind aus dem täglichen Gebrauch nicht wegzudenken. Kreditkarten, Fußbodenbeläge, Rohre und viele andere Gegenstände des Alltags bestehen aus Polyvinylchlorid, auch besser bekannt als PVC.

Früher wurden vermehrt Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) als Kühlmittel für Kühlschränke oder Treibgas in Sprühdosen verwendet. Auch FCKW werden über den radikalischen Substitutionsmechanismus gebildet. Auf Grund ihrer gesundheitlichen Unbedenklichkeit (FCKW sind sehr reaktionsträge) wurden sie in der Vergangenheit in großen Mengen hergestellt. Als jedoch 1985 das Ozonloch über der Antarktis entdeckt wurde, war rasch klar, dass ein Zusammenhang mit den langlebigen FCKW bestand. Fluorchlorkohlenwasserstoffe steigen in die Atmosphäre auf. Dort werden sie von UV-Licht zu Radikalen gespalten und reagieren mit dem Ozon (O_3) der Ozonschicht, welches die Erde wie ein Schutzmantel vor UV-Licht schützt. Auf Grund dessen werden heute deutlich weniger FCKW hergestellt.

Des Weiteren ist vielen Menschen Chloroform als Betäubungsmittel ein Begriff. Das oft im Labor eingesetzte Lösungsmittel ist ein relativ „simples“ Halogenalkan, wie es sein Name nach IUPAC „Trichlormethan“ preisgibt.

Methodisch-didaktische Analyse

1 Einordnung^[2]

Die radikalische Substitution an Alkanen wird im hessischen Lehrplan explizit unter dem Gesamtthema der Halogenkohlenwasserstoffverbindungen erwähnt und der Einführungsstufe der Oberstufe bzw. der 10. Klasse zugeordnet. Den Schülern sollten bereits die Eigenschaften und Strukturen der einfachen Kohlenwasserstoffe bekannt sein, da der Versuch auf diesen grundlegenden Kenntnissen aufbaut. Der Lerneffekt bei den Schülern ist größer, wenn diese neues Wissen mit altem verknüpfen können.

Die Beilsteinprobe ist als Nachweisreaktion ein sinnvoller Folgeversuch zur radikalischen Substitution, da er den Schülern zeigt, dass tatsächlich eine Halogenierung des Alkans erfolgt sein muss.

Beide, sowohl der Haupt- als auch der Folgeversuch bieten zudem eine gute Gelegenheit, Erkenntnisse und Regeln (wie z.B. Nomenklaturregeln) zu wiederholen und so das Wissen der Schüler zu festigen.

2 Aufwand

Der Versuch bedarf ein wenig, aber nicht übermäßig viel Vorbereitungszeit. Es müssen lediglich die Petrischalen vorbereitet werden, der Aufbau einer aufwändigen Apparatur ist nicht notwendig. Beim Hantieren mit Brom ist besondere Vorsicht geboten, sodass die Zugabe zum Heptan im Abzug stattfinden sollte. Die Beilsteinprobe sollte auf Grund der Bildung von Dioxinen ebenfalls im Abzug durchgeführt werden. Die Entsorgung der Chemikalien nach Durchführung des Versuchs nimmt ein wenig Zeit in Anspruch, ist aber auf Grund der geringen Mengen ebenfalls nicht sehr aufwändig.

Da mit relativ kleinen Mengen an Chemikalien gearbeitet wird (und der Versuch lediglich vom Lehrer durchgeführt wird, siehe 3 Durchführung), ist der Versuch auch nicht sehr kostspielig.

3 Durchführung

Da Brom in Schülerversuchen laut HessGISS nicht verwendet werden darf, ist dieser Versuch letztlich nur als Demonstrationsversuch des Lehrers durchführbar. Da anstelle der Quarzlampe als Energiequelle, ein Overheadprojektor im Unterricht verwendet werden kann, eignet sich der Versuch sehr gut als Demonstrationsversuch. Die farblichen Eindrücke und Änderungen werden dabei auf die Wand projiziert, um allen Schülern eine Versuchsbeobachtung zu ermöglichen. Zur sich anschließenden Beilsteinprobe könnte man nun einen Schüler nach vorne bitten, um diese vor dem Rest der Klasse durchzuführen (vor den entstehenden Dioxinen sollte dann allerdings gewarnt werden). Alternativ könnte man der Klasse den Auftrag geben, sich zu Hause über Nachweismethoden zum erzeugten Produkt zu informieren und die Beilsteinprobe dann erst in der darauffolgenden Stunde (neben anderen Nachweismethoden) durchführen.

Nachdem die Reaktion des Hauptversuchs stattgefunden hat, ist es sinnvoll, die Schüler beschreiben zu lassen, was sie gesehen haben. Auch die anschließende Deutung sollte möglichst von den Schülern selbst ausgehen. Der Lehrer sollte weniger erklären, sondern, wenn nötig, die Gedankengänge der Schüler leiten.

4 Versuchseffekt, Wissensvermittlung und Fazit

Mit seinen Farbumschlägen ist der Versuch visuell sehr Eindrucksvoll. Die Schüler können so das erworbene Wissen mit etwas Visuellem verbinden und die radikalische Substitution bleibt nicht nur ein theoretisches Phänomen, welches es später für die Klausur auswendig zu lernen gilt. Die Relevanz der radikalischen Halogenierung (insbesondere der Chlorierung) in der Industrie ist ein Aspekt, der dem Versuch einen Alltagsbezug verleiht. Der Versuch ist deshalb als Demonstration einer radikalischen Substitution und als Einführung in Reaktionsmechanismen der organischen Chemie sehr gut geeignet.

Quellenverzeichnis

Versuchsquelle: Autorenkollektiv: Elemente Chemie II. Erste Auflage. Ernst Klett Verlag. Stuttgart **2000**. S. 283.

- [1] GESTIS - Stoffdatenbank:
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(Zugriff am 17.11.2010).
- [2] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 17.11.2010).
- [3] Beyer, Hans und Wolfgang Walter: Lehrbuch der organischen Chemie. 24., überarbeitete Auflage. S. Hirzel Verlag. Stuttgart **2004** S. 12.
- [4] Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. Vierte Auflage. Wiley-VCH Verlag. Weinheim **2005**. S. 112 ff.
- [5] <http://www.was-ist-das-ozonloch.de/>
Titel: Das Ozonloch
Urheber: Mehdi Shafai
Zugriff am 23.11.2010