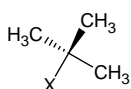


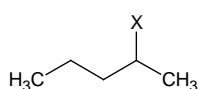
Gruppe 5 – Pflichtversuch

Reaktivität von Halogenalkanen

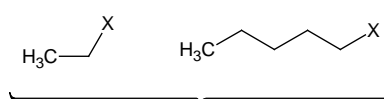
Strukturformeln:



tertiäres Halogenalkan



sekundäres Halogenalkan



primäre Halogenalkane



Trihalogenalkan

Zeitbedarf:

Vorbereitung:	15 min
Versuchsdurchführung:	10 min
Nachbereitung	10 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
1-Brombutan	C ₄ H ₉ Br	1 mL	11-36/37/38	16-26-33	F, Xi	S 1
2-Brombutan	CH ₃ CH ₂ CHBrCH ₃	1 mL	10-52/53	24	-	S 1
2-Chlor-2-methylpropan	(CH ₃) ₃ CCl	1 mL	11	7/9-16-29	F	S 1 möglich (*)
Bromethan	C ₂ H ₅ Br	1 mL	11-20/22-40	36/37	F, Xn	Keine Schülerexperimente erlaubt. (**)
Trichlormethan	CHCl ₃	1 mL	22-38-40-48/20/22	36/37	Xn	Keine Schülerexperimente erlaubt. (**)

Iodethan	C_2H_5I	1 mL	10- 36/37/38	23-26	Xi	S 1
ethanolische Silbernitrat- Lösung (w($AgNO_3$) = 1%)	C_2H_5OH $AgNO_3$	5 mL	11-34- 50/53	7-16-26- 45-60-61	F, C, N	S 1 (**)

(*) Umgang für unter 16-Jährige verboten. Das JArbSchG gestattet nur, wenn das Lernziel nicht anders erreichbar ist.

(**) Ersatzstoffprüfung besonders wichtig.

Geräte und Materialien:

- 6 x Reagenzgläser
- Reagenzglasständer
- Tropfpipette mit Pipettenhütchen
- Braune Glasflasche (50 mL)
- Spritze (2 mL) mit Kanüle

Versuchsaufbau:



Abb. 1.: Reagenzgläser mit den unterschiedlichen Halogenalkanen

Versuchsdurchführung:

In 6 Reagenzgläser wird jeweils 1 mL der folgenden Chemikalien gefüllt: 1-Brombutan, 2-Brombutan, 2-Chlor-2-methylpropan, Trichlormethan, Bromethan und Iodethan. Zu den Reagenzien werden nun etwa 10 Tropfen einer 1%-igen ethanolischen Silbernitrat-Lösung gegeben. Es wird die Reihenfolge der Substanzen notiert, in der die Salze ausfallen.

Beobachtungen:

Die Salzbildung fand in folgender Reihenfolge statt:

Reihenfolge	Lösungsmittel
1.	2-Chlor-2-methylpropan
2.	2-Brombutan
3.	1-Brombutan
4.	Iodethan
5.	Bromethan
6.	Trichlormethan (keine Salzbildung)

Beim 2-Chlor-2-methylpropan, 2-Brombutan und 1-Brombutan bildete sich schon nach wenigen Sekunden ein weißer bzw. weiß-gelber Niederschlag, der die Lösungen trübte. Beim Trichlormethan bildete sich auch nach mehreren Minuten kein erkennbarer Niederschlag. Erst nach Zugabe einer größeren Menge an ethanolischer Silbernitrat-Lösung war ein sehr schwacher Niederschlag in Form einer leichten Trübung erkennbar.



Abb. 2: Trübung nach Zugabe der ethanolischen Silbernitrat-Lösung



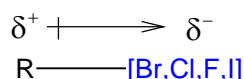
Abb. 3: Leichte Trübung nach der Zugabe weiterer ethanolischer Silbernitrat-Lösung.

Entsorgung:

Alle organischen Lösungen wurden neutral in den dafür vorgesehenen Sammelbehälter gegeben.

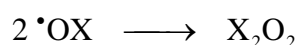
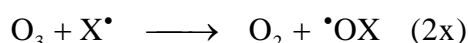
Fachliche Analyse:

Halogenalkane können durch radikalische Substitution aus Alkanen oder durch die Addition eines Halogens an eine C-C-Doppelbindung synthetisiert werden. Durch die hohe Elektronegativität der Halogengruppe ist die C-X-Bindung stark polarisiert.



Diese Polarisierung führt zu einem Dipol des Moleküls. Durch das Dipolmoment des Moleküls sind die intermolekularen Wechselwirkungen der Halogenalkane größer als die der entsprechenden Alkane. Dieser Umstand wirkt sich auf die Siedetemperatur der Halogenalkane aus, die damit auch allgemein höher liegt als die der entsprechenden Alkane.

Heutzutage werden mehr als fünfzehntausend halogenierte organische Verbindungen für kommerzielle Anwendungen produziert. Die Anwendungsfelder reichen dabei von Kunststoffen wie Polyvinylchlorid (PVC), über Lösungsmittel, industrielle Schmiermittel, Isolatoren, Herbizide, Pestizide bis hin zu Insektiziden (z. B. DDT) und sogar Arzneimitteln. Dabei wird die Langlebigkeit einzelner Verbindungen zunehmend zum Problem für die Umwelt. Ehemals als Treibmittel verwendete Chlorfluorkohlenwasserstoffe (FCKW) steigen in die Stratosphäre auf und stören dort das Sauerstoff-Ozon Gleichgewicht. Im oberen Bereich der Atmosphäre ist die UV-Strahlung wesentlich intensiver und spaltet die C-X-Bindung homolytisch zu sehr reaktionsfähigen Radikalen welche mit dem Ozon weiter reagieren.

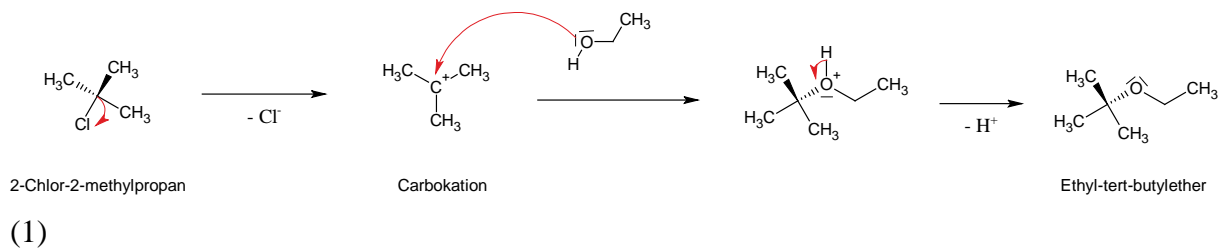


Ebenso können auch heute noch hochgiftige Substanzen wie z. B. Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), die seit den frühen 1970er Jahren verboten sind in signifikanten Mengen im Erdreich nachgewiesen werden.

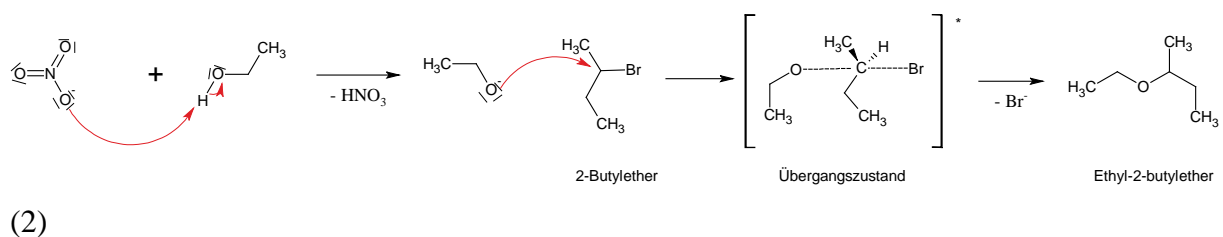
Die Reaktivität der Halogenalkane hängt stark vom Substitutionsgrad der Halogengruppe und von der Art des Halogens ab. Aufgrund der polarisierten C-X-Bindung eignen sich Halogenalkane gut für die Durchführung einer nucleophilen Substitution.

Unter den im oben beschriebenen Versuch bestehenden Reaktionsbedingungen reagieren tertiär substituierte Halogenalkane am schnellsten mit Ethanol. Versetzt man 2-Chlor-2-methylpropan mit dem polaren Lösungsmittel Ethanol, so dissoziiert das Halogenalkan leicht

zu einem Chlorid-Ion und einem Carbokation. Das Carbokation kann gut durch die zwei benachbarten Methylgruppen stabilisiert werden. Diese Methylgruppen schieben Elektronendichte in das nicht besetzte p-Orbital des positiv geladenen C-Atoms. Man nennt diesen Elektronentransfer Hyperkonjugation. Das O-Atom des Ethanols ist nucleophil genug, um mit einem freien Elektronenpaar am positiv geladenen C-Atom des Carbokations anzugreifen. Durch die Ladungsverschiebung ist nun das Sauerstoffatom einfach positiv geladen, so dass sich das Proton am O-Atom abspaltet. Als Produkt bildet sich Ethyl-tert-butylether. Da der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt allein von der Bildung des Carbokations abhängig ist, bezeichnet man die Reaktion als unimolekulare elektrophile Substitution (S_N1).



Am zweitschnellsten findet nach Zugabe von Ethanol die Reaktion mit einem sekundären Halogenalkan statt. In diesem Versuch wurde mit 2-Brombutan gearbeitet. Die Reaktion kann sowohl nach dem S_N1 - als auch nach dem S_N2 -Mechanismus ablaufen. Im betrachteten Versuch ist allerdings ein Reaktionsverlauf nach dem S_N1 -Mechanismus wahrscheinlicher. Für eine S_N2 -Reaktion müsste der Alkohol zunächst aktiviert werden, indem das Proton abstrahiert wird. Dies kann z. B. durch Reaktion mit einem Nitrat-Ion der Silbernitrat-Lösung geschehen. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist allerdings nicht besonders groß, da mit einer 1%igen Lösung gearbeitet wurde. Erst das Alkoholat ist nucleophil genug, um am C-Atom der C-Br-Bindung anzugreifen. In einem concertierten Prozess wird die C-O-Bindung ausgebildet, während die C-Br-Bindung aufgehoben wird. Dies geschieht über einen nicht isolierbaren Übergangszustand. Das Bromid-Ion wird schließlich als Abgangsgruppe abgespalten. Als Produkt erhält man Ethyl-2-butylether. Dieser Mechanismus ist ein Beispiel für eine Williamson'sche Ethersynthese. Man bezeichnet diese Reaktion als bimolekulare nucleophile Substitution, da die Reaktionsgeschwindigkeit von beiden Edukten abhängig ist.



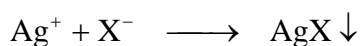
Im Falle einer wahrscheinlicheren S_N1 -Reaktion verläuft der Mechanismus analog zur oben beschriebenen Reaktion (1). Allerdings verläuft sie beim vorliegenden sekundären Halogenalkan langsamer als bei einem tertiären. Da beim sekundären Halogenalkan nur zwei benachbarte Methylgruppen vorhanden sind, kann das entstehende Carbokation weniger gut durch Hyperkonjugation stabilisiert werden, als ein tertiäres Carbokation.

Am langsamsten verläuft die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen bei den primären Halogenalkanen. Ein Reaktionsverlauf nach dem S_N1 -Mechanismus findet praktisch nicht mehr statt, da das entstehende primäre Carbokation nicht ausreichend durch die einzige benachbarte Methylgruppe stabilisiert werden kann. Die Reaktion verläuft ausschließlich nach dem S_N2 -Mechanismus. Der Mechanismus verläuft analog zum oben beschriebenen Mechanismus (2). Als Produkt wird Ethyl-1-butylether gebildet. Diese Reaktion ist ein Beispiel für eine Williamsonsche Ethersynthese.

Überraschend ist die beobachtete Rangfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten von 3. 1-Brombutan, 4. Iodethan, 5. Bromethan und 6. Trichlormethan. Die erwartete Rangfolge wäre 3. Trichlormethan, 4. Iodethan, 5. Bromethan und 6. 1-Brombutyl gewesen. Trichlormethan ist aufgrund der dreifachen Halogenidgruppen besonders nucleophil und fast gar nicht sterisch gehindert und müsste demnach am schnellsten reagieren. Aufgrund von sterischen Hinderungen folgt nun das Halogenethan. Iodethan ist gegenüber Bromethan reaktiver, da Iodid eine bessere Abgangsgruppe ist, als Bromid. Aufgrund der Größenverhältnisse der Atome ist das Überlappungsintegral des p-Orbitals des Bromatoms und dem sp^3 -Hybridorbital des C-Atoms größer als das Überlappungsintegral des p-Orbitals des Iodatoms und dem sp^3 -Hybridorbital des C-Atoms. Folglich ist die Br-C-Bindung stabiler als die I-C-Bindung. Die I-C-Bindung kann also leichter aufgehoben werden. Die Reaktion mit Iodalkanen ist somit begünstigt gegenüber der Reaktion mit Bromalkanen.

Durch die deutlich längere C-Kette müsste aufgrund sterischer Hinderungen das 1-Brombutan am langsamsten reagieren.

Dass eine Reaktion eine quantitative Umsetzung der Edukte zur Folge hatte, konnte mit Hilfe der Silbernitrat-Lösung beobachtet werden. In allen oben beschriebenen Reaktionen wird die Abgangsgruppe durch ein Halogenid-Ion beschrieben. Halogenide können mit Hilfe von Ag^+ -Ionen nachgewiesen werden. In Anwesenheit von Ag^+ -Ionen bilden sie ein schwerlösliches Salz, welches praktisch sofort als Festkörper ausfällt.



Je schneller die X^- -Ionen gebildet werden, desto schneller kann das Silbersalz ausfallen.

Die Abweichenden Ergebnisse können durch eine nicht zeitgleiche Zugabe der Silbernitrat-Lösung erklärt werden. Es ist möglich, dass die Reaktionen so schnell abgelaufen sind, dass die zeitliche Differenz der Einzelnen Zugaben zu groß war um aussagekräftige Ergebnisse bezüglich der Reaktionsrangfolge zu erhalten.

Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

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

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
9G.2	<u>Schwerlösliche Salze:</u> Nachweis ausgewählter Kationen und Anionen durch Fällung, Silberchloridniederschlag aus einer Silbersalzlösung als Beispiel für eine Recyclingmaßnahme.
10G	<u>Halogenalkane:</u> Nomenklatur; polare Elektronenpaarbindungen; permanente Dipolmoleküle / Tetraedermodell; Struktur- Eigenschafts-Beziehungen; Eigenschaften und Reaktionen / Nachweisreaktion; Umweltgefährdung durch CFKW in der Atmosphäre. Fakultativ: Bedeutung in Technik, Alltag, Umwelt; Toxizität.
12G.1	<u>Geschwindigkeit chemischer Reaktionen:</u> Reaktionszeit; Reaktionsgeschwindigkeit (Definition und experimentelle Ermittlung; c/t – Diagramme); Anwendung analytischer Verfahren zur Messung der Änderung des Reaktionsverlaufs (z.B. Fotometrie, Maßanalyse, Leitfähigkeitsmessungen); Einfluss verschiedener Faktoren.

2. Aufwand

Alle verwendeten Geräte zählen zur Grundausstattung einer Chemiesammlung. Die verwendeten Chemikalien werden alle im Reagenzglasmaßstab verwendet, so dass die Kosten des Versuches möglichst klein gehalten werden. Der Versuch ist auch als Schülerversuch innerhalb einer Schulstunde durchführbar. Insgesamt ist der Versuch damit gut für die Schule geeignet.

3. Durchführung

Alle Effekte des Versuches sind aus der Nähe gut erkennbar. Ist dieser Versuch als Demonstrationsversuch geplant, so sollte beachtet werden, dass die Schüler sehr nah an das Geschehen rücken müssen um etwas erkennen zu können. Die Chemikalien Bromethan und

Trichlormethan sind nach HessGiss nicht für Schülerversuche zugelassen. Zudem ist eine Ersatzstoffprüfung erforderlich. Ebenso ist eine Ersatzstoffprüfung für 2-Chlor-2-methylpropan und Silbernitrat vorgeschrieben. Die übrigen Chemikalien sind ab der Sekundarstufe I für Schülerexperimente freigegeben. Um den Versuch als Schülerversuch durchführen zu dürfen muss auf die verbotenen Substanzen verzichtet werden. Die wesentlichen Aspekte des Versuches können aber auch bei einer Beschränkung auf die freigegebenen Chemikalien hinreichend verdeutlicht werden.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: **Chemie heute, Sekundarbereich II**, Schroedel-Verlag, Hannover, 2002.
- 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: 26.05.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.