

Bromierung von Hexan G2 Pflichtversuch

Bromierung von Cyclohexan und Cyclohexen G3 Pflichtversuch

Vorbemerkung:

Für die Gruppe 2 lautete der Pflichtversuch eine Halogenierung an Alkanen durchzuführen. Mit Fluor darf nicht gearbeitet werden, eine Chlorierung ist schlecht zu erkennen, daher bietet sich eine Bromierung an.

Für die Gruppe 3 lautet der Pflichtversuch eine Bromierung von Alkenen durchzuführen.

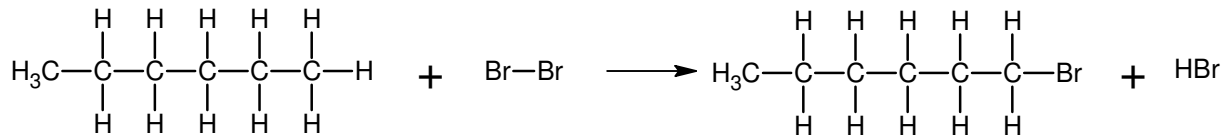
Aus diesem Anlass werden im Folgenden die Bromierung von Hexan, Cyclohexan Cyclohexen vorgestellt und anschließend gemeinsam ausgewertet.

Versuchsprotokoll

Bromierung von n-Hexan

Gruppe 2, Typ: Pflichtversuch

1. Reaktionsgleichung



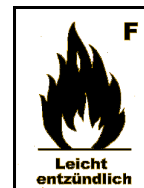
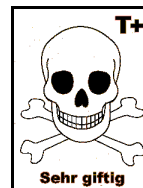
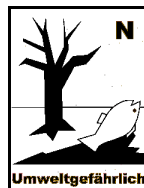
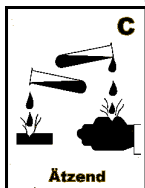
2. Zeitbedarf

	Teil 1
Vorbereitung	5 min
Durchführung	5 min
Nachbearbeitung	10 min

3. Chemikalien

Name	Summenformel	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Einsatz in der Schule
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	Xn, N, F	11-38-48/20-51/53-62-65-67	2-9-16-29-33-36/37-61-62	LV
Natriumthiosulfat	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O	-	-	-	S I
Brom	Br ₂	T+, C, N	26-35-50	1/2-7/9-26-45-61	LV

Gefahrensymbole



4. Materialien/Geräte

3 Petrischalen, Alufolie, Einwegspritze, Overhead-Projektor

5. Versuchsaufbau



Abb. 1 Versuchsaufbau und Beobachtung

6. Versuchsdurchführung

Da Brom sehr giftig ist, muss unbedingt im Abzug gearbeitet werden! Es muss außerdem eine gesättigte Natriumthiosulfat griffbereit sein, um bei Unfällen das Brom reduzieren zu können.

In jede der drei Petrischalen wird etwas Hexan gegeben. Eine der Schalen wird mit Alufolie umwickelt. Nun gibt man in jeder der drei Schalen ein paar Tropfen Brom. Die erste Schale wird auf den Overheadprojektor gestellt und dieser eingeschaltet. Die zweite Schale bleibt bei normalen Lichtverhältnissen stehen, die dritte Schale wird mit Alufolie abgeschlossen.

Nach einigen Minuten wird über die erste und zweite Schale ein angefeuchtetes pH-Papier gehalten. Nach ca. 10-15 min wird die Alufolie von der dritten Schale entfernt (Abb. 1)

7. Beobachtung

Die Hexanlösung ist farblos. Nach Zugabe von Brom färben sich die Lösungen rot-braun. Die Lösung, die auf dem Overheadprojektor steht entfärbt sich rasch. Dabei steigen Dämpfe auf. Das pH-Papier verfärbt sich rot. Die zweite Lösung entfärbt sich sichtlich langsamer. Nach 10 min ist immer noch eine leichte Rot-braunfärbung beobachtbar. Auch hier steigen Dämpfe auf, die das pH-Papier rot färben. Die Lösung in der dritten Schale zeigt auch nach 15 min keine Veränderung der Farbe.

8. Entsorgung

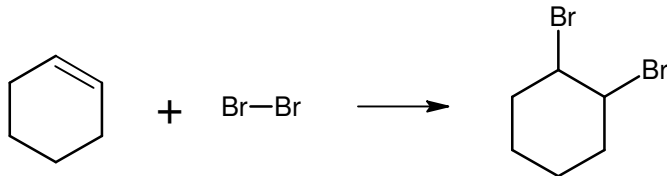
Die Spritze mit Brom wird mit Natriumthiosulfat ausgewaschen und trocken in der Tonne für Feststoffabfälle entsorgt. Die klaren Lösungen werden neutralisiert und im Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt.

Versuchsprotokoll

Bromierung von Cyclohexan und Cyclohexen

Gruppe 3, Typ: Pflichtversuch

1. Reaktionsgleichung



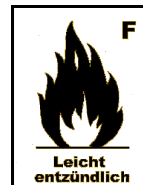
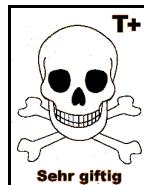
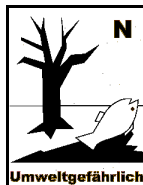
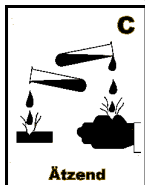
2. Zeitbedarf

	Teil 1
Vorbereitung	2 Min.
Durchführung	2 Min
Nachbearbeitung	1 Min

3. Chemikalien

Name	Summenformel	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Einsatz in der Schule
Cyclohexan	C_6H_{12}	F, Xn, N	1138-50/53-65-67	2-9-16-33-60-61-62	S I
Cyclohexen	C_6H_{10}	F, Xn	11-21/22	16-23-33-36/37	S I
Brom	Br_2	T+, C, N	26-35-50	1/2-7/9-26-45-61	LV
Natriumthiosulfat	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	-	-	-	

Gefahrensymbole



4. Materialien/Geräte

2 Petrischalen, Einwegspritze

5. Versuchsaufbau

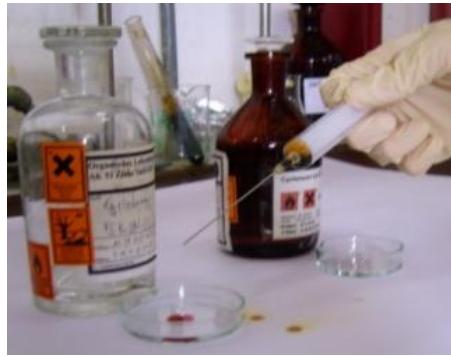


Abb. 2: Versuchsaufbau

6. Versuchsdurchführung

Da Brom sehr giftig ist, muss unbedingt im Abzug gearbeitet werden! Es muss außerdem eine gesättigte Natriumthiosulfat griffbereit sein, um bei Unfällen das Brom reduzieren zu können.

In die zwei Petrischalen wird jeweils eine kleine Menge Cyclohexan bzw. Cyclohexen gegeben, so dass der Boden gerade bedeckt ist. Anschließend gibt man wenige Tropfen Brom zu den Lösungen. Das Brom wird am besten mit einer Einwegspritze aus der Flasche genommen, da es aus dieser nicht so schnell heraustropft, wie aus einer Pipette.

7. Beobachtung

Das farblose Cyclohexan färbt sich beim Zutropfen von Brom rot-braun (Abb. 2). Es findet eine sehr langsame Entfärbung statt. Das ebenfalls farblose Cyclohexen reagiert sehr stark mit dem Brom. Es findet eine explosionsartige Entfärbung statt, die mit einem Zischen einhergeht. Abb. 3 und 4 zeigen diese Beobachtung in einem Zeitraum von weniger als 0,5 Sekunden.

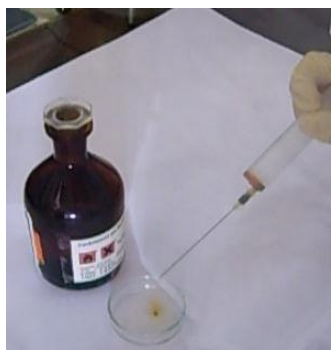


Abb. 3: Beobachtung 1



Abb. 4: Beobachtung 2

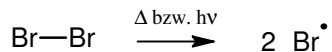
8. Entsorgung

Die Spritze mit Brom wird mit Natriumthiosulfat ausgewaschen und trocken in der Tonne für Feststoffabfälle entsorgt. Die klaren Lösungen werden neutralisiert und im Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt.

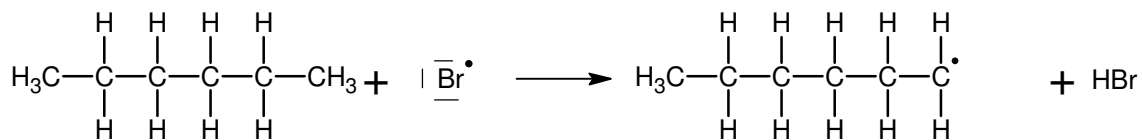
9. Fachliche Analyse

Bei der Bromierung von Hexan und Cyclohexan handelt es sich um eine Radikalkettenreaktion. Im Folgenden wird der Reaktionsmechanismus für die Bromierung von Hexan dargestellt, die Bromierung von Cyclohexan verläuft analog.

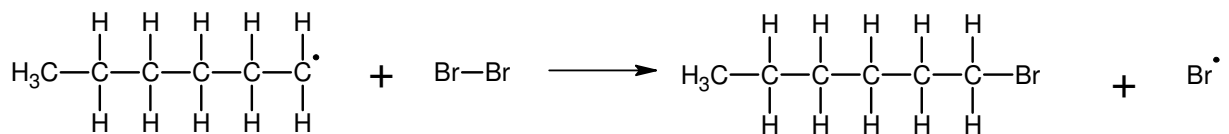
1. Kettenstart: Zuerst werden die Brommoleküle durch Lichtenergie homolytisch gespalten, wodurch Radikale entstehen.



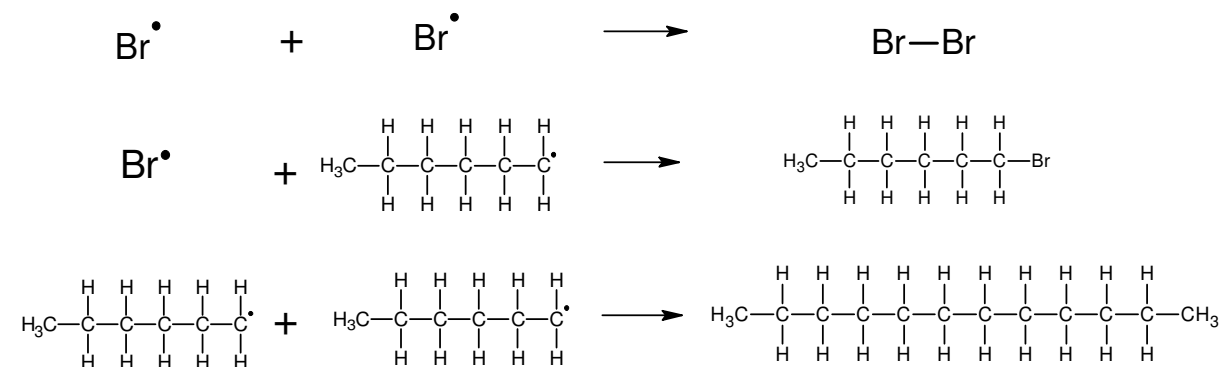
2. Kettenfortpflanzung: Das Bromradikal greift das Hexanmolekül unter Abspaltung von Wasserstoff an. Es entsteht Bromwasserstoff und ein Hexylradikal.



3. weitere Kettenfortpflanzung: Das Hexylradikal spaltet ein Bromatom aus dem Brommolekül ab. Es bildet sich Bromhexan und ein neues Bromradikal, dass die Reaktion fortsetzt.



5. Kettenabbruch: Wenn zwei Radikale aufeinander treffen, bilden sie durch knüpfen einer kovalenten Bindung ein Molekül. Da zwei gleichartige Radikale sehr selten aufeinander treffen findet der Kettenabbruch auch nur selten statt.



Dementsprechend läuft die Reaktion solange, wie Bromradikale vorhanden sind. Die Reaktionsprodukte sind je nach Brommenge Bromhexan, Dibromhexan, Tribromhexan bzw. Bromcyclohexan, Dibromcyclohexan, Tribromcyclohexan und weitere Halogenkohlenwasserstoffe.

Dieser Versuch zeigt eindeutig, wie wichtig die Lichtenergie für den Ablauf der Reaktion ist. Die Reaktion in der Petrischale, die auf den Overhead-Projektor gestellt wurde, läuft sehr schnell ab, weil viel Lichtenergie zur Verfügung steht, um die Brommoleküle zu spalten. Am Tageslicht läuft diese Reaktion schon sehr viel langsamer ab und ohne Licht überhaupt nicht, da keine Energie da ist, die die Spaltung bewirkt.

Der Unterschied zwischen der Reaktion von Hexan und Cyclohexan mit Brom liegt ebenfalls in der Reaktionsgeschwindigkeit. Das Cyclohexan ist resonanzstabilisiert es noch etwas langsamer reagiert als das Hexan.

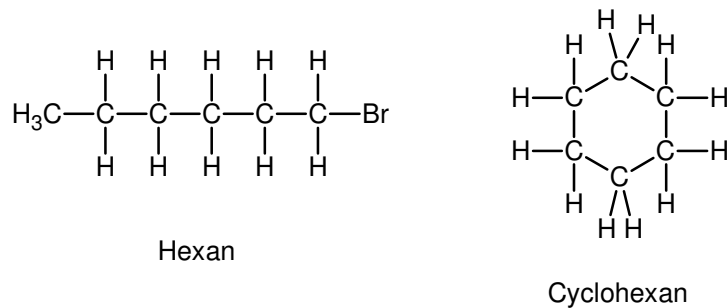


Abb. 5: Strukturen von Hexan und Cyclohexan

Ein Beispiel, wo der Radikalkettenmechanismus stattfindet ist die Autooxidation. Bei dieser handelt es sich um eine Oxidation durch Luftsauerstoff. Das Tageslicht, unter Umständen auch hohe Temperaturen bewirken eine homolytische Spaltung des Luftsauerstoffs, wodurch Sauerstoffradikale entstehen. Diese reagieren dann mit Kohlenwasserstoffen. Im Alltag ist die Autooxidation z.B. für das Ausbleichen von Farben, das Altern von Kunststoffen, das Aushärten von Lacken und Gummi und auch das Ranzigwerden von Fetten verantwortlich.

Da Cyclohexan und Cyclohexen völlig unterschiedlich mit Brom reagieren, lässt sich daraus schließen, dass zwei verschiedene Reaktionsmechanismen zugrunde liegen.

Vergleicht man die Molekülstrukturen von Cyclohexan und Cyclohexen, so fällt auf, dass das zweite eine größere Stabilisierung aufgrund der Doppelbindung besitzt. Außerdem sind die beiden Kohlenstoffatome, die die Doppelbindung haben, nicht gesättigt.

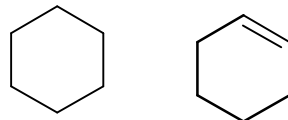


Abb. 6: Cyclohexan und Cyclohexen
(die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen worden)

Charakteristisch für ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist eine Additionsreaktion mit symmetrischen Reagenzien wie Br_2 , oder auch H_2 und unsymmetrischen Reagenzien wie HBr . Die π -Bindung wird dabei gelöst und zwei σ -Bindungen werden neu gebildet, da sich an jedem Ende der ehemaligen Doppelbindung ein Atom anlagert. Bei der Bromierung von Cyclohexen findet eine Additionsreaktion mit symmetrischen Reagenzien statt:

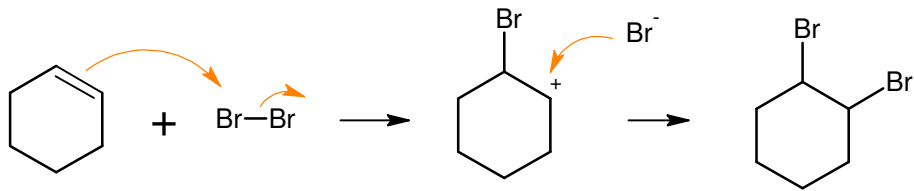


Abb. 7: Additionsreaktion von Cyclohexen mit Brom

Die treibende Kraft der Reaktion ist der Energiegewinn, der sich aus den Dissoziationsenergien ΔH berechnen lässt.

Tabelle 1: Dissoziationsenergien ^[4]	
C=C	$\Delta H = 619 \text{ kJ/mol}$
Br-Br	$\Delta H = 193 \text{ kJ/mol}$
C-C	$\Delta H = 347 \text{ kJ/mol}$
C-Br	$\Delta H = 293 \text{ kJ/mol}$

Die C=C-Doppelbindung und die Br-Br-Bindung werden gebrochen. Das Aufbrechen dieser Bindungen erfordert die Zufuhr von

$$272 \text{ kJ/mol} + 193 \text{ kJ/mol} = 365 \text{ kJ/mol}$$

Energie. Durch Knüpfen der neuen C-C-Einfachbindung und der 2 C-Br-Bindungen wird jedoch

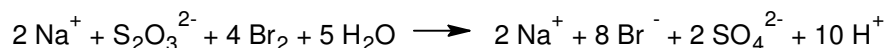
$$-347 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot (-285 \text{ kJ/mol}) = -917 \text{ kJ/mol}$$

Energie frei. Die Summe

$$365 \text{ kJ/mol} + (-917 \text{ kJ/mol}) = -552 \text{ kJ/mol}$$

zeigt, dass bei der Reaktion Energie frei wird und somit exotherm verläuft.

Die Redoxreaktion von Natriumthiosulfat mit Brom entfernt die letzten Reste des elementaren Broms, die noch nicht abgereagert haben, aus der Lösung.



10. Didaktische Analyse

Dieser Versuch kann gut von den Alkanen und Alkenen zu Halogenalkanen und Halogenalkenen überleiten. Einerseits kann man sich auf die radikalische Kettenreaktion und die jeweiligen Versuchsbedingungen im ersten Versuch konzentrieren, oder aber man vergleicht die Reaktivität von Einfach- und Doppelbindungen. Die beiden Versuche müssen nicht getrennt durchgeführt werden, sondern können auch zusammen gemacht werden, indem man die Reaktion von Cyclohexan mit Brom auf dem Overhead-Projektor, an Tageslicht und unter Ausschluss von Licht durchführt. In diesem Fall wurde die Bromierung mit Cyclohexan und Cyclohexen durchgeführt, weil Hexen nicht verfügbar war. Die Bromierung von Cyclohexen kann in Klasse 8 bereits eine typische chemische Reaktion vorstellen. Anhand dieser kann über Bindungsenergien gesprochen werden und für andere Versuche eine Vorhersage getroffen werden, ob diese exotherm oder endotherm verlaufen werden.

Der zeitliche Aufwand dieser Versuche ist sehr gering. Brom ist jedoch extrem gesundheitsschädlich. Deswegen darf nur im Abzug gearbeitet und der Versuch nur vom Lehrer durchgeführt werden. Die

zischende Entfärbung des Cyclohexens sorgt sicherlich für Staunen unter den Schülern. So kann auch Interesse für die langsamere Entfärbung beim Versuch mit Alkanen geweckt werden.

11. Literatur

Versuchsquelle:

[1] Netexperimente, *Bromierung von Hexan*,

<http://www.netexperimente.de/netexperimente/index.php?c=chemie§ion=122> (letzter Zugriff: 15.11.08, 17:33 Uhr)

[2] Chemie heute – Sekundarbereich II, 2007, Hsg: Asselborn, W., *Bromierung von Hexen*, S. 258

Fachquellen:

[3] Landesinstitut für Schule Nordrhein-Westfalen, *Liste zur Einstufung von Gefahrstoffen (Soester-Liste)*, 10. Auflage, Stand: 22.06.2003, Version 2.7

[4] Brückner, R., *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Elsevier/Spektrum, Heidelberg, 2004

[5] Mortimer, Charles E., *Chemie*, 7., korrigierte Auflage, Thieme, Stuttgart, 2001

[6] Vollhardt, K. Peter C., Schore, Neil E., *Organische Chemie*, Vierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005

[7] Wikimedia Foundation Inc., <http://de.wikipedia.org> (letzter Zugriff: 15.11.08, 17:44 Uhr)

[8] *Lehrplan Chemie für die Jahrgangsstufen G7 bis G12* des hessischen Kultusministeriums, 2005 (http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2)