

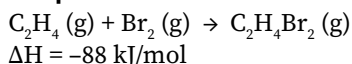
Kohlenwasserstoffe bromieren

Der Mechanismus der radikalischen Substitution und der Addition in der Sekundarstufe I unterrichten

Klassenstufe:	Sek. I
Thema:	Mechanismus der radikalischen Substitution und der Additionsreaktion
Basiskonzepte:	Stoff-Teilchen-Konzept; Konzept der chemischen Reaktion
Methode:	Experiment
Material:	Arbeitsblatt zum Download (s. S. 1 in diesem Heft)

Die lernwirksame Umsetzung des Themas „Reaktionsmechanismen“ setzt ein trag- und anschlussfähiges Grundwissen zum Begriff der chemischen Reaktion voraus. Das spiegelt sich in den Merkmalen der chemischen Reaktion (Stoffumwandlung, Energieumwandlung, Teilchenumordnung) wider und bindet die Begriffe Element, Verbindung, Analyse bzw. Synthese aktiv ein. Es findet seinen Ausdruck in der Reaktionsgleichung, welche aufbauend auf dem Stoff-Teilchen-Konzept qualitative und quantitative Aussagen über Edukte und Produkte erlaubt. Dazu gehören das Einbeziehen der Reaktionswärme im Sinne einer Energiebilanz, der Stöchiometrie einschließlich der Interpretation des Geschehenen nach dem Stoff-Teilchen-Konzept und des Erhaltungskonzeptes.

Beispiel:



Darüber hinaus gilt es, das Vorwissen zu den allgemeinen Konzepten der Chemie, wie Atombau, Kenntnisse über das PSE sowie Bindungslehre zu aktivieren. Als Schwerpunkte seien die Prozesse des Lösens und das Knüpfen von Atombindungen (Ho-

molyse bzw. Heterolyse) sowie der Aufbau von Molekülen (z. B. Brom-Molekül) hervorgehoben.

Sind bereits Kenntnisse organisch-chemischer Stoffklassen einschließlich struktureller Charakteristika, wie die funktionellen Gruppen, in früheren Lerneinheiten bzw. Jahrgangsstufen vermittelt worden, so stehen diese ebenfalls als Vorwissen bereit.

Last but not least sollte der Weg der Erkenntnisgewinnung auf der Grundlage der experimentellen Methode mit Schwerpunkten wie logisches Schlussfolgern und Denken in Zusammenhängen bekannt sein. So rückt das (Schlüssel-)Experiment in den Mittelpunkt des didaktischen Konzeptes.

Schlüsselexperimente für das Unterrichten von Reaktionsmechanismen

Konzept

Anlass für die Entwicklung eines didaktischen Konzeptes ist der Chemie-Lehrplan der bayerischen Realschule, in den das Thema Reaktionsmechanismen neu aufgenommen wurde. Folgende Kompetenzerwartungen werden formuliert:

„Die Schülerinnen und Schüler ...

- erklären den Ablauf der Bromwasserprobe als Additionsreaktion und beschreiben den Reaktionsmechanismus der Addition anhand von Strukturformelgleichungen.
- erklären anhand der Substitution von Alkanen mit Halogenen den Reaktionsmechanismus einer Radikal-Kettenreaktion und beschreiben diese mithilfe von Strukturformelgleichungen ...“ [1]

Das entwickelte didaktische Konzept für das Unterrichten von Reaktions-

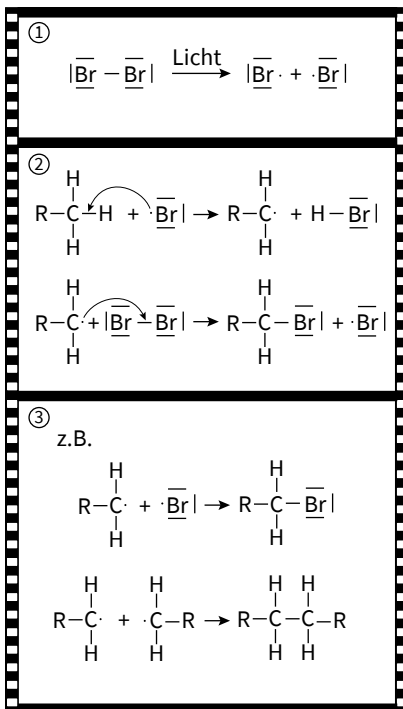
mechanismen in der Sekundarstufe I sieht vor, dass hier die makroskopisch-phänomenologische Ebene den Ausgangspunkt darstellt. Dies eröffnet die Möglichkeit, den Bezug zum stofflichen Umsatz und zur Energiebilanz nicht aus dem Auge zu verlieren. Das gelingt durch den Einsatz von Schlüsselexperimenten [2]. Aussagen über den stofflichen Umsatz erfordern den Einsatz weiterer Fachmethoden, um die Reaktionsprodukte nachzuweisen. Auf dieser Basis eröffnen sich Fragen nach dem Ablauf der Reaktion – also nach dem Reaktionsmechanismus.

Die Betrachtung des Reaktionsmechanismus führt dazu, den Fokus verstärkt auf die submikroskopische Ebene zu lenken und folgende Fragen in den Mittelpunkt zu stellen: *Welche Bindungen werden in den Edukt-Teilchen gebrochen? Welche Bindungen werden neu geknüpft? Welche Produkt-Teilchen entstehen, und welche Molekülstruktur haben sie?* Die Beantwortung der Fragen führt zu Vorstellungen von den strukturellen Veränderungen an den reagierenden Teilchen im Verlauf der Reaktion. Letzten Endes ist eine Abfolge von Reaktionsschritten zu beschreiben, welche vom Edukt zum Produkt führen. Insgesamt handelt es sich um die didaktische Herausforderung, eine legitimierte Auswahl von Reaktionsbeispielen mit maßvoller theoretischer Durchdringung auf der Basis von Modellvorstellungen zu treffen.

Umsetzung

1) Radikalische Substitutionsreaktion

Das Schlüsselexperiment für den Reaktionstyp radikalische Substitutionsreaktion ist die Reaktion zwischen einem Alkan und einem Halogen (Abb. 1). Hier umgesetzt durch



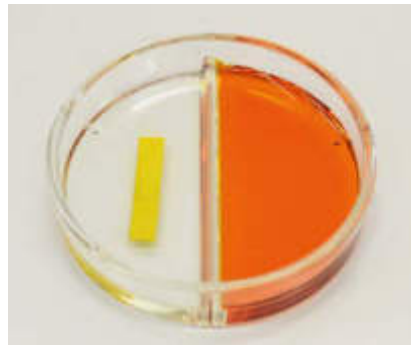
1 | Der Mechanismus der radikalischen Substitution [4, S. 53]

die Reaktion von Heptan mit Brom (Arbeiten unter dem Abzug).

Teil A: In eine zweigeteilte Petrischale werden in die eine Hälfte 2 mL Heptan sowie 1 Tropfen Brom gegeben, in die andere Hälfte wird angefeuchtetes pH-Papier (alternativ: Bromthymolblau-Lösung auf pH 7 eingestellt) vorgelegt (Abb. 2a und b). Die Petrischale wird mit dem Deckel verschlossen und mit energiereichem Licht (z. B. UV-Lampe oder Handy-LED-Taschenlampe [3]) bestrahlt (Abb. 3).

Teil B: In eine zweigeteilte Petrischale werden in die eine Hälfte 2 mL Heptan sowie 1 Tropfen Brom gegeben, in die andere Hälfte wird Silbernitrat-Lösung vorgelegt (Abb. 4, S. 14). Die Petrischale wird mit dem Deckel verschlossen, und mit energiereichem Licht (z. B. UV-Lampe oder Handy-LED-Taschenlampe [3]) bestrahlt.

Eine Lösung von Brom in Heptan ist im Dunkeln beständig. Erst bei der Einwirkung energiereichen Lichtes kommt es zur chemischen Reaktion. Die braune Lösung entfärbt sich nach ca. 5 bis 6 min, und es entsteht ein Gas, welches über dem Reaktionsgemisch Nebel bildet. Das Gas



2a | pH-Wert-Messung mit pH-Papier bei der Bromierung von Heptan



2b | pH-Wert-Messung mit Bromthymolblaulösung bei der Bromierung von Heptan



3 | Die Petrischale wird mit energiereichem Licht bestrahlt.

färbt angefeuchtetes pH-Papier rot (**Teil A**). Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass das Gas bei der Reaktion mit dem Wasser des feuchten pH-Papiers eine saure Lösung bildet. Ausgehend von den Reaktionspartnern Heptan und Brom kann vermutet werden, dass es sich um Wasserstoffmonobromid handeln könnte. Diese Hypothese kann in einem Experiment geprüft werden (**Teil B**). Bromid-Ionen lassen sich durch die Reaktion mit Silbernitrat-Lösung zu hellgelbem Silberbromid nachweisen. Der positive Verlauf der Nachweisreaktion bestätigt das Vorhandensein einer Bromid-Lösung. Damit wurde das Gas als Wasserstoffmonobromid identifiziert.

Außerdem ließe sich aus dem Reaktionsgemisch eine ölige Flüssigkeit abtrennen, es handelt sich – wie weitere analytische Untersuchungen (Elementaranalyse) zeigen – um Monobromheptan:

$$\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br} + \text{HBr}$$

Ausgehend von Experimentalbefunden wird erschlossen, dass in einer chemischen Reaktion zwischen einem Alkan und einem Halogen (Chlor, Brom) unter Einwirkung von energiereichem Licht ein Halogenalkan (= Alkylhalogenid) und die ana-

D Differenzierung auf den Punkt gebracht

Differenzierung nach:

- Vorwissen
- Leistungsfähigkeit

Fördermöglichkeiten:

- Didaktische Reduktion

Praxistipp:

Der Mechanismus kann auch innerhalb einer Lerngruppe auf verschiedenen Abstraktionsebenen erschlossen werden.

loge Halogenwasserstoff-Verbindung gebildet wird.

Mit der Verlagerung auf die Ebene der reagierenden Moleküle (Teilchen-ebene) wird der Begriff Substitution erschlossen. Grundlage ist die Gegenüberstellung der Konstitution des Alkan-Moleküls und des Halogenalkan-Moleküls. Es wird sichtbar, dass es zum Austausch eines Wasserstoff-Atoms gegen ein Brom-Atom gekommen ist (Substitution). Dabei kommt es zu einer Neukombination von Atomen zu Molekülen.

Im Sinne einer didaktischen Reduktion (hier: Partikularisierung) wird angenommen, dass die Substitution an einer der beiden endständigen Methylgruppen eintritt. Nun können die Reaktionsschritte erörtert werden, die zum Substitutionsprodukt Monobromheptan führen. Im Mittelpunkt steht der Radikalbegriff, welcher für die ablaufende Kettenreaktion prägend ist: Radikal-Kettenreaktion. Sie kann als Dominoeffekt modelliert werden – mit Start und Fortschreiten (**Arbeitsblatt 1**).

Im ersten Schritt liegt der Fokus auf dem energiereichen Licht, das ausreicht, um Brom-Moleküle in Brom-Atome (Brom-Radikale) zu spalten. Der Begriff Radikal beinhaltet, dass es sich um besonders energiereiche Teilchen handelt. Sie sind für den weiteren Verlauf der Reaktion von größter Bedeutung. Modellhaft wird entwickelt, dass sie für den lawinenartigen Anstieg weiterer

Radikalteilchen verantwortlich sind. Konsequenterweise führen Wechselwirkungen zwischen Radikalen zu Einfachbindungen zwischen den Teilchen und somit zum Ausklingen des Reaktionsgeschehens. Die Deutung der Experimentalbefunde kann durch den Einsatz von Molekülmodellen (z. B. Kugel-Stab-Modelle) lernwirksam unterstützt werden.

Die Thematik birgt zwei didaktische Schwierigkeiten: zum einen die Vermittlung eines vertiefenden Verständnisses für den exothermen Verlauf – hier ist didaktische Reduktion gefragt – und zum anderen den Umgang mit der Vielfalt dieses Reaktionstyps – hier ist das exemplarische Lehren und Lernen gefragt.

Der exotherme Verlauf der Reaktion kann beispielsweise durch den Temperaturverlauf mit einem Infrarotthermometer gezeigt werden. Durch das Einbeziehen der Bindungsenergien für Edukte und Produkte lässt sich die Energiebilanz zumindest qualitativ diskutieren. Eine detaillierte Auseinandersetzung mit quantitativen Angaben zu Bindungsdissoziationsenergien der beteiligten Teilchen wäre eine Überforderung der Lernenden in der Sek. I.

Es gibt darüber hinaus Reaktionsbeispiele, bei denen der exotherme Verlauf deutlich besser erkennbar ist – z. B. die Chlorierung von Methan, die explosionsartig verlaufen kann. Das entsprechende Schlüsselexperiment ist das Methan-Chlor-Knallgas

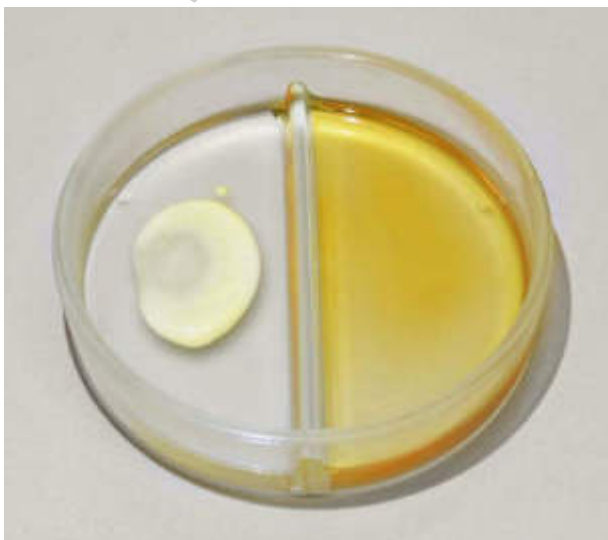
[7]. Allerdings entstehen bei dieser Reaktion neben Mono- auch Di-, Tri- und Tetrachlormethan, was die Komplexität erhöht. Darüber hinaus handelt es sich um eine Kettenreaktion mit verzweigtem Mechanismus, sodass dieses Beispiel den Prinzipien für exemplarisches Lehren und Lernen widerspricht. Modellhaft könnte die Reaktion des Chlor-Wasserstoff-Knallgases genutzt werden, da es sich hier um eine unverzweigte Radikal-kettenreaktion handelt.

Die Chlorierung von Methan würde lediglich mit Blick auf technische Prozesse bedeutsam werden. Wie bereits erwähnt können durch den technisch wichtigen Prozess der Chlorierung von Methan die Produkte Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlormethan hergestellt werden; besondere Bedeutung besitzt das Monochlormethan für die technische Darstellung von Silicium. Die Vernetzung des Begriffs Substitutionsreaktion mit deren industrieller Anwendung dient der Begriffsfestigung und zugleich wird die volkswirtschaftliche Bedeutung der Naturwissenschaft Chemie unterstrichen.

Ein wichtiger Schritt zur Vernetzung chemischen Fachwissens über die radikalische Substitution mit lebenswissenschaftlichen Bereichen kann erfolgen durch Einbeziehen von Verbrennungsreaktionen (Knallgasgebläse, Verbrennungsmotoren), von fotochemischen Reaktionen in der Atmosphäre (Troposphäre, Ozonosphäre) sowie beim Radikalgeschehen im Zellstoffwechsel (Radikalfänger, Antioxidationsmittel).

2) Additionsreaktion

Das Schlüsselexperiment zum Reaktionstyp Additionsreaktion ist die Reaktion eines Alkens mit dem Halogen Brom – hier umgesetzt durch die Reaktion von Ethen mit Brom. In einer Gaswaschflasche wird Bromwasser vorgelegt und das Gas Ethen eingeleitet. Nach einiger Zeit ist zu beobachten, dass sich das Gemisch entfärbt. Es kommt zu einer Reaktion zwischen Ethen und Brom, bei der ein farbloses Reaktionsprodukt entsteht. Das Reaktionsprodukt der Bromwasser-Probe mit Ethen heißt



© Foto: Anke Feldmann-Völzke

4 | Bromierung von Heptan – Versuchsvariante mit Silbernitratlösung (linke Hälfte)

1,2-Dibromethan ($C_2H_4Br_2$). Setzt man größere Mengen von Ethen und Brom ein, so lässt sich dieses Reaktionsprodukt sogar isolieren. Es mischt sich nicht mit Wasser und kann deshalb abgetrennt werden.

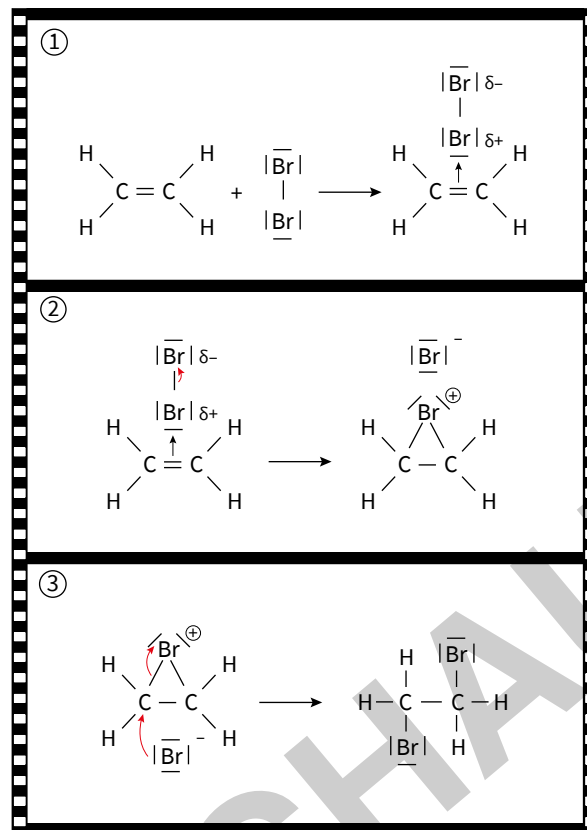
Als Alken kommen für das Schlüsselexperiment sowohl gasförmiges Ethen als auch flüssiges Hex-1-en infrage. Entsprechend unterscheiden sich die Arbeitstechniken. Brom als Reaktionspartner wird im Hinblick auf die Sicherheitsbestimmungen in Form von Bromwasser eingesetzt.

Die Reaktion zwischen Ethen- und Brom-Molekülen lässt sich wieder in mehrere Teilschritte gliedern (Abb. 5). Es handelt sich um einen zweistufigen Mechanismus der Reaktion. In der heterocyclischen Zwischenstufe – dem dreigliedrigen Ringsystem mit positiver Ladung – sind die beiden C–Br-Einfachbindungen des Zielmoleküls vorbereitet. Die Reaktion verläuft insgesamt exotherm [5].

Diese Reaktion mit Brom gehen alle Alkene ein. Sie dient deshalb als Nachweis von Doppelbindungen in Molekülen. Man bezeichnet sie als Bromwasserprobe (vgl. S. 17 ff. in diesem Heft).

Das Experiment ist auch im Hinblick auf seine analytische Bedeutung hervorzuheben, da es einen Einstieg in qualitative Nachweisverfahren in der organischen Chemie vermittelt – hier zum Nachweis von Mehrfachbindungen in organischen Molekülen. Auf dieser Grundlage wird die Charakterisierung von fetten Ölen durch die Iodzahl verständlich. Somit können mit der identischen Reaktion, aber bei unterschiedlichem apparativem Einsatz sowohl qualitative wie auch quantitative Aussagen erzielt werden. Die Fachmethoden folgen dabei einem spiralcurricularen Ansatz [6].

Der Reaktionstyp der Additionsreaktion eröffnet den Blick auf die Synthese relevanter Stoffe, wie beispielsweise Ethanol. Durch die Additionsreaktion von Ethen mit Wasser in Gegenwart von Katalysatoren steht ein Syntheseweg für technisch hergestelltes Ethanol zur Verfügung, was sich von Bioethanol nur durch den Herstellungsweg unterscheidet.



5 | Reaktionsmechanismus der Additionsreaktion [4, S. 55]

Erste Erfahrungen von der schulpraktischen Umsetzung in der Sek. I

Es zeigte sich, dass der Mechanismus der Substitutionsreaktion aus verschiedenen Gründen besser vermittelt werden kann als der Mechanismus der Additionsreaktion – trotzdem sind auch bei Ersterem noch Stolpersteine zu berücksichtigen. Davon soll in dem Abschnitt berichtet werden:

Grundsätzlich muss viel Vorwissen aktiviert werden, um den Mechanismus verständlich werden zu lassen. Im Falle der radikalischen Substitution sind die Struktur und Eigenschaften von Alkanen sowie die Atombindung, insbesondere als Elektronenpaarbindung, gefragt.

Das vorgeschlagene Schlüsselexperiment erweist sich für Schülerinnen und Schüler der Sekundarstufe I als sehr komplex. Die Aufmerksamkeit liegt primär auf der Bildung des Alkan-Derivats, die Bildung von Bromwasserstoff tritt absolut in den Hintergrund. Insofern ist es

auch schwierig, die experimentellen Befunde vollständig zu interpretieren. Möglicherweise machen sich hier fehlendes Vorwissen über die „Elemente der 7. Hauptgruppe“ bemerkbar. Häufig wird im Sinne des exemplarischen Prinzips Chlor als Vertreter der 7. Hauptgruppe betrachtet. Das betrifft zum einen die Halogene als Reaktionspartner (fokussiert auf die Salzbildungsreaktion mit Chlor) und den anschließenden Nachweis von Chlorid-Ionen mit Silber-Ionen. Das bedeutet aber, dass – sofern nicht vom Lehrplan gefordert – die Nachweisreaktionen von Bromid- bzw. Iodid-Ionen mit Silber-Ionen häufig nicht thematisiert werden und als Vorwissen für das hier vorgestellte Schlüsselexperiment fehlen. Zum anderen muss die Analogie zwischen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff erst hergestellt werden. Aus dem Chemieunterricht ist üblicherweise nur Chlorwasserstoff als Säure bekannt, nicht aber Bromwasserstoff. Hier bietet sich eine hervorragende Möglichkeit für das Aufzeigen der in der Chemie so

Benjamin Pölloth und Jael Piltz

Blauer Tomatensaft und elektrophile Addition

Ein Schüler:innenexperiment zum Mechanismus der elektrophilen Addition von Chlorwasserstoff

Die elektrophile Addition ist einer der grundlegenden Reaktionstypen der organischen Chemie und wird in vielen Lehr- und Bildungsplänen in der 10. Klasse im Themenfeld ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen besprochen.

In der Sekundarstufe I liegt der Schwerpunkt dabei eher selten auf einer Besprechung der ablaufenden chemischen Reaktion im Sinne der „Veränderung von Teilchen und des Umbaus chemischer Bindungen“ [1]. Oft wird die Betrachtung der Reaktion auf Produkte und Begriffe („elektrophil“, „Addition“) beschränkt.

In der Sekundarstufe II ist die mechanistische Betrachtung der elektrophilen Addition durch die neuen Bildungsstandards der KMK für die Allgemeine Hochschulreife [2] sowohl für das grundlegende als auch das erhöhte Anforderungsniveau vorgeschrieben. Hier werden häufig Bromierungen als Einstiegsmechanismus vorgestellt.

Ein alternatives Schulexperiment zur elektrophilen Addition von Chlorwasserstoff an Lycopin könnte auf beiden Stufen neue Zugänge zu einer prozessorientierten Denkweise von Schüler:innen ermöglichen und wird in diesem Artikel vorgestellt. Eine zentrale Rolle spielt dafür eine zielgruppenorientierte didaktische Reduktion.

Schulexperimente zur elektrophilen Addition

Die Addition von Brom an Lycopin

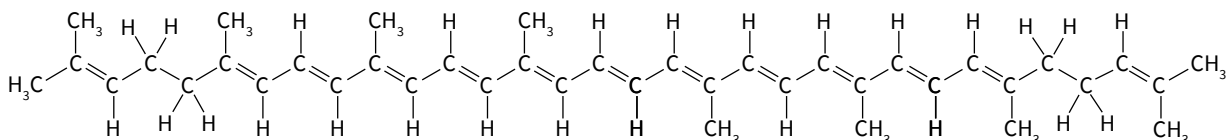
Die rote Farbe von Tomatensaft ist unter anderem auf Lycopin zurückzuführen (vgl. **Download-Material 1, Abb. 1** und **2**). Lycopin gehört zur Stoffgruppe der Carotinoide, deren bekanntester Vertreter β -Carotin ist. Durch die konjugierten Doppelbindungen in Lycopin entsteht dabei ein großes delokalisiertes π -Elektronensystem, das schon durch sichtbares Licht im Wellenlängenbereich von $\lambda \approx 460 - 520 \text{ nm}$ [3] angeregt werden kann. Lycopin absorbiert also blau-grünes Licht, auf Stoffebene erscheint es dadurch in der Komplementärfarbe rötlich-gelb. Der in **Abbildung 3** (S. 18) gezeigte Schulversuch zur elektrophilen Addition wird auch als „Regenbogen im Tomatensaft“ bezeichnet. Ein Standzylinder wird mit Tomatensaft gefüllt, Bromwasser wird zugegeben und etwas miteinander vermischt. Der rote Tomatensaft färbt sich über Blau und Grün zu Gelb [4]. Diese oder ähnliche Additionsreaktionen von Brom an Alkene („Bromwasserprobe“) sind Standardbeispiele für elektrophile Additionen im Chemieunterricht. Dabei zeigen sie aus didaktischer Perspektive einige Nachteile:

Klassenstufe:	10–12
Thema:	Elektrophile Addition an C=C-Doppelbindungen
Basiskonzept:	Chemische Reaktion: Reaktionsmechanismen
Methode:	Experiment
Material:	Material 1 u. 2 mit Versuchsanleitung zum Download (s. S. 1 in diesem Heft)



1 | Tomatensaft

1. Auch wenn die Arbeit mit Bromwasser prinzipiell für Schüler:innen zulässig ist [5], werden Versuche mit Bromwasser aufgrund des Gefährdungspotenzials selten als Schüler:innenexperiment, sondern meist als Demonstrationsexperiment von der Lehrkraft durchgeführt.



2 | Strukturformel des Tomatenfarbstoffs Lycopin



© Foto: Bettina Grau

3 | Reaktion von Tomatensaft mit Bromwasser

2. Brom-Moleküle sind nicht direkt als Elektrophile erkennbar; erst durch die Polarisierung im π -Komplex bildet das Molekül eine positive Partialladung aus. Brom-Moleküle sind deshalb zur Einführung des Konzepts der Elektrophilie aus didaktischer Perspektive ungeeignet.

3. Der Mechanismus ist durch das Vorliegen des π -Komplexes und des Bromonium-Ions relativ kompliziert. Insbesondere sind koordinative Bindungen unbekannt und die Bindungsverhältnisse im Bromonium-Ion schwer verständlich.

Eine einfachere Alternative stellt die Addition von Halogenwasserstoffen an Alkenen dar: Molekulare Halogenwasserstoffe sind einfach

als Dipolmolekül erkennbar. Der elektrophile Angriff kann über diese Partialladungen hergeleitet werden und der Reaktionsmechanismus läuft über ein einfaches Carbokation als Zwischenstufe ab.

Die Addition von Chlorwasserstoff als Alternative zur Bromierung

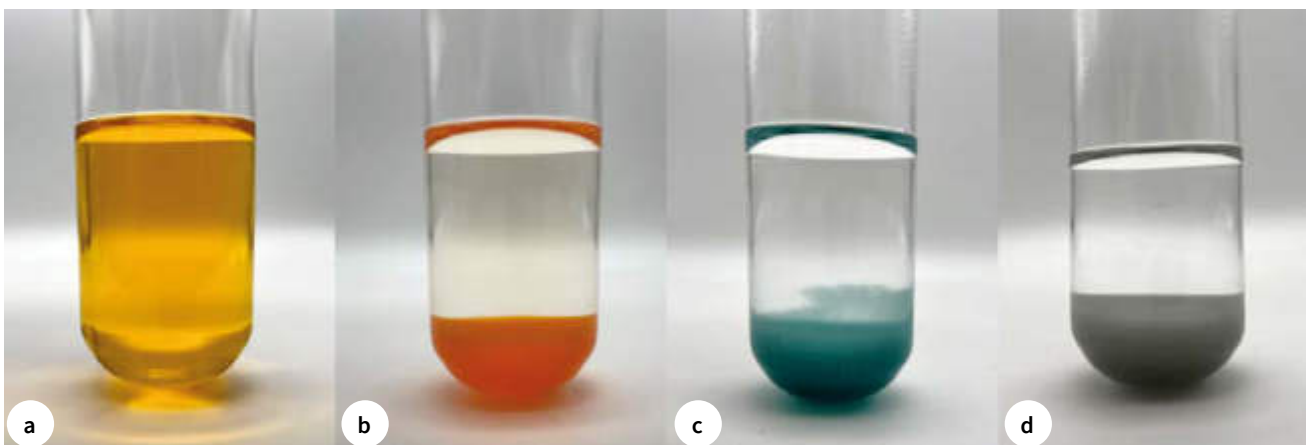
Bisher gibt es keine gängigen Schulversuche für die Hydrohalogenierung von Alkenen. Dies hat gute Gründe: Die Reaktivität der Wasserstoffhalogenide nimmt von Iodwasserstoff über Bromwasserstoff zu Chlorwasserstoff ab [6]. Während Brom- und Iodwasserstoff in der Schule schwer handhabbar sind, addiert Chlorwasserstoff im Allgemeinen zu langsam an Doppelbindungen – außer in Sonderfällen wie z. B. beim Styrol, wo in Nachbarschaft zur Doppelbindung besondere Substituenten wie Phenyl vorhanden sind [7]. Kropp und Mitarbeiter:innen konnten Anfang der 1990er-Jahre aber zeigen, dass die Addition von Chlorwasserstoff an einfache Alkene in kurzer Zeit mit hohen Umsätzen abläuft, wenn festes Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Kieselgel (SiO_2) zur Reaktionsmischung gegeben wird [7, 8]. Dabei findet eine heterogene Katalyse an der Oberfläche der Oxide statt. In diesen Reaktionen wurde Chlorwasserstoff entweder direkt gasförmig eingesetzt oder *in situ* z. B. aus Thionylchlorid (SOCl_2) erzeugt. Beide Optionen sind für die Schule eher ungeeignet. Tanemura [9] berichtete 2018, dass die Reak-

tion auch mit den entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren durchgeführt werden kann. Auf Basis der ausgeführten Überlegungen wurde ein als Alternative zur Bromierung geeignetes Schülerexperiment entwickelt.

Schüler:innenexperiment zur Hydrohalogenierung mit Chlorwasserstoff

In einem ersten Reaktionsschritt wird das Lycopin aus dem Tomatensaft mit Heptan extrahiert. Dabei wird eine gelb-orangefarbene Lycopin-Lösung in Heptan gewonnen (Abb. 4a). Als Katalysator wird Kieselgel zugegeben, an dem sich die Lycopin-Moleküle konzentrieren (Abb. 4b). Werden einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugegeben, färbt sich die Suspension innerhalb weniger Sekunden blau (Abb. 4c). Bei Raumtemperatur bleibt die blaue Farbe mehrere Stunden sichtbar. Wird die Reaktionsmischung allerdings im Wasserbad (60°C) erhitzt, ist nach ca. 10–20 Minuten eine Graufärbung zu beobachten (Abb. 4d). Die genaue Versuchsdurchführung ist in **Material 2 (Download)** ersichtlich.

Ist kein Kieselgel griffbereit, kann auch Silica-Trockenmittel verwendet werden, das oft beim Kauf von Schuhen oder Elektroartikeln beiliegt (s. Abb. 5). Die Kügelchen müssen dafür mit Mörser und Pistill zerrieben werden (**Vorsicht:** Atemschutz z. B. FFP2-Maske tragen!). Silica-Kügelchen, die einen Feuchtigkeitsindikator enthalten, sind nicht geeignet. Der Versuch



© Fotos: Jael Piltz

4 | a) Lycopin-Extrakt in Heptan aus Tomatensaft; b) nach Zugabe von Kieselgel; c) mit zugetropfter Salzsäure; d) nach dem Erhitzen im Wasserbad

selbst kann von den Schüler:innen durchgeführt werden. Allerdings sollte die konzentrierte Salzsäure nur unter Aufsicht der Lehrkraft zugegeben werden.

Der Mechanismus der elektrophilen Addition

Kieselgel ist ein gängiges Trockenmittel, da es stark hygroskopisch wirkt. Auch in diesem Versuch entzieht es dementsprechend das Wasser der zugegebenen konzentrierten Salzsäure. Dabei entstehen Chlorwasserstoff-Moleküle, die über Wasserstoffbrücken an Hydroxygruppen auf der Oberfläche des Kieselgels adsorbieren (Abb. 6) [7]. Durch diese Wechselwirkung wird die Bindung zwischen Chlor und Wasserstoff weiter polarisiert und die Elektrophilie erhöht. Ein elektrophiler Angriff an eine Doppelbindung des Lycopins wird erleichtert. Zusätzlich wird durch die Adsorption des Eduktes die Entropiezunahme im Reaktionsverlauf minimiert und die Reaktion dadurch begünstigt.

Der Mechanismus der elektrophilen Addition ist in **Abbildung 7** (S. 20) dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt greift ein Elektronenpaar am positiv polarisierten Wasserstoffatom des Chlorwasserstoff-Moleküls an. Durch einen Protonenübergang wird eine neue C-H-Bindung geknüpft; ein Carbokation entsteht. Das Kation ist am stabilsten, wenn das Proton am C-6-Atom des Lycopins addiert wird, da die entstehende positive Ladung dann über zehn konjugierte Doppelbindungen delokalisiert werden kann. Es handelt sich also um eine Addition in Anti-Markovnikov-Position [10]. Im zweiten Reaktionsschritt greift das Chlorid-Ion am positiv geladenen Kohlenstoff-Atom an und führt zur Bildung des hydrochlorierten Produktes.

Aufgrund der Wasserreste in der Lösung ist nicht auszuschließen, dass anstelle des Chlorid-Ions auch ein Wassermolekül als das bessere Nucleophil addiert wird. Analytische Untersuchungen zeigen, dass unter den Reaktionsbedingungen tatsäch-

lich verschiedene Produkte entstehen, auch Mehrfachadditionen laufen ab. Für den Schulunterricht empfiehlt es sich, diese Neben- bzw. Konkurrenzreaktionen, genau wie mögliche Alternativmechanismen [6, 11], im Rahmen der Elementarisierung zu vernachlässigen.

Fachwissenschaftliche Erklärung der auftretenden Farben

Die orange-rote Farbe von Lycopin lässt sich durch das delokalisierte π -Elektronensystem aufgrund der konjugierten Doppelbindungen erklären. Blaues Licht wird für die Anregung der Elektronen absorbiert, der chemische Stoff erscheint in der Komplementärfarbe.

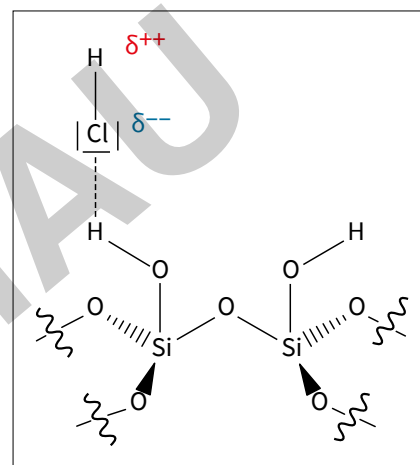
Wird das System konjugierter Doppelbindungen verkürzt, sind die Elektronen über weniger Kohlenstoff-Atome delokalisiert. Energiereicherer – also kurzwelligeres – Licht (violette Licht) wird zur Anregung der Elektronen benötigt, es kommt zur hypsochromen Verschiebung der wahrgenommenen Farbe. Das Produkt der Bromierung von Tomatensaft erscheint aus diesem Grund gelb (Abb. 3).

Bei der Hydrochlorierung (Abb. 4d) erscheint das Produkt gräulich-farblos, was auf eine vollständige Zerstörung des Doppelbindungssystems durch Mehrfachaddition von Chlorwasserstoff hindeutet. Wie aber kann die blaue Farbe des Zwischenprodukts erklärt werden? Dabei handelt es sich schließlich um eine bathochrome Verschiebung, das heißt, schon orangefarbenes, also energieärmeres Licht genügt für eine Anregung des π -Elektronensystems. Schon im ersten Schritt des Mechanismus wird jedoch die Länge des konjugierten Doppelbindungssystems verkürzt und nicht verlängert.

MacBeath und Richardson [4] erklären in der Originalpublikation des o. g. Versuchs „Regenbogen im Tomatensaft“ die blaue Farbe durch einen Charge-Transfer-Komplex zwischen elementarem Brom und Lycopin. Der Komplex wird durch Einlagerung in



5 | Kieselgel – ein gängiges Trockenmittel



6 | Ausschnitt aus einem Kieselgel-Polymer mit Hydroxygruppen an der Oberfläche. An diese kann das Chlorwasserstoff-Molekül über Wasserstoffbrücken adsorbieren und wird dadurch noch weiter polarisiert [7].

D Differenzierung auf den Punkt gebracht

Differenzierung nach:

- Vorwissen
- Leistungsfähigkeit

Fördermöglichkeiten:

- Didaktische Reduktion

Praxistipp:

Der Mechanismus kann auch innerhalb einer Lerngruppe auf verschiedenen Abstraktionsebenen erschlossen werden: Auf einer anschaulichen Modellebene durch die Verwendung von Molekülbaukästen oder Animationen, auf formaler Ebene bei Einführung der Lewis-Schreibweise und von Elektronenverschiebungspfeilen. Weitere Abstraktion ist möglich durch eine vertiefte Diskussion der Elektrophilie und der Rolle des Katalysators.