

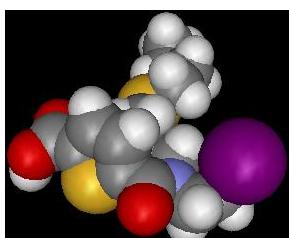
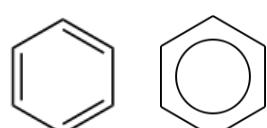
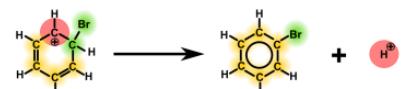
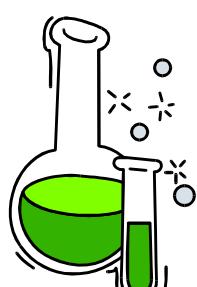
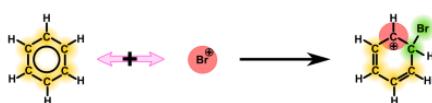
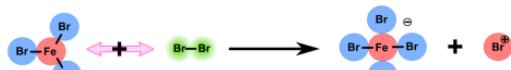
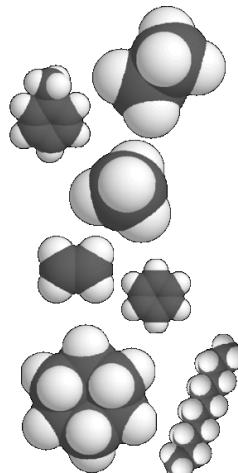
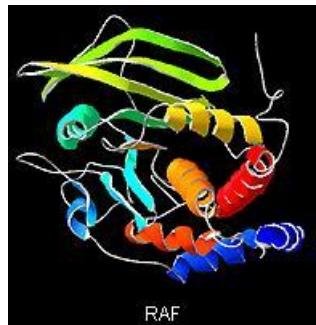
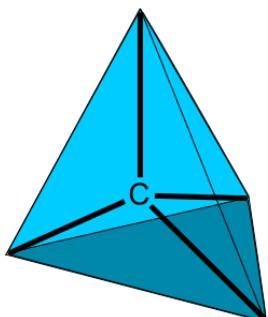
Organische Chemie

*mit besonderen Beziehungen zur
Biologie und Ernährungslehre*

in der Sekundarstufe I + II

-- Teil 1: Kohlenwasserstoffe --
Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten, ...

Autor: L. Drews



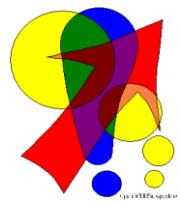
Bilder-Quellen (z.T. nachbearb.): commons.wikimedia.org (Algarech + Van Flamm); UD-Bildschirmschoner; ..., lsp: dre

Version 2.1.c (2020) teilreduzierte Arbeitsversion!!!

Legende:

mit diesem Symbol werden zusätzliche Hinweise, Tips und weiterführende Ideen gekennzeichnet

Nutzungsbestimmungen / Bemerkungen zur Verwendung durch Dritte:



- (1) Dieses Skript (Werk) ist zur freien Nutzung in der angebotenen Form durch den Anbieter (lern-soft-projekt) bereitgestellt. Es kann unter Angabe der Quelle und / oder des Verfassers gedruckt, vervielfältigt oder in elektronischer Form veröffentlicht werden.
- (2) Das Weglassen von Abschnitten oder Teilen (z.B. Aufgaben und Lösungen) in Teildrucken ist möglich und sinnvoll (Konzentration auf die eigenen Unterrichtsziele, -inhalte und -methoden). Bei angemessen großen Auszügen gehört das vollständige Inhaltsverzeichnis und die Angabe einer Bezugsquelle für das Originalwerk zum Pflichtteil.
- (3) Ein Verkauf in jedweder Form ist ausgeschlossen. Der Aufwand für Kopierleistungen, Datenträger oder den (einfachen) Download usw. ist davon unberührt.
- (4) Änderungswünsche werden gerne entgegen genommen. Ergänzungen, Arbeitsblätter, Aufgaben und Lösungen mit eigener Autorenschaft sind möglich und werden bei konzeptioneller Passung eingearbeitet. Die Teile sind entsprechend der Autorenschaft zu kennzeichnen. Jedes Teil behält die Urheberrechte seiner Autorenschaft bei.
- (5) Zusammenstellungen, die von diesem Skript – über Zitate hinausgehende – Bestandteile enthalten, müssen verpflichtend wieder gleichwertigen Nutzungsbestimmungen unterliegen.
- (6) Diese Nutzungsbestimmungen gehören zu diesem Werk.
- (7) Der Autor behält sich das Recht vor, diese Bestimmungen zu ändern.
- (8) Andere Urheberrechte bleiben von diesen Bestimmungen unberührt.

Rechte Anderer:

Viele der verwendeten Bilder unterliegen verschiedenen freien Lizenzen. Nach meinen Recherchen sollten alle genutzten Bilder zu einer der nachfolgenden freien Lizenzen gehören. Unabhängig von den Vorgaben der einzelnen Lizenzen sind zu jedem extern entstandenen Objekt die Quelle, und wenn bekannt, der Autor / Rechteinhaber angegeben.

public domain (pd)

Zum Gemeingut erklärte Graphiken oder Fotos (u.a.). Viele der verwendeten Bilder entstammen Webseiten / Quellen US-amerikanischer Einrichtungen, die im Regierungsauftrag mit öffentlichen Mitteln finanziert wurden und darüber rechtlich (USA) zum Gemeingut wurden. Andere kreative Leistungen wurden ohne Einschränkungen von den Urhebern freigegeben.

gnu free document licence (GFDL; gnu fdl)
creative commons (cc)



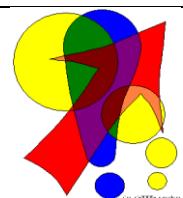
- od. neu ... Namensnennung
- ... nichtkommerziell
- ... in der gleichen Form
- ... unter gleichen Bedingungen

Die meisten verwendeten Lizenzen schließen eine kommerzielle (Weiter-)Nutzung aus!

Bemerkungen zur Rechtschreibung:

Dieses Skript folgt nicht zwangsläufig der neuen **ODER** alten deutschen Rechtschreibung. Vielmehr wird vom Recht auf künstlerische Freiheit, der Freiheit der Sprache und von der Autokorrektur des Textverarbeitungsprogramms microsoft ® WORD ® Gebrauch gemacht.

Für Hinweise auf echte Fehler ist der Autor immer dankbar.



Inhaltsverzeichnis:

	Seite
0. Vorbemerkungen	6
Exkurs: Labor-Arbeiten mit Lebensmitteln	9
Exkurs: Labor-Arbeiten mit lebenden Materialien	10
1. vorlaufende Betrachtungen	11
1.1. Kohlenstoff	11
1.1.1. Element Kohlenstoff	12
Definition(en): Allotropie	13
natürliche Modifikationen / Allotrope	14
Graphit	14
Diamant	14
Fullerene	15
Graphèn	15
Cohlenstoff-Nanofasern	15
1.1.2. anorganische Verbindungen des Kohlenstoffs	16
1.1.2.1. Kohlenstoffmonoxid	16
1.1.2.2. Kohlenstoffdioxid	17
1.1.2.3. Kohlensäure / Carbonat	18
Definition(en): Mesomerie	19
1.2. organische Verbindungen des Kohlenstoffs	21
historischer Exkurs: Organische Chemie oder die Chemie der zusammengesetzten Radikale	22
Definition(en): organische Stoffe	22
Definition(en): organische Chemie	23
1.3. Braunkohle, Steinkohle und Antrazit	28
1.3.x. Entstehung	28
1.3.x. Gewinnung	29
1.3.x. Verwendung und Bedeutung	29
1.4. Erdöl und Erdgas	31
1.4.x. Entstehung	31
1.4.x. Gewinnung	32
1.4.x. Aufbereitung	32
Fraktionierte Destillation / Rektifikation	33
Cracking	35
Reforming	35
1.4.x. Verwendung	35
2. Kohlenwasserstoffe (Cohlenstoffhydride)	36
Definition(en): Kohlenwasserstoffe (Cohlenstoffhydride)	37
2.1. gesättigte Kohlenwasserstoffe	38
2.1.1. Alkane	38
Definition(en): Alkane	38
2.1.1.1. Bau, Struktur und Benennung der Alkane	39
Definition(en): Konformations-Isomerie	46
2.1.1.1.1. Molekül-Rümpfe – die Alkyle	50
2.1.1.1.2. verzweigte Alkane	51
2.1.1.1.3. ringförmige Alkane – Cycloalkane	57
2.1.1.1.4. Alkan-Reste als Ionen	59
2.1.1.2. Eigenschaften der Alkane	62
2.1.1.2.1. physikalische Eigenschaften	63
Exkurs: Elektronegativität nach PAULING	66
2.1.1.2.2. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkane	68
Definition(en): Substitution	73
Definition(en): radikalische Substitution / S _R -Reaktion	73

Definition(en): Oxidation	74
Definition(en): vollständige Oxidation	75
Definition(en): unvollständige Oxidation	75
Exkurs: Oktan-Zahl / ROZ-Kennung des Benzins.....	78
Reaktions-Verhalten innerhalb der homologen Reihe	79
Exkurs: Bestimmung der Summenformel eines KWS mittels Thermolyse.....	80
Exkurs: Struktur-Aufklärung mittels Elementar-Analyse.....	81
Exkurs: Struktur-Aufklärung Dampfdichte-Bestimmung	82
Definition(en): Verhältnis-Formel / Elementar-Formel / (Substanz-Formel).....	82
Definition(en): Molekül-Formel / Molekular-Formel	82
Definition(en): Summen-Formel / Brutto-Formel	84
2.1.1.2.3. Eigenschaften von Isomeren.....	85
2.1.1.3. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkane	87
2.1.1.3.1. Methan.....	87
Exkurs: Methanhydrat.....	88
2.1.1.3.2. Propan, Butan.....	90
2.1.1.3.3. Pentan, Hexan	90
2.1.1.3.4. Heptan, Octan, Nonan, Decan	90
2.1.1.3.5. Alkane mit 11 bis 17 Kohlenstoff-Atomen	91
2.1.1.3.6. Alkane mit mehr als 17 Kohlenstoff-Atomen - Paraffine	91
2.2. ungesättigte Kohlenwasserstoffe	92
Definition(en): ungesättigte Kohlenwasserstoffe	92
2.2.1. Alkene	93
Definition(en): Alkene	93
2.2.1.1. Bau, Struktur und Benennung der Alkene	94
2.2.1.3. Herstellung von Alkenen.....	98
2.2.1.3. Eigenschaften der Alkene	100
2.2.1.2.1. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkene.....	101
Mechanismus der elektrophilen Addition	103
Definition(en): Addition	105
Definition(en): Elektrophil	105
Definition(en): elektrophile Addition; A _E -Reaktion	106
Mechanismus der nucleophilen Addition.....	110
Definition(en): Nucleophil	110
Definition(en): nucleophile Addition, A _N -Reaktion	110
Reaktions-Verhalten innerhalb der homologen Reihe	112
2.2.1.3. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkene	118
2.2.1.3.1. Ethen	118
2.2.1.3.2. Propen	118
2.2.1.3.3. Butadien	118
2.2.1.3.4. Lycopen	118
2.2.2. Alkine	120
Definition(en): Alkine	120
2.2.2.1. Bau, Struktur und Benennung der Alkine	120
2.2.2.2. Eigenschaften der Alkine	123
2.2.2.2.1. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkine.....	124
Nachweis von Mehrfachbindungen mittels BAEYERscher Probe / BAEYERSchem Test:	125
2.2.2.3. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkine.....	127
2.2.2.3.1. Ethin	127
Exkurs: Festlegung von Oxidationszahlen	129
Definition(en): Oxidations-Zahl	129
Definition(en): Oxidation (im Sinne der Redox-Reaktion).....	129
Definition(en): Reduktion (im Sinne der Redox-Reaktion).....	130
Definition(en): Redox-Reaktion.....	130
Definition(en): korrespondierendes / konjugiertes Redox-Paar / Redox-System.....	130

Definition(en): Oxidations-Mittel.....	130
Definition(en): Reduktions-Mittel.....	130
2.2.3. Aromaten - Arene	132
Definition(en): Arene / Aromaten	132
2.2.3.1. Bau, Struktur und Benennung der Aromaten	132
Definition(en): Mesomerie	133
Definition(en): Mesomerie-Energie	134
Definition(en): Arene / Aromaten	136
Beispiele für (ein- und mehrkernige) Aromaten:.....	137
2.2.3.2. Eigenschaften der Aromaten / Arene	139
2.2.3.2.1. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Aromaten / Arene.....	139
Definition(en): elektrophile Substitution; S _E -Reaktion	140
Reaktionsmechanismus der elektrophilen Substitution	141
weitere Reaktionen am Benzen	143
Definition(en): radikalische Addition; A _R -Reaktion	145
Zweit-Substitution an Aromaten.....	147
Definition(en): mesomere Effekte, M-Effekt	148
Übersicht / Vergleich / Systematisierung / Gegenüberstellung Kohlenwasserstoffe	155
Isomerie-Arten (für Kohlenwasserstoffe und Halogen-Derivate)	157
Literatur und Quellen:	158

0. Vorbemerkungen

Auswahl der Inhalte nach Bedeutung für Biologie bzw. Ernährungslehre
deshalb systematisch unvollständig (Hinweise auf fehlende Gruppen im Einleitungstext zur Stoffgruppe)

Gliederung so, wie Inhalte gebraucht werden (wenn keine Bedeutung für ..., dann keine Aufnahme in die Gliederung (selten nur Querverweise oder Links)); Gliederungsebenen sind chemisch orientiert aber doch didaktisch betont gewählt; praktische Verwendbarkeit und Übersichtlichkeit (für unseren Zweck) geht vor abstrater wissenschaftlicher Strenge, sonst besteht auch die Gefahr der ellenlangen Gliederungen (1.4.2.1.2.1. Irgendwas). Leider klappt das aber nicht immer. Kompromiß!!!

Stoffe bzw. Stoffgruppen, die auch Inhalt des Faches sind, werden nicht weiter betrachtet – es sei denn, es gibt allgemeingültige Basisinhalte

einheitliches Niveau für ein gutes bis sehr gutes Grundwissen, bei alternativer Benutzung von Schul-Lehrbücher, Internet-Plattformen usw. usf. muss man selbst einschätzen, ob das dargebotene Niveau dem eigenen Zweck entspricht

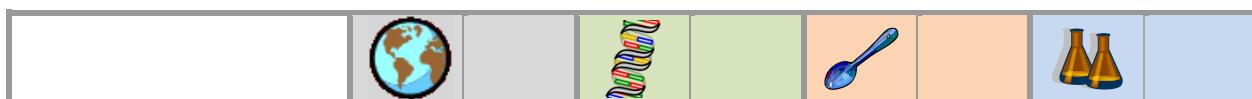
Kursleiter der Zielkurse (Biologie bzw. Ernährungslehre) können den Umfang (mit-)bestimmen (Themenvorgabe od. Reduktion des Skripts (siehe → Nutzungsbestimmungen / Lizenz)

für Selbststudium und Nachschlagezwecke

das Lösen der Aufgaben ist bei Selbststudium zu empfehlen; zuerst Abgleich mit Gleichgesinnten und Gleichbetreffenden, günstig für Selbstkontrolle und selbstorganisiertes Lernen;
Kursleiter der Zielkurse (Biologie bzw. Ernährungslehre) werden sicher bereit sein, die Lösungen nachzukontrollieren bzw. im Streitfall zu schlichten

einige Stoffgruppen (z.B. Kohlenhydrate) werden auf dem Minimal-Niveau (z.B. für Biologen) betrachtet. Für die Ernährungslehre erfolgt eine ausführliche Betrachtung in einem speziellen Skript (z.B. Skript: Ernährungslehre).

Durch spezielle Zeichen an der Kapitel-Überschrift wird die Eignung für die einzelnen Interessenten angezeigt. Der Erdball steht für Allgemeinwissen bzw. Grundwissen für die Biologen, Chemiker, wie auch für die Ernährungswissenschaftler (Trophologen). Das DNS-Molekül dient als Symbol für die Biologie und der Löffel – na dreimal dürfen Sie raten – natürlich für die Ernährungswissenschaft (Trophologie). Dem einen oder anderen wird dieser Skript vielleicht auch zum Lernen der organischen Chemie ganz allgemein in die Hände gefallen sein, dann sind die Chemie-Themen besonders wichtig. Sie sind mit dem ERLENMEYER-Kolben-Symbol deutlich charakterisiert. Im Kästen neben dem Interessenbereich ist die konkrete Bedeutung für das jeweilige Fach bzw. den angedeuteten Lern-Bereich angegeben.

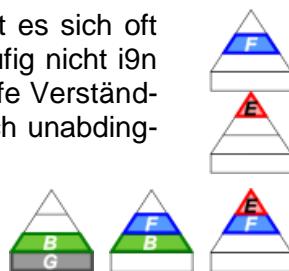


Ich teile in 4 grobe Bereiche ein, die aber unbedingt als diffus zu betrachten sind.
Mit **G** ist das Grund-Niveau gemeint. Die Aussagen im folgenden Abschnitt sind als Allgemeinwissen für den Bereich anzusehen. In **B**-Abschnitten werden die Basis-Konzepte vorgestellt. Sie gehören quasi zum Lehrplan – in der Sek. II dann zum Grundkurs-Niveau. Das Leistungskurs-Niveau und der gehobene Anspruch wird durch **F** für Fortgeschrittenen-Niveau repräsentiert.



Einzelne kleine Abschnitte sind für Experten gedacht. Dabei handelt es sich oft um sehr interessante Details, die es auf Grund des Zeitmangels häufig nicht in die verpflichtenden Lehrpläne geschafft haben. Oft sind sie für das tiefe Verständnis von Zusammenhängen – oft auch in anderen Fächern – eigentlich unabdingbar.

Da manchmal die Inhalte über mehrere Niveau-Bereiche gehen, werden dann mehrere Schichten in der Niveau-Pyramide angezeigt.



Manche Themen sind hier in der allgemeinen, organischen Chemie so knapp dargestellt, dass sie für die Einzelwissenschaft völlig unzureichend sind. In solchen Fällen ist das Gegenstandssymbol dann durchgestrichen und die Bedeutungsmaße fehlen.



Hier muss man sich in der speziellen Literatur der jeweiligen Wissenschaft genauer informieren. In speziellen Skripten zur Biologie und Ernährungslehre werden diese Sachverhalte dann ausführlich dargestellt. Natürlich darf ein interessierter Leser die Kapitel auch durcharbeiten. Aber man darf nicht dem Irrglauben aufsitzen, der Inhalt würde dann auch für alle Fachfragen schon ausreichen.

In den ersten Versionen dieses Skriptes und in älteren Abschnitten werden Sie feststellen, dass ausführliche und tieferschürfende chemische Aufklärungen zu Reaktions-Mechanismen fehlen. Eigentlich wollte ich dieses auch als Grund-Prinzip beibehalten. Viele Unterricht-Gespräche und die manchmal unendlich borenden Fragen zum Funktionieren der einzelnen Reaktionen hat mich dann doch bewogen die Reaktions-Mechanismen genauer aufzunehmen.

Bedeutsame Reaktionsmechanismen, wenn sie für das Titel-Thema denn interessant sind bzw. zum erweiterten Verständnis beitragen, folgen dann den allgemeinen Abschnitten auf extra Seiten (Abschnitten). Sie können einfach überlesen werden oder garnicht mit ausgedruckt werden.

Zum Verständnis gehen wir bei vielen Reaktionen / Reaktions-Typen auf die wesentlichen Abläufe ein. Zur Unterstützung verwenden wir hier Formeln mit hinterlegten Farb-Kennungen. Die stehen für die Polaritäten oder besondere "chemische" Verhältnisse.

Gleichzeitig geben wir bei den Reaktionen auch immer noch einige Hinweise oder Erläuterungen zu den Vorgängen in kursiv gesetzten Texten an. Auch sie sollen vorrangig dem Verständnis dienen.

Neutrale Verhältnisse in Bindungen werden grün gekennzeichnet. Polare Bindungen und die resultierenden Ladungs-Verhältnisse werden durch rötliche (für positiv) und bläuliche Wolkenartige Hinterlegung dargestellt. Echte Ionen, wie hier z.B. das Natrium- und das Chlorid-Ion erhalten vollgefärbte Hintergründe.

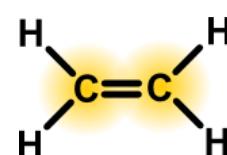
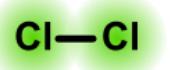
In der organischen Chemie treten häufig auch Radikale auf. Sie zeichnen sich durch ungepaarte Elektronen (dafür steht der Punkt ()) aus. Da sie besonders reaktiv sind, haben wir uns für eine orange Hintergrund-Wolke entschieden.

Kommen in Stoffen an bestimmten Stellen gehäuft Elektronen vor, dann zeigen wir diese mit gelblichen Wolken an. Das entspricht auch der üblichen Kennzeichnung von solchen Bindungen (sogenannte "Bananen-Bindungen"). Mehr dazu aber später.

Noch einige Hinweise zur Verwendung dieser Kennzeichnung:

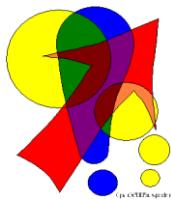
Die Wasserstoff-Atome bzw. deren Bindungen zum Kohlenstoff werden in den meisten Fällen einfach ignoriert. Wie der Leser noch sehen wird, ist Wasserstoff nur schmückendes Beiwerk in der organischen Chemie. Die Abbildungen würden auch zu bunt werden und damit die Übersichtlichkeit leiden. Die Ladungen usw. werden immer gleichgroß dargestellt. Das wesentlich kleinere Natrium-Ion bekommt bei uns die gleiche Kennzeichnung wie das wesentlich größere Chlorid-Ion. Wenn die Größen eine Rolle spielen dann benutzen wir andere Modelle.

Fachbegriffe und vor allem viele chemische Stoff-Namen sind echte Zungenbrecher. Wenn man bei vielen nicht weiß, wie sie in Silben zerlegt und wo betont werden muss, dann können sie zu echten Kommunikations-Hindernissen werden. Wir wollen hier eine neue Formierung versuchen, um hier wenigstens ein wenig Abhilfe zu schaffen. Die Silben bzw. Wort-



stämme einzelner Fachwörter werden mit unterschiedlichen Farbtönen hinterlegt. Die besonders zu betonenden Silben – zumeist die vorletzte – werden nochmals extra eingefärbt.

Colorierung 5,7-Dichlorhexadecansäure



Aus Layout- und Aufwands-Gründen wird aber nicht jedes Fachwort und auch nicht jede Wiederholung so gestaltet. Vielmehr sollen neu eingeführte Wörter so charakterisiert werden und solche Begriffe, die lange nicht aufgetaucht sind oder nur selten benutzt werden. An Erfahrungen und Verbesserungs-Vorschlägen hinsichtlich dieser Formatierung bin ich immer interessiert.

Da ich erst in den neuen Texten ab der Version von 2012 mit dieser Formatierung anfange, werden ältere Text-Teile diese Formatierung erst nach ihrer Überarbeitung erhalten. Ich verstehe die Formatierung auch als Hilfsmittel und nicht als obligatorisches Mittel!

Echte "Chemiker" werden sicher auch die systematische Darstellung der verschiedensten speziellen Stoffe vermissen. Für die Herausbildung von verwertbaren Kenntnissen für die Ernährungslehre und die Biologie spielen solche Kenntnisse eine untergeordnete Rolle. Der aufmerksame Leser wird viele Darstellung in Ausgangsstoffklassen finden. Dort sind dann auch immer Links auf die dargestellte Stoffklasse angezeigt, obwohl dies didaktisch eigentlich nicht immer sinnvoll ist. Aber dieses Skript will ja auch kein gewöhnliches Organik-Büchlein sein.

wo allgemeine Grundkenntnisse aus anderen Wissenschaften gebraucht werden, die von grundlegender Bedeutung für das Verständnis eines Sachverhaltes sind, dann werden diese meist als Exkurs näher erläutert. Die Sachverhalte sollen nicht nur einfach aufgezählt und gepredigt, sondern auch verstanden werden. Die Auswahl erfolgt nach meinen Lehr-Erfahrungen. Besonderer Wert wird auch auf solche Sachverhalte gelegt, die in der populären Literatur zu oberflächlich oder vielleicht auch falsch dargestellt werden.

Sollten wichtige Stoffe oder Stoffgruppen mit allgemeinem Interesse fehlen, dann ist ein Hinweis an die / den Autor(en) gewünscht.

Spezialwissen gehört in spezielle Literatur. Deren Autoren sind weitaus kompetenter.

Experiment mit lebenden Materialien oder Organismen

Lebendes Material und lebende Organismen sollten immer besonders vorsichtig benutzt werden. Im Normalfall sollten die Experimente so angelegt sein, dass die Organismen nicht dauerhaft beschädigt oder gequält werden. Geschützte Organismen dürfen in keinem Fall für diese Experimente verwendet werden.

Lebensmittel-Experiment

Lebensmittel-Experimente sind solche Experimente bei denen Produkte entstehen, die auch wirklich probier-, trink- oder essbar sind (als Ausnahme in der Chemie!). Diese Experimente müssen unbedingt in einer Labor-Küche, in einer normalen Küche oder in Laboren mit speziellen Labor-Gegenständen (entweder neu oder speziell gelagert und benutzt) für Lebensmittel durchgeführt werden.

Sind die Umstände um die benutzten Geräte unklar, dann sollte auf die Aufnahme (essen oder trinken) größerer Mengen verzichtet werden!

Haushalts-Experiment

Dieser Versuch kann mit Haushaltsmitteln und auch zuhause durchgeführt werden! Trotzdem bitte unbedingt die allgemeinen Regeln und Vorsichtsmaßnahmen beim Experimentieren beachten!

Lehrer- / Demonstrations-Experiment

Bei diesen Experimenten werden besondere Chemikalien benutzt oder sie benötigen besondere Vorrichtungen oder erfordern die Einhaltung besonderer Sicherheits-Vorschriften. Sie dürfen nur im regulären Labor von geschultem oder direkt unterwiesenen Personal durchgeführt werden!

Exkurs: Labor-Arbeiten mit Lebensmitteln

In der "normalen" Chemie gelten viele Sicherheits-Vorschriften, die prinzipiell auch für unsere Lebensmittel-Experimente gelten.

Das Experimentieren mit Lebensmitteln kommt aber nicht ohne das Schmecken aus. Sollten solche Versuche durchgeführt werden sollen, dann müssen einige spezielle Regelungen getroffen werden, die für eine ausreichende Hygiene und Reinheit sorgen. Weiterhin müssen die Gefahren durch Reststoffe (Normal-Chemikalien, ...) weitgehend ausgeschlossen werden.

Für Untersuchungen von Lebensmitteln sollten unbedingt die folgenden Regelungen und Hinweise eingehalten werden:

- Sollte bei Experimenten probiert werden oder die Lebensmittel später verwendet werden, dann sollte in einer Küche, Labor-Küche oder zumindestens in einem vorher gereinigten und gelüfteten Labor gearbeitet werden!
- Verwenden Sie extra Schutz-Kleidung (extra oder frisch gewaschener Kittel, Kopfbedeckung (Haube, Kochmütze, ...))
- Verwenden Sie extra / neue Chemikalien-Sätze (Gefäße möglichst kennzeichnen z.B. mit einem "L")! Die angebrauchten Chemikalien können dann später im "Normal"-Labor aufgebraucht werden! Verwenden Sie – wenn verfügbar – extra saubere Chemikalien für die Lebensmittel!
- Verwenden Sie extra Geräte (möglichst kennzeichnen z.B. mit einem "L")! Geräte können dann später im "Normal"-Labor weiterverwendet (endgenutzt) werden!
- Geräte, die auch zu anderen Zwecken genutzt werden müssen vor der Nutzung für Lebensmittel nochmals extra reinigen (abwischen, ausspülen, lüften, ...)
- Probieren Sie immer nur ihre eigenen Produkte und solche, die von anderen explizit freigegeben wurden (kleines Schildchen mit Beschriftung, um was es sich handelt!)
- Probieren Sie nach der optischen Prüfung zuerst immer nur kleine Mengen! Nur was einwandfrei aussieht und schmeckt, kann dann auch weiter probiert werden!

Exkurs: Labor-Arbeiten mit lebenden Materialien

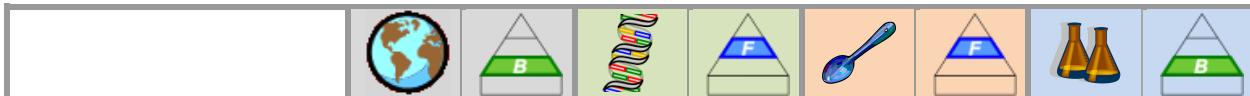
Im Biologie-Labor gelten die typischen Regeln für Chemie-Labore. Zum Schutz der Menschen müssen noch einige hygienische Maßnahmen eingehalten werden. Aber auch der Tierschutz muß beachtet werden. Unnötiges Quälen von Tieren kann nicht geduldet werden.

Für das Arbeiten mit lebenden Organismen oder frischen Teilen sollten unbedingt die folgenden Regelungen und Hinweise eingehalten werden:

- Mikroorganismen unter dem Abzug hantieren, PETRI-Schalen mit Nährmedien nach dem Beimpfen mit Klebeband sichern und im Beisein von Schülern, Auszubildenden od. Studenten nicht mehr öffnen
- Tier-Versuche möglichst vermeiden und deren Anzahl auf ein Minimum reduzieren, Tiere zum Sezieren möglichst schnell und Schmerz-los töten
- für medizinische Untersuchungen möglichst kein Chemie- oder mikrobiologisches Labor benutzen
- Geräte für Untersuchungen an Menschen oder zur Proben-Entnahme vorher desinfizieren, nur einmal (für eine Person) benutzen und nach dem Gebrauch zur Reinigung und erneuten Desinfektion geben
- Untersuchungen mit menschlichen Materialien, Proben usw. möglichst immer auf eigenes Gewebe / eigene Körper-Flüssigkeiten beschränken, kein Blut od. anderes Material, was prinzipiell infiziert sein kann, von anderen Personen benutzen
- alle biologischen Materialien ordnungsgemäß und sauber entsorgen (ev. Bestimmungen für größere Tierkörper oder Materialmengen beachten!)

1. vorlaufende Betrachtungen

1.1. Kohlenstoff



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Welche Eigenschaften charakterisieren Kohlenstoff und seine Oxide?

Welche Bedeutung haben diese Stoffe für unser Leben?

Was ist Kohlensäure?

Warum ist Kohlenstoffmonoxid so giftig? Ist Kohlenstoffdioxid auch giftig – es steht meist gar nicht bei den Giften?

Was sind Modifikation?

Was sind Allotrope?

Cohlenstoff – das ist doch bestimmt der Stoff aus dem Kohle ist. Ja genau so ist es. Aber Kohlenstoff ist noch viel viel mehr. Auch Diamanten sind seltsamerweise Kohlenstoff. Mal schwarz mal farblos, da ist schon interessant, mal hinter die Kullissen zu schauen. In der organischen Chemie wird uns der Kohlenstoff quasi als Rückrat der Verbindungen ständig begleiten.

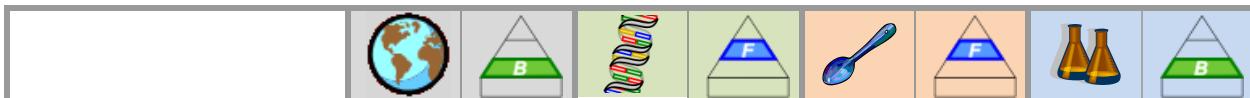
Cohlenstoff ist auf unserer Erde das 13. häufigste Element. Als solches wurde es aber erst im 18. Jahrhundert charakterisiert. Das lag vor allem an der großen Wandelbarkeit. Ob als schwarzes, relativ leichtes, weiches und elektrisch leitendes Graphit oder als harter, farbloser, kristalliner und nicht leitender Diamant – immer haben wir es mit Kohlenstoff zu tun.

Man schätzt die Menge des Cohlenstoffs auf und in der Erde auf rund 30 Billiarden Tonnen ($30 * 10^{15}$ t). Ungefähr die Hälfte ($14 * 10^{15}$ t) stecken in Carbonat-Gesteinen. Dies sind z.B. Marmor, Kreide, Kalksandstein. In elementarer Form kommt rund 1 Billiarde in Schiefer-Gestein vor. In den Bereichen, die wir gewöhnlich mit viel Kohlenstoff assoziieren, wie Steinkohle, Braunkohle, Erdöl, Erdgas und das Kohlendioxid in der Luft stellen einen eher geringen Anteil an der Gesamt-Cohlenstoff-Menge. Das im Meerwasser gelöste Kohlendioxid stellt mit 30 Billionen Tonnen ($30 * 10^{12}$ t) noch eine recht große Menge dar. Das sind aber von der Gesamtmenge aus gesehen nur ein 1.000stel – oder anders ausgedrückt 0,1%. In der Atmosphäre und in der belebten Natur finden wir gerade mal 600 Milliarden ($600 * 10^9$ t) bzw. 300 Milliarden Tonnen ($300 * 10^9$ t). Der Kohlenstoff, welcher der Biosphäre zugeordnet wird, steckt fast ausschließlich in Pflanzen (99%). Nur rund 1% machen die Tiere und Menschen aus.

Die "großen" Kohlenstoff-Speicher, wie Kohle, Erdöl und –gas machen gerade mal 600 Milliarden Tonnen ($600 * 10^9$ t) aus. Trotzdem sind diese "wenigen" Tonnen mit ein Grund dafür, dass wir heute auf der Erde eine Sauerstoff-halte Atmosphäre haben und nicht in einer CO₂-reichen Ur-Atmosphäre erstickten.

Ökologisch und chemisch gesehen stellen die verschiedenen Kohlenstoff-Quellen (Gesteine, Kohlendioxid, ...) komplizierte dynamische Gleichgewichte dar. So wird es bei einer weiter steigenden Durchschnitts-Temperatur auf der Erde (z.B. Treibhaus-Effekt) oder mit immer saureren Regen zur Verstärkung der CO₂-Freisetzung aus Meerwasser und Gesteinen kommen. Die Pflanzen würden davon wahrscheinlich profitieren, für uns Menschen wäre es eher problematisch, auch wenn die Erhöhung nur vielleicht 0,01% ausmachen würde.

1.1.1. Element Kohlenstoff



Das Element Kohlenstoff (Kohlenstoff) findet man im Periodensystem der Elemente (PSE) unter der Ordnungszahl 6 ($_6\text{C}$). Dies bedeutet, dass jedes Atom 6 Protonen und 6 Elektronen beinhaltet. Im Atom-Kern können neben den Protonen noch 6 bis 8 Neutronen sein. Damit ergibt sich eine Massezahl von 12 bis 14 u (1 u ... atomare Masseneinheit = $1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,661 \cdot 10^{-24} \text{ g}$). Somit geben sich die Isotope ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C . Davon ist das ^{14}C -Isotop wegen seiner Radioaktivität und der dazu gehörenden Halbwertzeit von Jahren für viele Untersuchungen interessant. C14-Messungen (exakt: 14C-Messungen) werden z.B. für die Alterbestimmung benutzt. Im Bereich von tausend bis einigen hunderttausend Jahren lässt sich damit das Alter von biologischen Resten sehr gut bestimmen.

Als Element der IV. Hauptgruppe

sind die Möglichkeiten zur Ionen-Bildung sehr eingeschränkt. Die dafür notwendige Energie wäre beachtlich. Beim Kohlenstoff finden wir eine deutliche Tendenz zur Atombindung., vier Außen-Elektronen → Vierbindigkeit (sozusagen Grundregel der organischen Chemie)

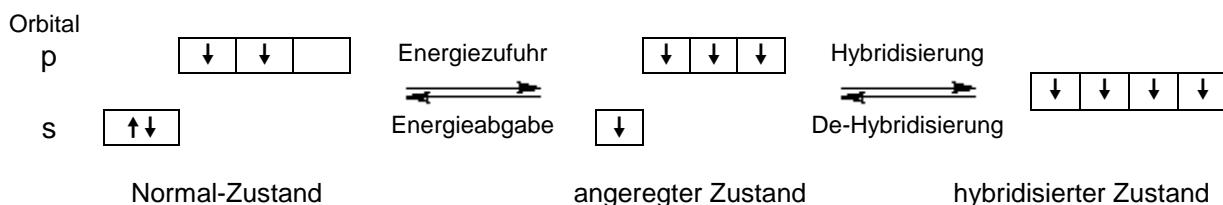
1. Periode → Möglichkeit von Mehrfachbindungen, keine d-Orbitale → keine weiteren Bindungen über d-Valenzen

Ionen-Bildung sehr aufwändig

Normalerweise sind zwei Außen-Elektronen auf dem 2s-Orbital und zwei Elektronen auf zwei der drei 2p-Orbitale verteilt. Wenn dies so sein sollte, dann müsste es bei bestimmten Stoffen z.B. bei Methan CH_4 jeweils zwei verschiedene Bindungen zu Wasserstoff geben. Zwei Wasserstoff-Atome müssten an den s-Elektronen hängen und zwei H-Atome an den p-Elektronen. Die Bindungen müssten auch unterschiedlich stark sein und damit unterschiedliche Energie-Zustände haben. Das Molekül sollte dann unsymmetrisch sein.

Das alles konnte nicht beobachtet werden. In der Praxis ist Methan ein symmetrisches Molekül mit vier gleichartigen Bindungen. Man war deshalb gezwungen das "normale" Modell der Molekül-Orbitale um die Hybridisierung (Gleichmachung) zu ergänzen.

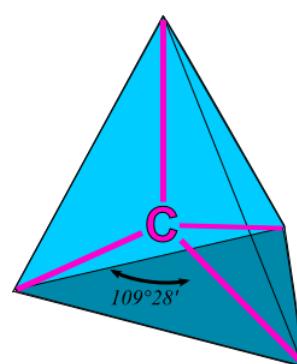
Durch eine kurzzeitige Energie-Zufuhr von Nachbar-Atomen oder durch eine erhöhte Temperatur geht das Kohlenstoff-Atom in einen angeregten Zustand über.



Im angeregten Zustand verteilen sich die Elektronen gleichmäßig auf alle Orbitale der 2. Schale. Man nennt diesen Schritt auch Promotion.

Durch Hybridisierung (Verschmelzung) des s- und der drei p-Orbitale entstehen vier gleichartige sp^3 -Hybrid-Orbitale. Dadurch entstehen vier gleichartige Bindungs-Möglichkeiten.

Das kugelförmige s-Orbital und die drei Hantel-förmigen p-Orbitale ergeben im hybridisierten Zustand insgesamt vier Hantel-förmige Hybrid-Orbitale. Diese ordnen sich wegen der maximalen gegenseitigen Abstoßung (der negativ geladene Elektronen) im Raum so an, dass ein maximaler Abstand zwischen ihnen besteht (GILLESPIE-Modell, Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell). Es ergibt sich ein Tetraeder (Tetraeder-Modell). Im Zentrum befindet sich der Kohlenstoff-Atomkern. Die Spitzen entsprechen den Bindungsrichtungen. Der Raumwinkel zwischen den Bindungen beträgt $109^\circ 28'$.



Unter speziellen Bedingungen sind auch Doppel- oder Dreifachbindungen zwischen Kohlenstoff-Atomen möglich. Diese beruhen auf spezielle Hybridisierungen und werden bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ausführlich behandelt. Die Bindungswinkel weichen dann vom Tetraeder-Winkel ab.

Grundsätzlich gilt aber, dass sich die Bindungen (gemeinsam genutzte Elektronen-Paare) im Raum maximal abstoßen.

Cohlenstoff nimmt eine Mittelstellung zwischen Lithium – einem gutem Elektronen-Donator (Elektronen-Abgeber) – und Fluor – einem starken Elektronen-Akzeptor (Elektronen-Aufnehmer) – ein. Die Atome des Kohlenstoff neigen kaum zur Aufnahme oder Abgabe ihrer Außenelektronen. Deshalb finden wir in organischen Verbindungen auch vorrangig Kohlenstoff-Atome mit anderen Atomen über Atombindungen verbunden. Mit einigen Partnern werden polare Atombindungen eingegangen. Sehr selten sind polare Bindungen (Ionen-Beziehungen).

keine Elektronenlücke (wie z.B. Bor (linker Nachbar im PSE)

kein freies Elektronenpaar (z.B. wie rechter Nachbar im PSE: Stickstoff)

Bindungen sehr stabil, allgemein wenig reaktionsfreudig

Bindung mit anderen Atomen und zu sich selbst im Bereich von 200 – 400 kJ/mol; Bindungs-Länge 0,154 nm (= 154 pm = 1,54 Å)

ausgeprägte Bindungsfähigkeit zu sich selbst (also C-C-Bindungen, auch aus dem Elementbereich heraus), in verschiedenen Varianten Einfachbindungen (C-C), Doppelbindungen (C=C) und Dreifachbindungen (C≡C).

Gute Bindungsmöglichkeiten zu anderen Atomen: H, O, S, N, P, Cl, Br, I, F, ...

irdische Bedingungen – sehr gute Bedingungen für C-Chemie

kommt ein Element in mehreren Modifikationen vor, dann sprechen wir von **Allotropie**. Es handelt sich zwar um ein und dasselbe Element (Atome mit gleicher Protonen-Anzahl) aber unterschiedlichen Bau-Strukturen (Struktur-Formen).

Cohlenstoff kommt in den allotropen Formen Graphit, Diamant, Fulleren, Graphen und Nanoröhren vor.

Definition(en): Allotropie

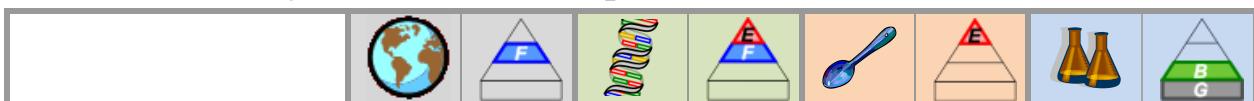
Allotropie ist das Phänomen, dass ein Element im gleichen Aggregatzustand in zwei oder mehr verschiedenen (Struktur-)Formen vorkommt.

Diese Formen unterscheiden sich in mehreren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Aufgaben:

1. Wenn sich die Element-Formen in mehreren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden, müssten es dann nicht auch unterschiedliche Elemente sein? Setzen Sie sich mit dem Problem auseinander!
2. Welche allotrope Elemente gibt es?

natürliche Modifikationen / Allotrope

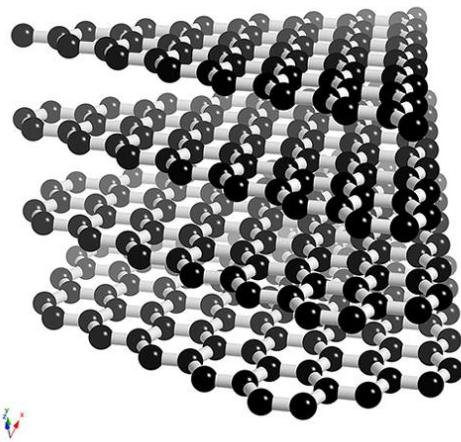


Graphit

Ruß entsteht normalerweise bei Verbrennung von organischen Verbindungen unter Sauerstoff-Mangel, sonst vorrangig Kohlendioxid und bei einsetzendem Sauerstoff-Mangel auch Kohlenmonoxid)

Schmelzpunkt 3800 °C

Siedepunkt 4200 °C



Q: www.3dchem.com

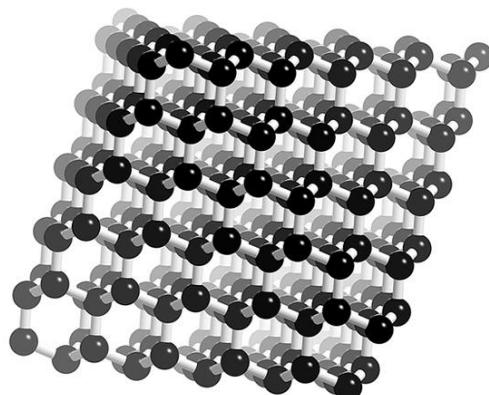
Diamant

natürlich nur unter extrem hohem Druck und Temperaturen (in Gesteinen), sehr hart, farblos, brennbar!, in Biologie und Ernährungslehre aber ohne Bedeutung

größte Härte Härtestufe 10 nach MOHS

Handelsmaß ist Karat (= 1/5 g)

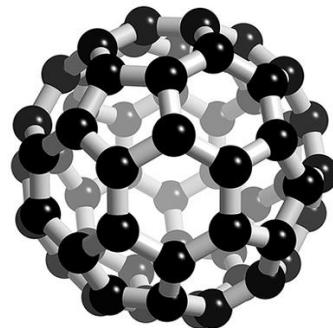
nur 5 % der Weltproduktion wird in der Schmuckindustrie umgesetzt
Hauptnutzung in der Schleif- und Bohr-Industrie



Q: www.3dchem.com

Fullerene

auch im Ruß enthalten, sehr stabil, brennbar, verhält sich chemisch wie Graphit, deshalb keine besondere Bedeutung für Biologie und Ernährungslehre



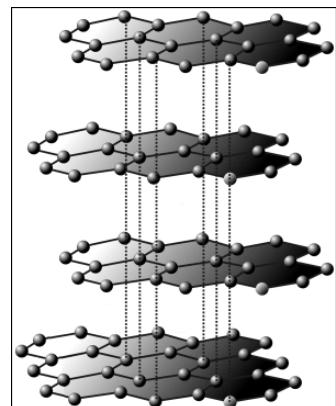
Q: www.3dchem.com

Graphèn

Graphèn

3 Bindungen zu direkten Nachbarn, 4. Bindung als delokalisierte Doppel-Bindung

am Rand ev. andere Atome od. Strukturen, die aber in der Gesamtheit untergehen



Q: de.wikipedia.org (Antom, Mattman723)

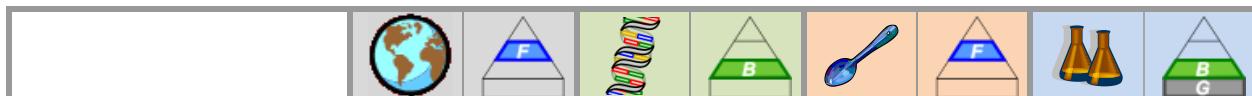
künstliche Modifikationen (Cohle-Fasern, ...) keine Bedeutung in der Biologie, in der Ernährungslehre nur sehr geringe Anknüpfungspunkte z.B. Kochgeschirr

Cohlenstoff-Nanofasern

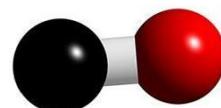
1.1.2. anorganische Verbindungen des Kohlenstoffs

Zu den anorganischen Verbindungen des Kohlenstoff zählen seine Oxide, die Kohlensäure und deren Salze sowie die Carbide.

1.1.2.1. Kohlenstoffmonoxid



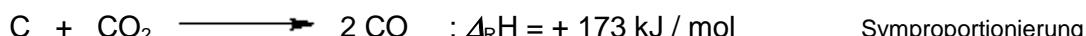
Dieses Oxid des Kohlenstoffs hat eher eine untergeordnete Bedeutung in Biologie und Ernährungslehre. Kohlenmonoxid (CO) entsteht bei der unvollständigen Verbrennung (unter Sauerstoff-Mangel) von elementaren Kohlenstoff.



bearb. drews;
Orig. "CO₂": Q: www.3dchem.com



In der Industrie benutzt man auch die Redoxreaktion:

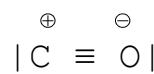


zur Herstellung von Kohlenmonoxid (bei der Eisen-Herstellung im Hochofen-Prozeß). Außer als Synthese-Gas wird es besonders als Brenn-Gas (Stadtgas; im Hochofenprozeß) verwendet. Die Verbrennung liefert sehr viel Energie:



Es ist ein farbloses, geschmackloses, geruchloses, wasserunlösliches und giftiges Gas. Seine besondere Giftigkeit basiert auf seiner erhöhten Affinität zum Sauerstoff-Transporteur Hämoglobin in unserem Blut. Diese ist ungefähr 300x größer als die von Sauerstoff zu Hämoglobin. Außerdem ist die Bindung von Kohlenmonoxid irreversibel, d.h. sie bricht nicht wieder auf. Bei Sauerstoff passiert dies in Abhängigkeit vom Partialdruck (anderes Maß für die Sauerstoff-Konzentration) in den Sauerstoff-bedürftigen Organen. Schon 0,2 % CO in der Umgebungsluft bewirken über einen längeren Zeitraum eine Vergiftung. Deshalb ist die regelmäßige Kontrolle von Öfen oder offenen Feuern (Kaminen) während der Benutzung und auch durch den Schornsteinfeger sehr wichtig und u.U. lebensrettend. Wenn Kohlenmonoxid als Stadtgas verwendet wird, dann werden Geruchsstoffe beigemischt, um eine versehentliche Vergiftung zu verhindern.

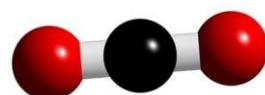
CO hat ein Litergewicht von 1,25 g. Damit ist es leichter als Luft. Die Bindung im CO-Molekül ist für Kohlenstoff recht ungewöhnlich. Sie ist nur dreibündig. Üblich sind sonst vier Bindungen. Des Weiteren handelt es sich beim CO-Molekül um einen Dipol. Das Molekül besitzt zwei entgegengesetzte Ladungen.



1.1.2.2. Kohlenstoffdioxid



Wird Kohlenstoff vollständig oxidiert, dann entsteht Kohlenstoffdioxid (CO_2):



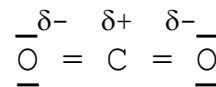
Q: www.3dchem.com

Weiterhin eignet sich Kohlenmonoxid als Ausgangsstoff für die Herstellung von Kohlendioxid. Da Kohlenmonoxid noch nicht vollständig oxidiert ist, lässt es sich verbrennen:



Das farblose Gas Kohlendioxid ist wasserlöslich. Der größte Anteil an der Löslichkeit beruht dabei auf die physikalische Gas-Lösung im Wasser. Weiterhin bildet sich dabei die sehr instabile Kohlensäure (Kohlensäure, H_2CO_3 ; → [1.2.3. Kohlensäure / Carbonat](#)).

Das Molekül des Kohlendioxids ist linear gebaut. Im Zentrum liegt das C-Atom. Die beiden Sauerstoff-Atome besitzen eine partielle negative Ladung, da sie durch ihre relativ hohe Elektronegativität (3,5 im Vergleich zu 2,5 bei C) die Elektronen recht stark zu sich ziehen.



Kohlendioxid ist die Kohlenstoff-Quelle der Pflanzen. Als Endprodukt der Zellatmung wird es beim Menschen hauptsächlich mit der Ausatemluft ausgeschieden. Hier beträgt die Konzentration den 140-fachen Wert des normalen Wertes in der Erdatmosphäre (rund 0,04%).

Kohlendioxid ist nicht giftig – wirkt aber erstickend. Da es schwerer als Luft ist, ist besonders bei geschlossenen Räumen und Senken (kleine Täler, Kuhlen, ...) mit einem geringen Luftaustausch erhöhte Vorsicht angebracht.

Die normale Ausatemluft von Tieren und auch die des Menschen enthält 4 bis 5 % CO_2 . Mehrfaches Ein- und Ausatmen der gleichen Luft wirkt also auch erstickend. Deshalb dürfen z.B. Schnorchel eine bestimmte Länge (Innenvolumen) nicht überschreiten, da sonst die Menge der erneuerten Luft zu gering wird. Als "Erste Hilfe"-Maßnahme bei einer unwillkürlichen Hyperventilation (Hechelatmung) wird deshalb das Überstreifen einer Plastiktüte genutzt. Durch mehrfaches Ein- und Ausatmen der gleichen Luft steigt der CO_2 -Gehalt und die natürliche Atemregulation kann wieder einsetzen.

Bei -78°C (und erhöhtem Druck) wird Kohlendioxid fest. Dabei wird nicht erst der flüssige Aggregatzustand eingenommen, sondern sofort der feste. Bei steigenden Temperaturen sublimiert festes Kohlendioxid wieder sofort in die Gas-Form. Festes Kohlendioxid wird wegen seines besonderen Feststoff-Gas-Übergangs als Trockeneis bezeichnet. Früher verwendete man es häufig als Kühlmittel.

Für die Nutzung in der Schweißtechnik (Schutzgas) oder in der Getränke-Industrie (sogenannte Kohlensäure) wird cohlendioxid unter erhöhtem Druck verflüssigt. Heute findet man es u.a. auch in speziellen Feuerlöschern. Bei deren Benutzung ist unbedingt darauf zu achten, dass durch die schlagartige Entspannung des komprimierten Kohlendioxids ein stark kührender Schnee entsteht. Dieser hat eine Temperatur um die -70°C und kann extreme Erfrierungen verursachen! Bei der Nutzung als Feuerlöschmittel nutzt man natürlich genau diese extreme Herunterkühlung des brennenden Objektes (unter den Flammpunkt) und die erstickende Wirkung des Gases.

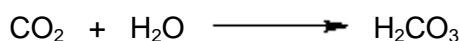
Aufgaben:

1. Erklären Sie die besondere Eignung von Kohlendioxid für die Verwendung in Feuerlöschern! (Beim Öffnen der unter Druck stehenden Stahl-Flasche bildet sich fester CO_2 -Schnee. Warum eigentlich?)

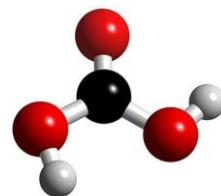
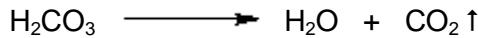
1.1.2.3. Kohlensäure / Carbonat



Kohlensäure entsteht bei der Lösung von Kohlendioxid in Wasser:



Sie ist eine sehr instabile Substanz und ist nur unter Druck längere Zeit in Wasser haltbar. Bei normalem Druck (1 atm = 1013,25 hPa) zerfällt Kohlensäure wieder in Wasser und Kohlendioxid:



Q: www.3dchem.com

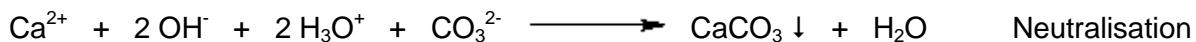
In Lösung dissoziiert die Kohlensäure schrittweise in zwei Hydronium-Ionen und das Carbonat-Ion. Als Zwischenprodukt bildet sich das Hydrogencarbonat-Ion.



Wir sprechen bei der Kohlensäure von einer zweiwertigen (zweibasigen) Säure.

Von einer gewissen biologischen und trophologischen Bedeutung sind die schwerlöslichen Carbonate, wie z.B. Calcium- und Magnesiumcarbonat. Gerade das Calciumcarbonat macht uns als Wasserhärte und Kesselstein zu schaffen. In vielen biologischen Systemen ist es Schutz- und Verstärkungsmittel aber nicht wegzudenken. Z.B. bestehen Schalen von Muscheln und Schnecken zu einem Großteil aus diesem Material. Aber auch in Knochen oder in den Chitin-Panzern von Insekten trägt es zur Verfestigung der Strukturen bei.

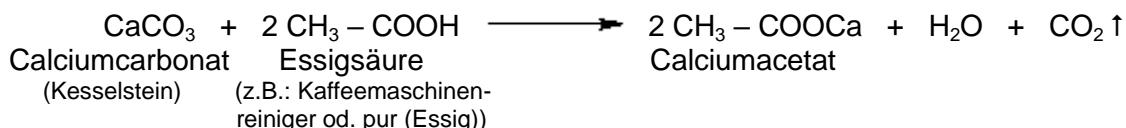
Die Bildung von Carbonaten erfolgt über die üblichen Salzbildungsreaktionen. Eine Möglichkeit ist die Reaktion von Calcium-Ionen (z.B. aus der Base) mit gelöstem Kohlendioxid (Carbonat-Ion):



Interessant ist, dass bei weiterer Zuführung von Kohlendioxid die Bildung von Hydrogencarbonat-Ionen aus den Carbonat-Ionen gefördert wird. Die Hydrogencarbonate sind Salze, die eine wesentlich bessere Löslichkeit in Wasser zeigen, als Carbonate.



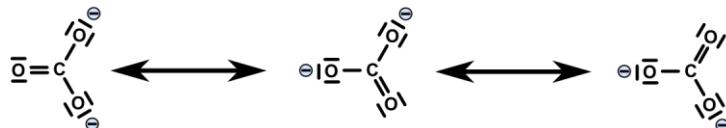
So können Carbonate auch wieder aufgelöst werden. Zu beachten ist dabei aber, dass es sich um ein empfindliches Gleichgewicht handelt. Schon eine Temperatur-Erhöhung treibt das Kohlendioxid aus dem Gemisch. Es bildet sich sofort wieder schwerlösliches Carbonat. Noch besser geht das Auflösen von Carbonaten mit starken Säuren. Diese verdrängen die schwache Kohlensäure aus ihren Salzen. Das Auflösen von Kesselstein mit Essigsäure (od.ä.) ist nichts anderes.



Eigentlich müssten die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen zu den OH-Gruppen länger sein, als die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppel-Bindung. Dies wurde aber in der Praxis nicht gefunden. Vielmehr sind alle drei Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen gleich lang und auch energetisch gleichwertig.

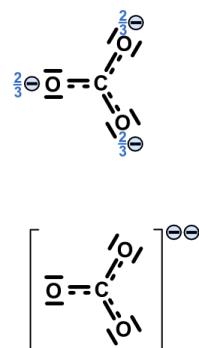
Solche Beobachtungen lassen sich nur erklären, wenn man davon ausgeht, dass die Bindungen, so wie wir sie klassisch als Einfach- oder Doppel-Bindung klassifizieren – zumindestens hier im Carbonat-Ion nicht wirklich existieren.

Versucht man das Molekül als LEWIS-Formel darzustellen, dann tun sich drei Möglichkeiten auf.



Alle drei sind gleich wahrscheinlich. Legt man sie gedanklich übereinander, dann entsteht ein Gebinde mit Zweidrittel-Ladungen. Diese sind natürlich weder so existent noch zugelassen. Als Möglichkeiten bleiben die nebenstehenden Formeln, oder man nutzt eben die oben notierten Grenz-Zustände.

Wir sprechen hier von Mesomerie. Ein Molekül kann bei gleicher Anordnung der Atome mit verschiedenen Elektronen-Paar-Anordnungen (in der LEWIS-Schreibweise) notiert werden. Die einzelnen Zustände (Übergangssituationen) werden mesomere Grenz-Zustände genannt. Da es keine chemischen Veränderungen zwischen diesen Grenz-Zuständen gibt, notiert man hier einen Doppel-Pfeil – den sogenannten Mesomerie-Pfeil. Die eine – theoretisch existente – Doppel-Bindung lässt sich nicht einem Sauerstoff-Atom zuordnen, man nennt eine solche dann delokalisiert.



Die Mesomerie wird als Struktur-Erklärungs-Modell immer dann genutzt, wenn die übliche Vereinfachung, dass jede Bindung für sich isoliert in einem Molekül existiert, nicht mehr mit der Realität / den Beobachtungen / Molekül-Eigenschaften übereinstimmt.

Im Carbonat-Ion ist der Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert, was man aus dem Bindungswinkel von 120° und der planaren Raum-Struktur schließen kann.

Mesomerie tritt nur dann auf, wenn Einfach- und benachbarte Doppel-Bindungen in einer Ebene liegen.

Definition(en): Mesomerie

Unter Mesomerie (selten auch: Resonanz od. Resonanz-Struktur) versteht man das Phänomen, dass bestimmte molekulare Strukturen sich nicht erschöpfend durch eine (LEWIS-)Struktur-Formel darstellen lassen. Um die Praxis / Beobachtungen in Struktur-Formeln umzusetzen werden mehrere (gleichwahrscheinliche) Grenz-Strukturen gebraucht.

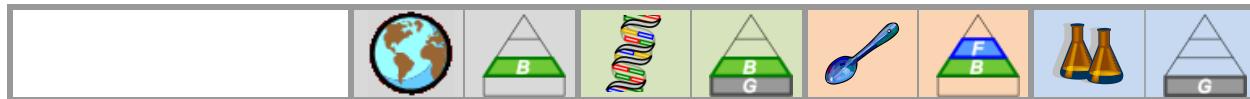
(Zur Kennzeichnung der Übergänge zwischen verschiedenen Grenz-Zuständen wird der Mesomerie-Pfeil benutzt.)

Mesomerie die Möglichkeit einer variablen Struktur-Beschreibung eines molekularen Objektes durch Elektronen-Verschiebung (Verschiebung von Doppel-Bindungen).

Aufgaben:

- 1. Vergleichen Sie die Oxide des Kohlenstoff in einer Tabelle!**
 - 2. Stellen Sie Gleichungen zur Bildung von Magnesiumcarbonat und der Auflösung des Salzes mit Kohlendioxid (Kohlensäure) auf!**
- für das gehobene Anspruchsniveau:**
- 3. Wieso kann es zur Bildung von Hydrogencarbonat-Ionen kommen, wenn man Kohlendioxid in ein Carbonat-Wasser-System einbläst? Stellen Sie passende chemische Gleichungen auf!**

1.2. organische Verbindungen des Kohlenstoffs



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Was charakterisiert die organischen Verbindungen?

Was ist die vegetabilische und die animalische Chemie? Gibt es die heute noch?

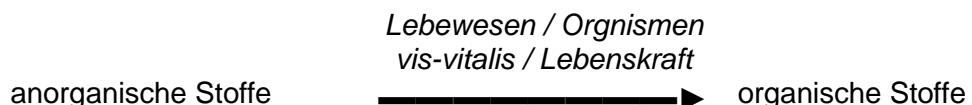
Was ist organische Chemie?

Warum trennt man die organische Chemie ab?

Wie unterscheidet man anorganische und organische Chemie?

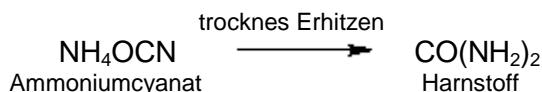
Bis ins Mittelalter beschäftigten sich die Alchimisten und Naturgelehrten hauptsächlich mit den Stoffen, die wir heute als anorganisch bezeichnen. Dazu gehörten die verschiedenen Metalle, Nichtmetalle, Oxide, Säuren, Basen usw. Nach und nach kamen dann auch erste Stoffe aus der belebten Natur dazu. Solche Stoffe waren z.B. Zucker, Essig, Harnstoff, Milchsäure, Stärke, Weinsäure, Cellulose. Bis ins 19. Jhd. teilte man sie nach der Herkunft in mineralische, vegetabilische und animalische Stoffe ein und ordnete diese dann einer entsprechenden Chemie zu.

Durch Analysen konnte man als Bauelemente schon die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, verschiedene Halogene und Phosphor ausmachen. Jeder Versuch die Natur-Stoffe im Labor wieder zu synthetisieren scheiterte aber. Scheinbar konnten nur Lebewesen (Organismen) solche Stoffe herstellen – so behauptete es zumindestens die "**vis-vitalis**"-Hypothese. Besonders die Synthese aus anorganischen – aus der unbelebten Natur stammenden – Stoffen sollte nur mit einer besonderen Lebenskraft (**vis-vitalis**) möglich sein.



Der Begriff **organische Stoffe** wurde 1807 von schwedischen Forscher Jöns Jakob BERZELIUS (1779 – 1848) für solche Substanzen vorgeschlagen, die aus der belebten Natur stammten (und den aus der unbelebten - anorganischen – entgegenstanden).

1828 belehrte der deutsche Chemiker Friedrich WÖHLER die Naturwissenschaftler – und vor allem die Vitalisten – eines Besseren. Er stellte aus einer als anorganisch geltenden Substanz den "organischen" Harnstoff her.



historischer Exkurs: Organische Chemie oder die Chemie der zusammengesetzten Radikale

Was verstehen wir im Allgemeinen unter organischer Chemie?

Wir verstehen darunter: entweder die chemische Untersuchung derjenigen Körper oder Theile desselben, welche wir durch den Lebensprozeß – das Leben – der Pflanzen und Thiere, als anfänglich kennen, mithin hervorgehen sehen; die Verfahrensweisen, mittelst welcher wir ihre Zusammensetzung und Zusammensetzungsverhältnisse erforschen, ihre bestimmten Verbindungen durch bestimmte Agentienunterscheiden und sondern und sie zu anderen Verbindungen disponibel machen; oder wir betrachten ein für sich lebendes Individuum als Gegenstand einer chemischen Werkstatt, in welchem eine Menge chemischer Prozesse vor gehen, deren Endresultat ist, alle die Erscheinungen hervorzubringen, deren Gesamtheit wir Leben nennen, in dem wir uns mit den Kenntnissen der anorganischen Chemie bemühen, die Prozesse dieser Werkstatt nach den Erscheinungen jener unorganischen Natur so zu erforschen, daß sie sich so zu sagen, von den einfachen Atomien allmählig bis zur höchsten Vollkommenheit des Individiums verfolgen lassen. (Physiologie der Chemie.) Endlich bestrebt sich die organische Chemie, die Bildung organischer Materien auf ächt chemisch-künstlichem Wege möglich zu machen

Q: JONAS: Katechismus der Chemie / Lehrbuch der Chemie in katechistischer Form.- Dritte gänzlich bearbeitete, dem gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft entsprechende, stark vermehrte Auflage.- Leipzig Baumgärtner's Buchhandlung, 1840

Damit war die erste "in-vitro"-Synthese ("im Glas") eines Naturstoffes gelungen. Dem Ammoniumcyanat haftete aber noch so ein gewisser "organischer" Hauch an. H. KOLBE gelang dann später die Synthese von Essigsäure aus eindeutig mineralischen (an-organischen) Stoffen (Cohlenstoff, Schwefel, Chlor und Wasser).

Nach kurzer wissenschaftlicher Diskussion war der Damm gebrochen und der Vielzahl weiterer organischer Synthesen war keine Grenze mehr zu setzen. Die Zahl der organischen Substanzen – und zwischen natürlicher und künstlicher Herkunft – wird nur noch selten unterschieden – ist auf mehrere Millionen gestiegen. Im Vergleich dazu liegt die Zahl der anorganischen Stoffe bei nur wenigen Hunderttausenden.

Organische Stoffe werden heute deshalb als die Verbindungen des Kohlenstoffs definiert (bei Ausschluß der Oxide, Mineralsäuren und ihrer Salze und einige wenige spezielle Verbindungen mineralischen Ursprungs). Die Definition als Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate (Abkömmlinge) ist ebenfalls weit verbreitet.

Definition(en): organische Stoffe

Organische Stoffe sind die Verbindungen des Kohlenstoff außer dessen Oxide und deren Lösungen sowie die verschiedenen Salze (Carbonate, Carbide).

Organische Stoffe sind die Kohlenwasserstoffe und deren Derivate.

Eine Trennung in anorganische und organische Chemie ist im Wesentlichen historisch bedingt. Die Sonderstellung der (organischen) Kohlenstoff-Chemie lässt sich aber durch die Vielzahl von Verbindungen (2008: über 29.000.000) gegenüber den gerade mal 800.000 restlichen (anorganischen) Stoffen aufrechterhalten.

Wichtige Teilbereiche der organischen Chemie sind u.a.:

- Petrochemie
- Kunststoffchemie
- Gartenbau-, Landwirtschafts- und Forstchemie
- Farbstoffchemie
- Arneimittelchemie
- Waschmittelchemie
- Biochemie
- Lebensmittelchemie

Allgemein kann man sagen, dass organische Stoffe beim Erhitzen weit eher sieden, schmelzen oder sich zersetzen, als anorganische Verbindungen. Typisch ist auch ihre Brennbarkeit (bei anorganischen Stoffen wesentlich seltener).

Definition(en): organische Chemie

Die organische Chemie ist der Teil der Chemie, der sich mit den organischen Stoffen, ihren Eigenschaften und chemischen Reaktionen beschäftigt.

Organische Chemie ist die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

Die Vielzahl organischer Verbindungen zwingt quasi zum Klassifizieren und Systematisieren. Schon seit den frühesten Zeiten benutzt man hauptsächlich die Struktur der Verbindungen, um Ordnung in die Welt der organischen Stoffe zu bringen. Das führt uns zu einem grundlegenden Problem der organischen Chemie: **Wie kann man die Struktur eines Stoffes aufklären?**

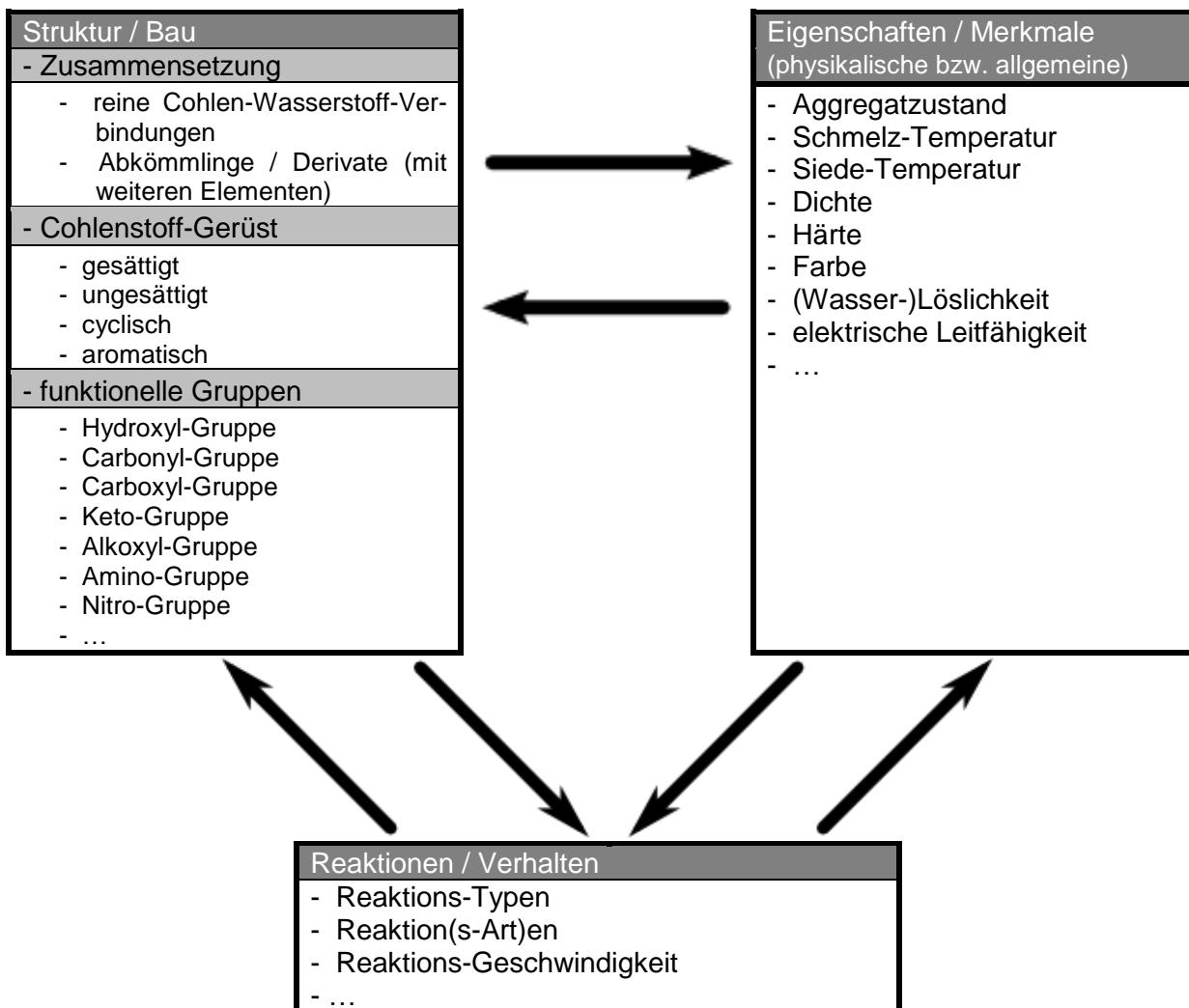
Ursprünglich geschah das zuerst einmal über das Reaktions-Verhalten der Stoffe. Wiederholende Leser dieses Skriptes oder der organischen Chemie werden es schon wissen und den anderen sei es hier ans Herz gelegt: **Bestimmte Strukturen vermitteln bestimmte Reaktions-Typen und bestimmte chemische Eigenschaften (Reaktionen).**

Aber das kennen wir schon aus der anorganischen Chemie: Der Bau eines Stoffes bestimmt über die (physikalischen und chemischen) Eigenschaften.

Leider lässt sich dieser Ursache-Wirkungs-Zusammenhang nicht einfach umdrehen. Nicht immer lassen sich aus den Eigenschaften auch ein bestimmter Bau ableiten. Aber über die Vielzahl von Eigenschaften lassen sich die Bau-Modelle immer weiter verbessern und bestätigen (oder natürlich auch ablehnen!).

Haben wir aber erst einmal Beziehungen zwischen Bau und Eigenschaften sowie Reaktions-Verhalten, dann können diese als Ausgangspunkt für die Untersuchung neuer Stoffe dienen.

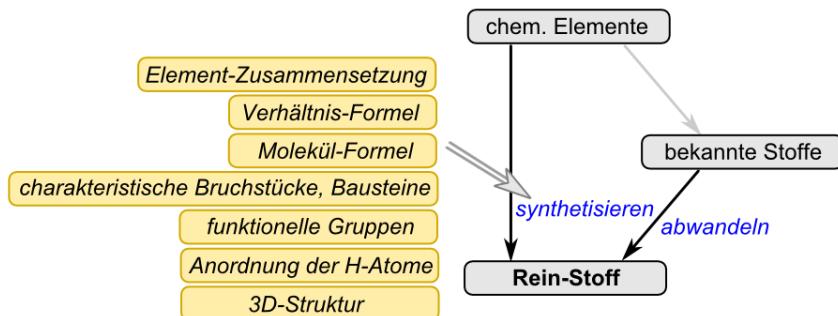
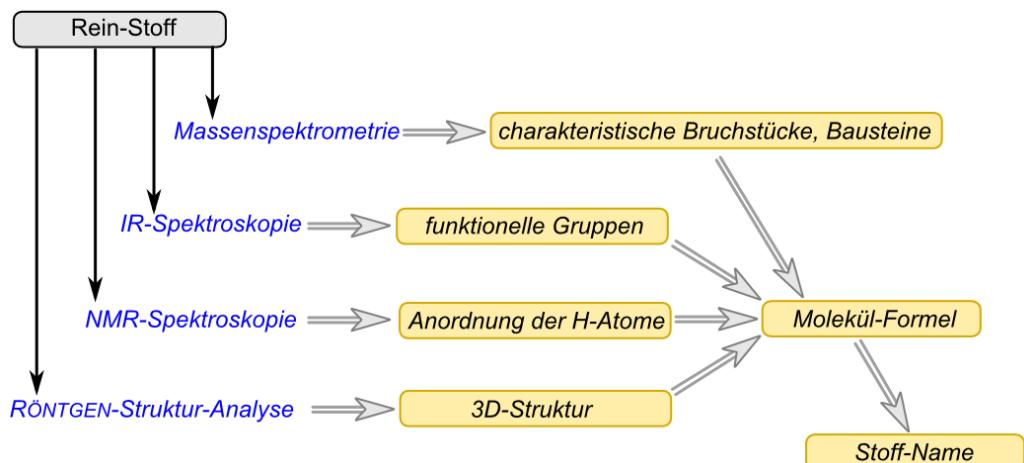
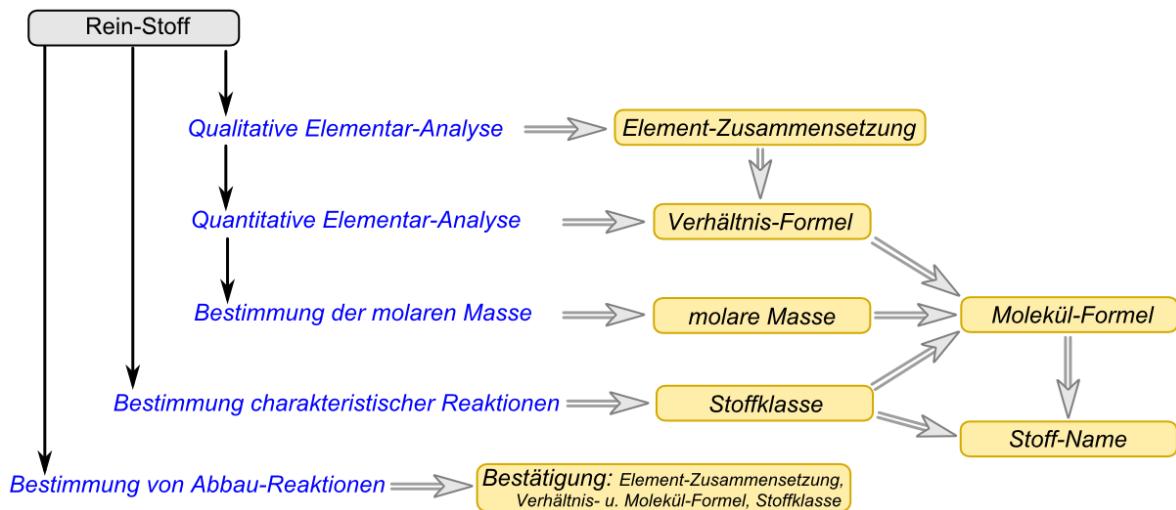
Die organische Chemie ist quasi eine sich selbst aktivierende und verstärkende Maschinerie. Neue Erkenntnisse über Eigenschaften und Reaktionen ermöglichen neue Erkenntnisse über Strukturen. Neue Erkenntnisse über Strukturen ermöglichen neue Forschungen zu Eigenschaften und Reaktionen sowie der Herstellungen / Konstruktion neuer organischer Stoffe und Stoff-Gruppen.



Die klassischen Methoden der organischen Chemie werden zwar immer noch praktiziert, sind aber durch modernste physikalische Verfahren (z.B. Spektrometrie und Spektroskopie) so stark erweitert, dass sie kaum noch von Bedeutung sind. Die moderne technisierte Vorgehensweise nennt man instrumentale Analytik.

Methode	Ablauf / Inhalt der Methode	Erkenntnisse	Bemerkungen
Reindarstellung des Stoffes	Trennung von Stoffgemischen z.B. durch Extrahieren, Destillieren, Umkristallisieren, ...	makroskopische Eigenschaften; viele physikalische Eigenschaften	immer im Zusammenhang mit der Ermittlung (neuer) physikalischer Eigenarten
Ermittlung physikalischer Eigenschaften			ermöglicht die Reindarstellung des Stoffes
Qualitative Elementar-Analyse	Ermittlung der Elemente, die in der Substanz erhalten sind	Elementar-Zusammensetzung des Stoffes	
Quantitative Elementar-Analyse	Ermittlung des Atomzahl-Verhältnisses der Elemente		benötigt dazu Erkenntnisse der Qualitativen Elementar-Analyse
Ermittlung der Molaren Masse	z.B. durch	Aufstellen der Molekül-Formel	benötigt dazu Erkenntnisse der Qualitativen und Quantitativen Elementar-Analyse
Synthese der Substanz		Molekül-Struktur	benötigt großen Erfahrungs-Schatz von vergleichbaren Stoffen
Analyse der Substanz	Zerlegung der Substanz in andere (bekannte / leichter zu analysierende) Substanzen		benötigt großen Erfahrungs-Schatz von vergleichbaren Stoffen
Beobachtung des chemischen Verhaltens		Nachweis funktioneller Gruppen und Strukturen	





Heute wissen wir, dass praktisch alle Elemente in irgendeiner Form mit Kohlenstoff in einer Bindungs-Beziehung vorliegen können. Viele Bindungen sind dabei vom Typ der Komplex-Bindungen. Die klassischen Bindungs-Beziehungen zu relativ wenigen anderen Elementen machen aber den Hauptteil der organischen Stoffe aus.

X	durchschn. molare Bindungs-Enthalpie $\Delta_B H$ [kJ / mol]					$\Delta_R H$ [kJ / mol]
	X – X	H – X	C – X	C = X	C ≡ X	
H			413			
C	348	413	348	614	837	
O						
N						
S						
F	159	567	489			- 484
Cl	242	431	339			- 115
Br	193	366	285			- 45
I	151	298	218			48

bläulich ... typisch anorganisch

grünlich ... typisch organisch

X	Bindungs-Länge [nm]						
	X – X	H – X	C – X	C = X	C ≡ X		
H			109				
C	154	109	154	134	120		
O							
N							
S							
F							
Cl							
Br							
I							

Aufgaben:

1. Was verstand man früher unter anorganischer, vegetabilischer und animalischer Chemie?
- 2.
- 3.

1.3. Braunkohle, Steinkohle und Antrazit



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Wie sind Braunkohle, Steinkohle und Antrazit entstanden?

Was die Stoffe mit organischer Chemie zu tun?

Warum sind die fossilen Kohlenstoff-Energie-Träger so schlecht für die Umwelt?

Welche alternativen gibt es? Sind Erdöl und Erdgas bessere Energie-Träger

Cohlenstoff in fester und schon recht reiner Form

bei Braunkohle noch sehr viele andere Bestandteile (Sauerstoff 21- 36 %; Wasserstoff 4 – 9 %; Schwefel 0,5 %), Kohlenstoff-Gehalt bei 58 – 73 %

in Steinkohle nur noch wenige andere Elemente in größeren Mengen (maximal zusammen 30 %)

Antrazit enthält sehr viel Kohlenstoff (90 %ig)

1.3.x. Entstehung



aus abgestorbenen Bäumen, die unter Sauerstoff-Abschluß verrotteten

z.B. in Mooren, dazu durch Überdeckung mit verschiedenen Sedimenten größerem Druck ausgesetzt

Deckschichten waren meist Wasser-durchlässig, so dass noch viel Wasser in der Kohle ist
Inkohlungs-Prozess

Braunkohle ist nur 5 bis 25, selten 50 bis 60 Mio. Jahre alt, somit aus dem Tertiär
Inkholung hat begonnen, Baumstümpfe und Baumstämme noch erkennbar

Rohbraunkohle enthält 55 % Wasser
muss also entwässert und getrocknet werden

Steinkohle aus Bäumen (Urfarne, Siegel- und Schuppen-Bäume) des Carbon- und des Perm-Zeitalter's
damit 250 bis 300 Mio. Jahre alt
damals noch Überproduktion an pflanzlicher Biomasse
Tiere waren noch gering entwickelt (bis Insekten)

Antrazit

älteste Kohle mit sehr starker Inkohlung und meist unter besonders hohen Drücken (dicke Sediment-Schichten)
Flöze meist sehr dünn (um 1 m dick), deshalb Abbau sehr aufwendig

1.3.x. Gewinnung



da Braunkohle wegen des jüngeren Alters in oberen Bodenschichten zu finden ist, wird es vorrangig im Tagebau abgebaut
ältere Braunkohle – besonders wenn sie auch noch in dünnen Schichten (Flöze) lagert auch im Untertagebau

Steinkohle heute praktisch nur im Untertagebau (dünne Flöze)
in China auch verbreitet Tagebau
durch illegalen Abbau und durch Selbstentzündung gibt es Unmengen brennender Lagerstätten mit riesigem CO₂- und wegen der unvollständigen Verbrennung auch extrem hohen CO-Ausstoß, Brände sind nicht löscharbar

1.3.x. Verwendung und Bedeutung



durch viele andere Bestandteile hat Braunkohle nur einen geringen Heizwert (1/3 von Steinkohle)
Kraftwerke und Abbaustellen sollten wegen der großen Mengen dicht beieinander liegen (doppelte Umweltbelastung!)

um Verbrennung zu verbessern und die Braunkohle auch effektiv an anderen Orten zu benutzen wurden in Kokereien Briketts hergestellt
hier auch Nutzung von feinem Abbau-Material und Stäuben

Probleme sind die notwendigen weitreichenden Absenkungen des Grundwasserspiegels, riesige Veränderungen in der Landschaft (Abholzung von Wäldern, ...), riesige Abbauhalden; Zerstörung von Kulturlandschaften und Siedlungen (Umsiedlung vieler Gemeinden)

sehr großer Aufwand bei der Renaturierung, soweit das überhaupt geht
fehlendes Volumen (abgebaute Kohle) kann durch Müll aufgefüllt werden, vielfach auch Anlage von Baggerseen (für die Naherholung)
Gefahr von Erdrutschen wegen neuartiger Grundwasser-Spiegel und –Flüsse sowie unzureichender Verfestigung der Abraum-Halden

CO₂-Bilanz bei Braunkohle sehr ungünstig

bei Steinkohle ist die Bilanz besser
Verkokung bringt hochwertige Brikett's
Nebenprodukte sind Teer sowie viele aromatische Kohlenwasserstoffe (s. dazu später → [2.2.3. Aromaten - Arene](#))
Steinkohle wird aber auch als Kohlenstoff-Quelle in der chemischen Industrie benutzt (z.B. Kohle-Vergasung, ...)
Rostoff für die Roheisen-Herstellung und Stahl-Produktion

Probleme machen hier auch die Veränderung des Wasser-Haushalts und Boden-Absenkungen (→ Risse in Gebäuden, Erdrutsche, ...)

1.4. Erdöl und Erdgas



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Erdöl und Erdgas sind natürliche Energie-Träger. Warum sollen die so schlecht für die Umwelt sein?

Wie sind Erdöl und Erdgas entstanden?

Was haen Erdöl und Erdgas mit der organischen Chemie zu tun?

Kann man auf Erdöl und Erdgas in der organischen Chemie verzichten?

Durch die vielen Katastrophen, die mit Erdöl in Beziehung stehen (Verseuchung des nach der Explosion der Bohrinsel "Horizon"; Grand Spa; Tanker-Unglück der "Exxon-Valdes"), hat man den Eindruck, dass Erdöl etwas unbiologisches / Lebens-untypisches sei. Aber der Eindruck täuscht gewaltig.

Erdöl ist vor vielen Millionen von Jahren aus sehr üppigen Pflanzen-Gesellschaften entstanden. Praktisch ist Erdöl sowas wie flüssige Kohle und das Erdgas sind dabei die gasförmigen Anteile / Abbau-Produkte.

1.4.x. Entstehung



aus krautigen, niedrig-wachsenden Pflanzen

meist mit in den Sedimenten

überschichtet mit Gas-, Öl- und Wasser-undurchlässigen Sedimenten / Gesteinen

1.4.x. Gewinnung



Suche nach Aufkonzentrations-Punkten / -Gebieten

zuerst häufig Förderung durch Eigendruck

später dann durch Abpumpen

Erweiterung der Förder-Menge durch hineinpumpen von Wasserdampf oder Erdöl-lösenden Substanzen (Fracking)

Bedenklichkeit der Lösemittel sehr umstritten

1.4.x. Aufbereitung



Sieben / Filtern

Entwässern

Entschwefeln

ev. Mischung verschiedener Erdöl-Sorten, um Ergebnisse der weiteren Verarbeitung (→ fraktionierte Destillation) zu verbessern

Fraktionierte Destillation / Rektifikation

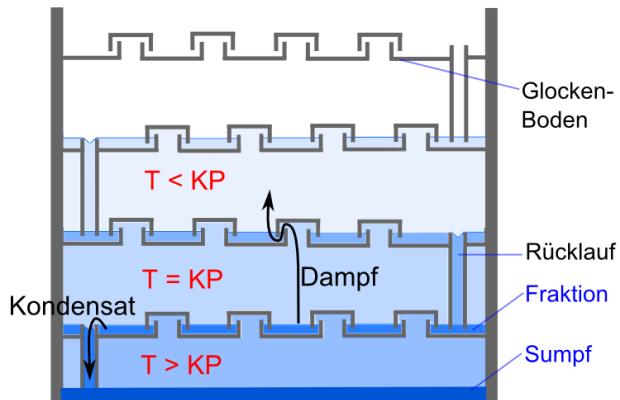
Heizung / Erwärmung unten
damit Temperatur-Gefälle nach oben

durch Zwischen-Böden werden Temperatur-Zonen erzeugt
Böden sind Wannen-artig mit Öffnungen durch die die Dämpfe der wärmeren Schicht nach oben steigen können
Begrenzung der Dampf-Bewegung durch Glocke-artige Abdeckungen auf den Öffnungen
kondensierte Flüssigkeit kann über einen Überlauf wieder in die untere Ebene zurückfließen
dadurch können höher-siedende Bestandteile wieder in die untere Ebene zurückkommen

niedriger siedende Bestanteile wandern weiter nach oben, sammeln sich dort in den Ebenen aus den Ebenen können dann Stoff-Gemische mit bestimmten Siedepunkten (Bereiche) entnommen werden

Aperatur ist vielschichtige Anordnung von Glocken-Wannen
unten Zufuhr von auf 360 bis 400 °C erwärmten Roh-Öl
unten sammeln sich im sogenannten Sumpf die Betsandteile mit Siede-Temperaturen über 360 °C, diese können aber nicht weiter erhitzt werden, da sie dann zerfallen
es sind aber noch viele interessante / gewünschte Verbindungen enthalten
der Sumpf der ersten Kolonne wird deshalb in einer zweiten Kolonne nochmals fraktioniert destilliert
Um dem Problem der eigentlich notwendigen höheren Siede-Temperaturen aus dem Weg zu gehen, wird bei Unterdruck (rund 50 hPa = 0,05 atm) destilliert

die Fraktionen, die in größerer Menge vorkommen, als sie gebraucht werden, können bei höheren Temperaturen in kleine Moleküle zerlegt werden (\rightarrow z.B. Cracken) und die Produkt-Gemische dann wieder in die Fraktionierungs-Kolonnen zugeführt werden



Fraktion	Siedepunkts-Bereich [°C]		Dichte-Bereich [g/cm³]		Viskosität			typische Bestandteile	(weitere) Verwendung
Benzine									
Leichtbenzin	40 – 80		0,63 – 0,68						
Mittelbenzin	80 – 110		0,68 – 0,73						
Schwerbenzin	110 – 140		0,73 – 0,78						
Mitteldestillate									
Petroleum / Kerosin	150 – 250		0,77 – 0,83						
Diesel-Öl / leichtes Heiz-Öl	250 – 360		0,81 – 0,86						
schweres Heiz-Öl	nur im Vakuum abtrennbar		0,90 – 0,98						
Schmier-Öle	nur im Vakuum abtrennbar		0,80 – 0,95						

Cracking

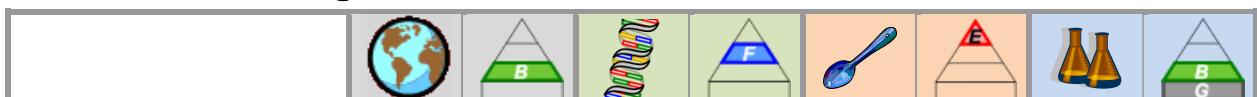
praktisch zu viele langkettige, größer-molekulare Bestandteile
Bedarf an Benzinen deutlich höher als Fraktionierung hergibt

Lösung ist die kontrollierte Spaltung von lang-kettigen Molekülen

näheres wird dann Beispiel-haft bei den Alkanen besprochen (→ [2.1.1.2.2. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkane](#))

Reforming

1.4.x. Verwendung



Heute werden vermehrt biologische Systeme zur nachhaltigen Produktion von organischen Stoffen genutzt.

Produktion von Bio-Diesel

Produktion von Bio-Ethanol

Herstellung von Biogas; Methan-Produktion aus Gülle

2. Kohlenwasserstoffe (Cohlenstoffhydride)



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Wie sind Kohlenwasserstoffe zusammengesetzt?

Wieso bildet eine Stoffgruppe, die nur aus so wenigen Elementen besteht eine so bedeutende Klasse von Stoffen?

Kommen Kohlenwasserstoffe in der freien Natur vor?
?

nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen zusammengesetzt (KWS)

Bindung zwischen Kohlenstoff-Atomen ist eine reine Atom-Bindung

auch die Bindung zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen ist einer Atom-Bindung sehr ähnlich. Sie ist zwar leicht polar. In der Praxis hat es sich aber als ausreichend bewährt, die Bindung als unpolar zu betrachten. Die Abweichungen sind minimal.

Cohlenstoff-Atom ist vier-bindig, das Wasserstoff-Atom immer nur ein-bindig
bei Beachtung dieser Bedingungen können die Atome praktisch beliebig, wie in einem Baukasten-System (a'la LEGO ©) zusammengesteckt werden.

modern als Kohlenstoffhydride bezeichnet

werden (oft) als Stammverbindungen angesehen, abgewandelte Stoffe mit anderen Atomen sind dann Derivate (Abkömmlinge)

Unterscheidung nach Bau:

- Form des Moleküls (I)
 - unverzweigt
 - verzweigt
- Form des Moleküls (II)
 - kettenförmig (aliphatisch)
 - ringförmig (cyclisch)
- Art der enthaltenden Bindungen (zwischen den C-Atomen)
 - nur Einfachbindungen (gesättigt)
 - eine oder mehrere Mehrfachbindungen (ungesättigt)
 - Sonderform: aromatisch (cyclisch mit alternierenden Mehrfachbindungen (HÜCKEL-Regel!))

Unterscheidung nach Eigenschaften

- ...
- Säuren
- Basen
- Farbstoffe
- Tenside
- ...

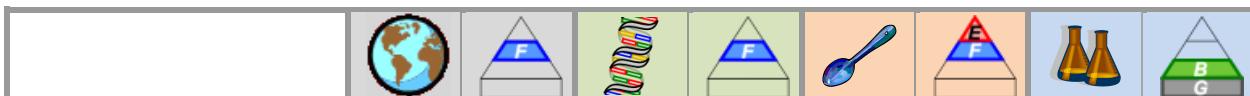
Definition(en): Kohlenwasserstoffe (Cohlenstoffhydride)
Kohlenwasserstoffe sind chemische Verbindungen, die sich nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammensetzen.

Aufgaben:

1. Lassen Sie sich aus einem Molekül-Baukasten 5 Kohlenstoff-Atome geben! Verbinden Sie diese zu einem Molekül! Wieviele Wasserstoff-Atome müssen Sie anfordern, um das Molekül vollständig zu machen? (Wer kommt mit den wenigsten Wasserstoff-Atomen aus?)
2. Können Sie noch zwei andere Moleküle aus den gleichen Teilen bauen? Skizzieren Sie immer die entstanden Moleküle mit einfachen LEWIS-Formeln!

2.1. gesättigte Kohlenwasserstoffe

2.1.1. Alkane



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Wieso sind bestimmte Kohlenwasserstoffe gesättigt? Hinsichtlich was sind sie satt?

Welche typischen Eigenschaften charakterisieren die Alkane?

Was ist eine homologe Reihe? Woran kann man eine solche sicher erkennen?

Wenn man Alkane mit bis zu 100 Kohlenstoff-Atomen betrachtet, gibt es dann mehr als 100?

Was sind Isomere?

Wie funktionieren Gitter-Struktur-Formeln? Warum greift man zu solchen Darstellungs-Mitteln in der organischen Chemie? Kann man das Prinzip auch auf die anorganische Chemie übertragen?

Was ist Hybridsierung?

Wie werden die Namen für Alkane gebildet? Kann man aus den Namen auch wieder die Struktur ableiten?

Warum ist der Bindungs-Winkel am C-Atom rund 109° ? Müsste er bei einem vier-bindigen Atom nicht 90° ($= 360^\circ/4$) betragen?

?

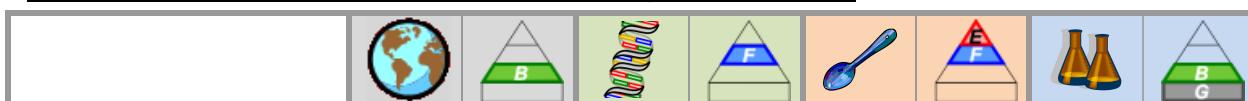
Alkane sind Kohlenwasserstoffe mit ausschließlich Einfachbindungen im Kohlenstoff-Gerüst. Alle weiteren Bindungen sind mit Wasserstoff belegt. Alkane wurden früher als Paraffine (parum affinis = lat. wenig verwandt) bezeichnet. Heute benutzt man den Begriff Paraffin meist eher für längerketige Alkane.

Definition(en): Alkane

Alkane sind Kohlenwasserstoffe, die zwischen den Kohlenstoff-Atomen nur über Einfach-Bindungen verfügen.

Alkane sind Kohlenwasserstoffe, die sich durch Hydrierung nicht weiter sättigen lassen.

2.1.1.1. Bau, Struktur und Benennung der Alkane



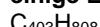
Der Name eines Alkans setzt sich aus dem Stamm und einem Suffix (Endung) zusammen. Der Stamm beschreibt die Anzahl der enthaltenen Kohlenstoff-Atome in einem Molekül. Dazu werden folgende Stämme benutzt:

Anzahl C-Atome	Namensstamm
1	Meth-
2	Eth-
3	Prop-
4	But-
5	Pent-
6	Hex-
7	Hept-
8	Oct-
9	Non-
10	Dec-
11	Undec-
12	Dodec-
13	Tridec-
14	Tetradec-
15	Pentadec-
16	Hexadec-
17	Heptadec-
18	Octadec-
19	nonadec-
20	Eicos- / Icos-

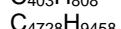
Anzahl C-A.	Namensstamm
21	Heneicos- / Henicos-
22	Docos-
23	Tricos-
24	Tetracos-
25	Pentacos-
26	Hexacos-
27	Heptacos-
28	Octacos-
29	Nonacos-
30	Triacont -
40	Tetracont-
50	Pentacont-
60	Hexacont-
70	Heptacont
80	Octacont-
90	Nonacont-
100	Hect-

Anzahl C-A.	Namensstamm
101	Henhect-
200	Dict-
222	Docosadict-
300	Trict-
400	Tetract-
500	Pentact-
600	Hexact-
700	Heptact-
800	Octact-
900	Nonact-
1000	Kili-
2000	Dili-
3000	Trili-
4000	Tetrali-
5000	Pentali-
6000	Hexali-
7000	Heptali-
8000	Octali
9000	Nonali-
10000	Decali-

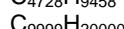
einige Extrem-Beispiele:



Tritetractan (Tri tetract an) Tritetractan

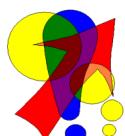


Octacosaheptactatetralian (Octa cosa heptacta tetrali an) Octacosaheptactatetralian



Nonanoncontanonactanonalian (Nona nonconta nonacta nonali an) Nonanoncontanonactanonalian

Als Endung wird **-an** verwendet. Diese steht für gesättigte Kohlenwasserstoffe. Auch im Stoffgruppennamen **Alkane** kennzeichnet es den gesättigten Zustand aller Bindungen des Kohlenstoffs untereinander.



Die Namensstämme für die Kohlenstoff-Atom-Anzahl und die Endungen für die Stoffgruppen sind notwendig für das Verständnis vieler Begriffe und den Charakter vieler organischer Stoffe. Ihre Beherrschung (1-10 bzw. fett gedruckte) ist deshalb als obligatorisch anzusehen!!!

Einfache lineare Alkane haben die **allgemeine Formel** $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, wobei n die natürlichen Zahlen (1, 2, 3, ...) vertritt.

Die organische Chemie kennt folgende wichtige (unverzweigte, lineare) Alkane:

Anzahl C-Atome	Name	Summenformel	Woher od. als Was kennt man es? (Verwendung)
1	Methan	CH_4	Stadtgas (Erdgas)
2	Ethan	C_2H_6	
3	Propan	C_3H_8	Flaschen- / Camping-Gas
4	Butan	C_4H_{10}	Feuerzeug-Gas, Flaschen- / Camping-Gas
5	Pentan	C_5H_{12}	Feuerzeug-Benzin
6	Hexan	C_6H_{14}	Leichtbenzin (Kerosin)
7	Heptan	C_7H_{16}	Leichtbenzin
8	Octan	C_8H_{18}	Benzin
9	Nonan	C_9H_{20}	Benzin
10	Decan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	
11	Undecan	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	
12	Dodecan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Diesel
13	Tridecan	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	Diesel
14	Tetradecan	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Diesel
15	Pentadecan	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Schweröl, Heizöl
16	Hexadecan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Schweröl, Heizöl
17	Heptadecan	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	
18	Octadecan	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	Stearin, Kerzenwachs, Hartparaffin
19	Nonadecan	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	Hartparaffin
20	Eicosan	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Hartparaffin
...			

Neben den offiziellen Namen, die nach den Vorschriften der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) gebildet werden, gibt es oft auch ältere, umgangssprachliche oder populäre Namen. Diese werden **Trivialnamen** genannt. Die meisten sind neben den offiziellen Namen zugelassen. Viele Chemiker – aber auch Techniker usw. – verwenden lieber die Trivialnamen. Sie sind kürzer, oft eingängiger und eindeutiger (in der Aussprache). Für lange und komplizierte Namen werden auch Abkürzungen benutzt. Auf diese kommen wir an geeigneter Stelle noch genauer zu sprechen. Die Nomenklatur-Vorschriften der IUPAC wurden 1980 weitgehend geregelt und für verbindlich erklärt. Sie sollten in der Schul-Chemie vorrangig benutzt werden.

Die **Summenformeln** sind bei der Vielzahl organischer Verbindungen wenig informativ. Wie wir später sehen werden, gibt es sehr viele Summenformeln, die zu mehreren Stoffen passen. Zum genauen Aufzeigen der molekularen Struktur haben sich mehrere Darstellungsmodelle (Formeln) herauskristallisiert.

Die meist am übersichtlichste Variante ist die **vollständigen Strukturformeln**. Sie werden gern benutzt, wenn man die genauen Bau-Details eines Stoffes braucht oder man Reaktionsabläufe genauer darstellen will.

Anzahl C-Atome	Name	vollständige Strukturformel
1	Methan	H H - C - H H
2	Ethan	H H H - C - C - H H H
3	Propan	H H H H - C - C - C - H H H H
4	Butan	H H H H H - C - C - C - C - H H H H H
5	Pantan	H H H H H H H - C - C - C - C - C - C - H H H H H H H
6	Hexan	H H H H H H H H - C - C - C - C - C - C - C - H H H H H H H H
7	Heptan	H H H H H H H H H - C - C - C - C - C - C - C - H H H H H H H H H
8	Octan	H H H H H H H H H H - C - C - C - C - C - C - C - C - C - H H H H H H H H H H
9	Nonan	H H H H H H H H H H H - C - C - C - C - C - C - C - C - C - C - H H H H H H H H H H H
10	Decan	H H H H H H H H H H H - C - C - C - C - C - C - C - C - C - C - C - H H H H H H H H H H H

Man sieht schnell ein, dass solche Formeln für den täglichen Gebrauch etwas unpraktisch sind. Deshalb haben sich verschiedene Vereinfachungen durchgesetzt. In den **verkürzten Struktur-Formeln** (Halbstruktur-Formel) werden alle Anhänge an einem C-Atom – außer benachbarte C-Atome – zusammengefasst. Treten Wiederholungen von Zusammenfassungen auf, dann dürfen diese auch wieder zusammengefasst werden.

Anzahl C-Atome	Name	verkürzte Strukturformel (Halbstrukturformel)
1	Methan	CH_4
2	Ethan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$
3	Propan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
4	Butan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 [- \text{CH}_2]_2 - \text{CH}_3$
5	Pentan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 [- \text{CH}_2]_3 - \text{CH}_3$
6	Hexan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 [- \text{CH}_2]_4 - \text{CH}_3$
7	Heptan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 [- \text{CH}_2]_5 - \text{CH}_3$
8	Octan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 [- \text{CH}_2]_6 - \text{CH}_3$
9	Nonan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 [- \text{CH}_2]_7 - \text{CH}_3$
10	Decan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 [- \text{CH}_2]_8 - \text{CH}_3$

Wie man gut erkennen kann, unterscheiden sich zwei aufeinanderfolgende Alkane immer durch die Baugruppe $-\text{CH}_2-$. Solche Stoffe bilden dann eine **homologe Reihe** (homo = lat. gleich, logos = lat. Sinn, Lehre).

Weitere Begriffs-bestimmende Merkmale für eine homologe Reihe sind eine charakteristische allgemeine Formel, gleiche chemische Eigenschaften (z.B. → [2.1.1.2.1. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkane](#)), deren jeweilige Reaktionsfreudigkeit i.A. in der Reihe abnimmt sowie physikalische Eigenschaften (z.B. → [2.1.1.2.1. physikalische Eigenschaften](#) der Alkane), die sich kontinuierlich in der Reihe ändern oder auch bleiben.

Aber auch die verkürzten Strukturformeln sind mit einem erheblichen Schreibaufwand verbunden. Und Chemiker sind insgeheim ein "faules" Völkchen. Also haben sie sich auf eine noch einfachere und z.T. klarere Schreibung geeinigt, die zudem Sparsamkeit und Übersichtlichkeit in sich vereint. In Gitterstrukturformeln schreibt man nur noch das C-Atom-Gerüst auf. Selbst die C-Atome werden weggelassen. An jedem C-Stoff-Atom wird ein Knick in der Linie gemacht. Somit entspricht immer eine Ecke bzw. ein Knick einem C-Atom. Alle Wasserstoff-Atome, die direkt an ein C-Atom gebunden sind, werden ebenfalls einfach weg gelassen. Jeder Chemiker weiss um die Vierbindigkeit des Kohlenstoffs und ersetzt die freien Bindungen dann einfach im Geist mit H-Atomen.

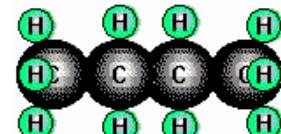
Anzahl C-Atome	Name	Gitter-Strukturformel (Linien-Formel)	Bemerkungen
1	Methan	•	wird aber nicht genutzt, da eine Verwechslung mit einem freien Elektron denkbar wäre
2	Ethan	—	wird aber selten genutzt, da z.B. eine Verwechslung mit einem freien Elektronpaar denkbar wäre
3	Propan	Λ	
4	Butan	ΛΛ	
5	Pentan	ΛΛΛ	
6	Hexan	ΛΛΛΛ	
...	
10	Decan	ΛΛΛΛΛΛΛΛΛΛ	

Zur Darstellung der dreidimensionalen Molekülstruktur mittels Gitter-Strukturen kommen noch einige Darstellungsvereinbarungen dazu. Die beschreiben wir dann später, wenn sie wirklich gebraucht werden.

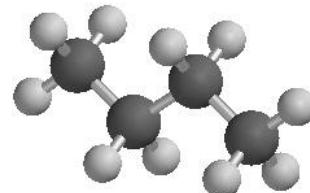
Trotzdem ist die räumliche Anordnung für Chemiker sehr interessant, da erfahrungsgemäß die äußereren Strukturen besonders gut reagieren können.

Die wichtigsten räumlichen Modelle sollen hier kurz vorgestellt werden:

Kugel-Modell

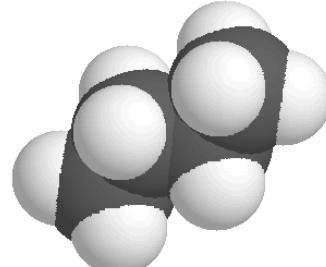


Kugel-Stab-Modell



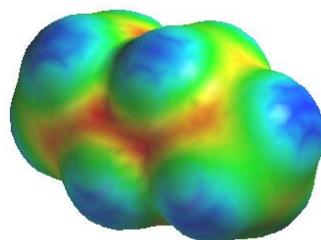
Q: lpmfs.lpm.uni-sb.de

Kalotten-Modell



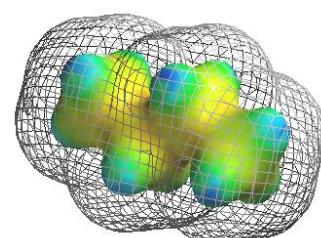
Q: commons.wikimedia.org
(Algarech); bearb.: drews

elektrostatische Molekül-Oberfläche



Q: lpmfs.lpm.uni-sb.de

wasserundurchdringliche Moleküloberfläche - Gitternetz
sigma Elektronenbereich – elektrostatisch

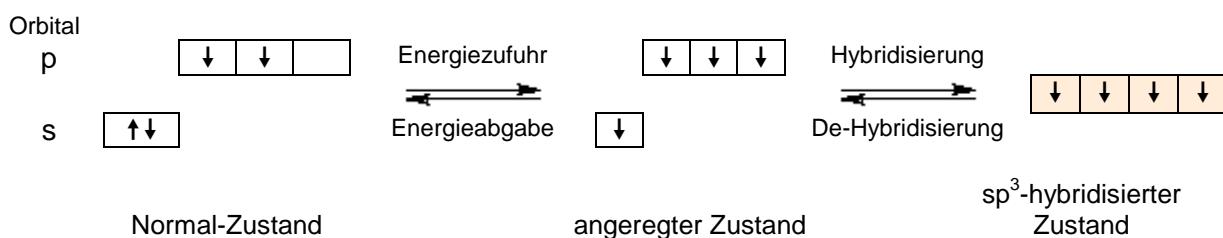
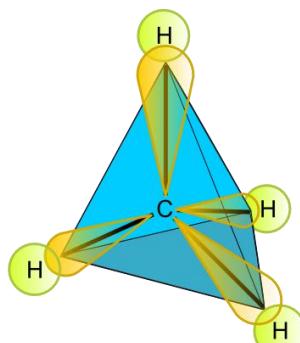
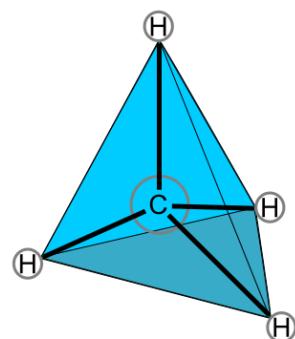


Q: lpmfs.lpm.uni-sb.de

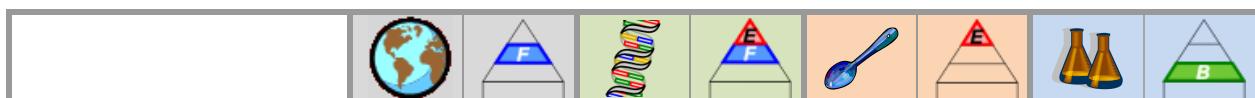
Die räumlichen Modelle holen uns schnell aus der abstrakten zweidiemensionellen Papier-Ebene in die Realität zurück. Da sieht ein komplexeres Molekül schnell mal anders aus, als man es vielleicht vermuten würde. Deshalb werden wir ab und zu auch mal ein räumliches Molekül-Modell mit einstreuen.

Bei den verschiedenen Darstellungen fällt auf, dass die Kohlenstoff-Atome nicht einfach eine Kette bilden, sondern eher eine Zick-Zack-Linie.

Schauen wir uns dazu zuerst einmal das Methan-Molekül in einer anderen Darstellung an. Die Bindungen – es handelt sich ja um negativ geladene Elektronen-Paare – stoßen sich maximal voneinander ab. Im Raum entsteht ein Tetraeder, in dessen Zentrum der Kohlenstoff-Atomkern steckt. Die Spitzen zeigen die Bindungs-Richtungen an. Hier sitzen die Wasserstoff-Atome. Auch deren positiv geladenen Kerne (nur ein Proton) nehmen zueinander einen möglichst großen Abstand ein. Dieses Phänomen beruht auf der Hybridisierung ([→ 1.1. Element Kohlenstoff](#)) der äußeren Orbitale eines Kohlenstoff-Atoms. Der Raumwinkel zwischen den Bindungen beträgt $109^{\circ}28'$. Die kugelförmigen s-Orbitale des Wasserstoff-Atoms (in der Abb. grünlich) verschmelzen mit den hantel- bzw. keulenförmigen sp^3 -Hybrid-Orbitalen (ocker-gelblich) zu Bindungen (gemeinsam genutzte Elektronen-Paare).

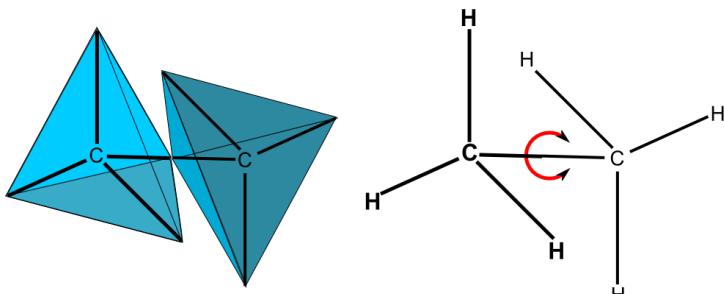


Modellhaft kann man sich die maximale Abstoßung der Bindungen an vier prallen Luftballons (= vier Bindungen) vorstellen, die alle mit ihren Öffnungen zusammengebunden (= Atomkern) sind. Sie ordnen sich so an, dass jeder Ballon den gleichen Raum (= geringste Energie) einnehmen kann.



Die Wasserstoff-Atome bzw. andere angelagerte Atome sind immer leicht versetzt (gestaffelt) angeordnet. Bei äußeren Einwirkungen (z.B. durch Erwärmung, Kontakt mit anderen Teilchen), kann es auch zur Verdrehung an der C-C-Achse kommen. Liegen die Wasserstoff-Atome in Linie hintereinander (ekliptisch), dann liegt eine energetisch sehr ungünstige Konformation vor. Die Wasserstoff-Atome stoßen sich ab und nehmen wieder die normale gestaffelte Stellung ein. Der Bindungs-Länge für die C-H-Einfachbindung beträgt 0,109 nm.

Bei längeren Molekülen ordnen sich auch die Wasserstoffatome der Nachbar-Atome immer so an, dass sie sich maximal voneinander abstoßen. Dies gilt auch für die Nachbar-Atome bzw. deren Anhänge. Die Bindung zwischen den C-Atomen hat eine Bindungs-Länge von 0,154 nm und ist praktisch frei drehbar.



Eine Drehung bedeutet aber erhöhte Abstoßung zwischen den H-Atomen. Zum Verdrehen der Kohlenstoff-Atome gegeneinander ist dann zusätzliche Energie notwendig.

Moleküle nehmen – wie Atomen usw. – immer die Konstellation ein, die mit einer möglichst geringen Energie verbunden ist. So liegen praktisch immer – mehr oder weniger - langgestreckte Moleküle vor. Je länger die Ketten sind und je mehr Energie die Moleküle besitzen, umso mehr verwirren sich die Ketten.

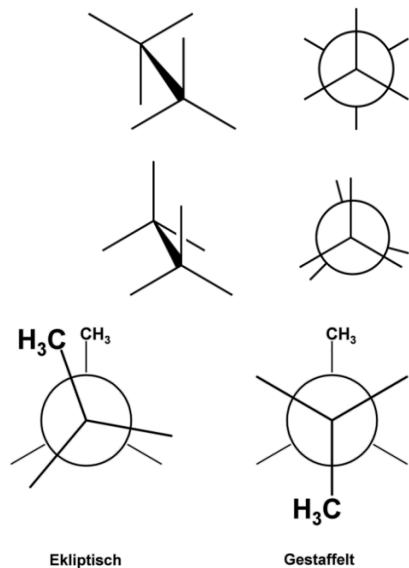
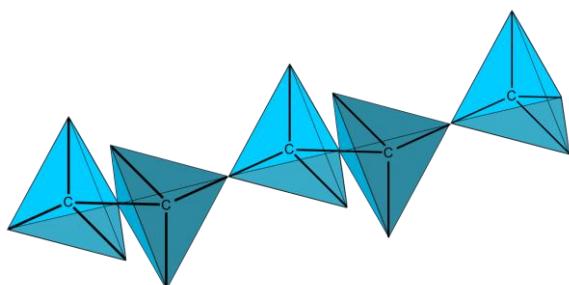
Zur Darstellung der Verdrehungsstrukturen nutzt man in der organischen Chemie gern die Sägebock- oder NEWMAN-Projektion. Bei dieser stellen Auge und die betrachtete C-C-Bindung eine gedacht Linie dar. Das Molekùl wird nun so auf dem Blatt Papier positioniert, dass die Linie senkrecht auf der Projektionsebene (Blatt) steht.

Das sichtbare C-Atom wird als Kreis angedeutet und die Substituenten außerhalb des Kreises angeordnet. Die Bindungen werden als Strahlen vom Kreismittelpunkt nach außen gezeichnet. Für das unsichtbare, hintere C-Atom werden nur die noch sichtbaren Bindungsstrahlenenden mit den Substituenten dargestellt. Verdeckte Bindungen werden leicht verdreht aufgezeichnet.

Für Butan in verschiedenen Konformationen sähe die NEWMAN-Projektion etwa so aus, wobei die gestaffelte Form energetisch stabiler ist.

e und instabile Anordnung von zwei CH₃-Gruppen zueinander
Q: www.3dchem.com

Q: www.3dchem.com

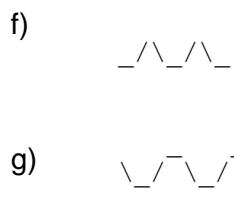
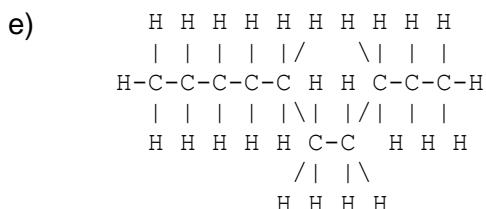
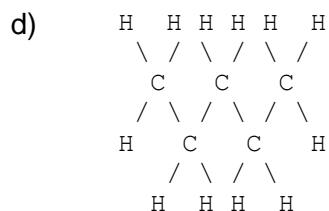
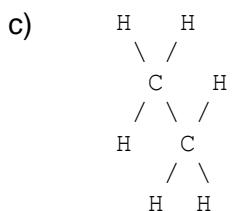
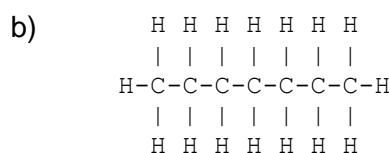
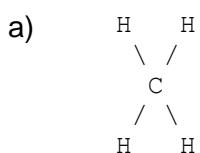


Definition(en): Konformations-Isomerie

Unter Konformations-Isomerie versteht man die Bildungen unterschiedlicher räumlicher Atom-Anordnungen bei gleicher Struktur-Formel. Die verschiedenen Konformations-Isomere entstehen durch Drehung von Atom-Gruppen um Einfach-Bindungen.

Aufgaben:

1. Bauen Sie mit Hilfe eines Molekül-Baukasten ein Butan-Molekül nach!
2. Beschreiben Sie den Aufbau einer homologen Reihe!
3. Stellen Sie die vollständigen Struktur-Formeln von Heptan, Octan und Nonan auf und kennzeichnen Sie farblich den Unterschied zum Vorgänger-Molekül! Welchen Sachverhalt kennzeichnen die farbliche Markierungen?
4. Notieren Sie in einer Tabelle für die Alkane mit 11 bis 20 Kohlenstoff-Atomen außer dem Namen die verkürzte und die Gitter-Struktur-Formel!
5. Bilden Sie die regulären Namen zu den folgenden Struktur-Formeln! (Notieren Sie sich ev. auf einem Kladde-Zettel die einzelnen Zwischenschritte, um später ev. Fehler(-Quellen) zu ermitteln!)



6. Geben Sie die im folgenden geforderten Formeln an!

- a) Summen-Formel von Nonan
- b) vollständige Struktur-Formel von Octan
- c) verkürzte Struktur-Formel von Hexan
- d) vollständige Struktur-Formel von Pentan
- e) Gitter-Struktur-Formel von Dekan
- f) Gitter-Struktur-Formel von Propan
- g) verkürzte Struktur-Formel von Hectadecan
- h) Gitter-Strukturformel von

7. Bauen Sie ein Ethan-Modell (aus einem Molekül-Baukasten) und bringen Sie die Atome so in Position, dass die syn-periplanare bzw. ekliptische Stellung der endständigen Gruppen erreicht ist! Welche Stellung werden die Moleküle bevorzugt einnehmen? Begründen Sie Ihre Meinung!

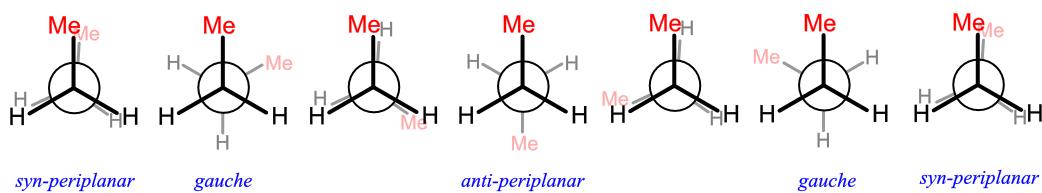
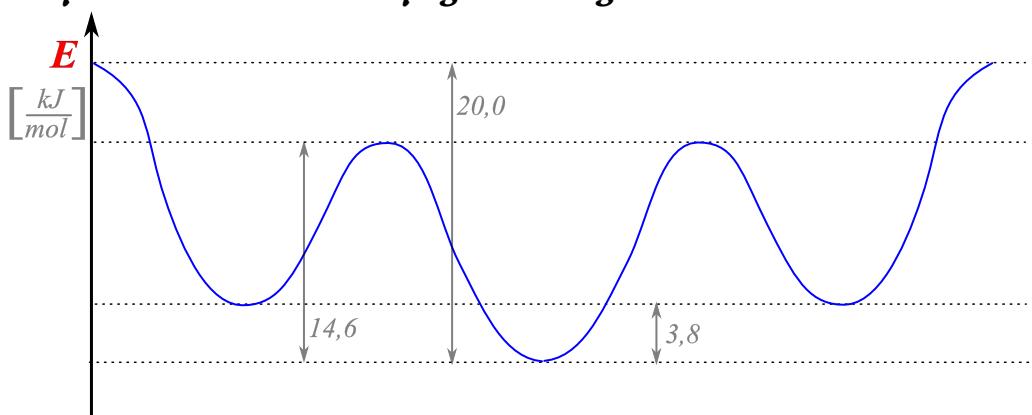
8. Bauen Sie ein Propan-Modell und ordnen Sie die Wasserstoff-Atome so an, dass die energetisch günstigste Stellung vorhanden ist!

9. Lassen Sie sich die folgende Seite auf extra dickem Papier oder auf (Kopier-)Folie kopieren! Bauen Sie dann den / die Tetraeder zusammen!

10. Probieren Sie es aus! Beim Zusammenkleben wird in den Tetraeder ein "Cohlenstoff"-Atom (z.B. eine Papier- oder Alu-Folien-Kugel) eingelegt. Die Kugel kann dann mit Hilfe von Zahntochern in der Mitte des Tetraeders positioniert werden. Die Zahntocher können dann als Modell für die Bindungen stehen oder weitere Papierkugeln als "Wasserstoff"-Atome aufnehmen.

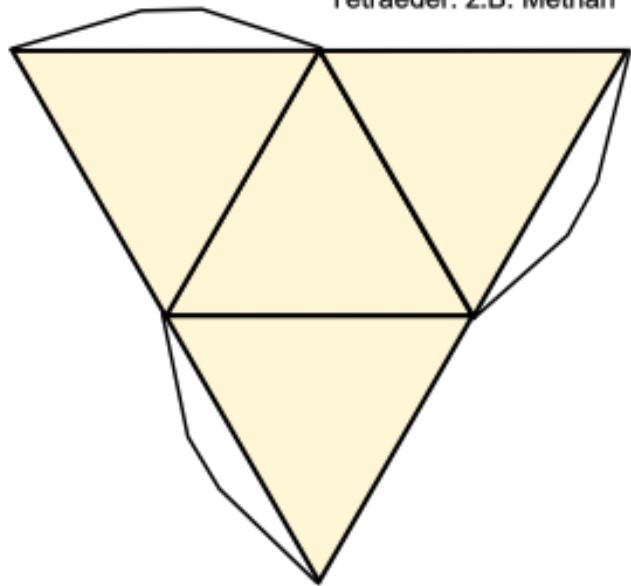
11. Bauen Sie ein Ethan-Modell aus Tetraeder zusammen!
für die gehobene Anspruchsebene:

12. Interpretieren Sie das nachfolgende Diagramm!

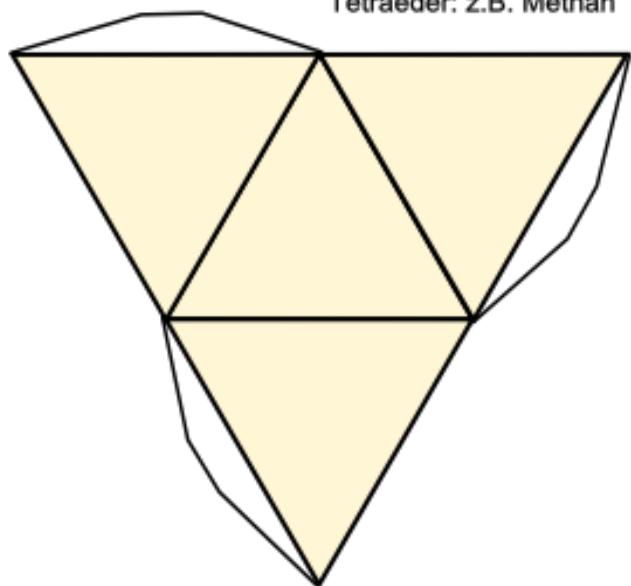


13. Vollziehen Sie die an einem Butan-Modell möglichen Stellungen (s.a. obiges Diagramm) nach! (Me .. Methyl-Rest = CH₃-Gruppe)

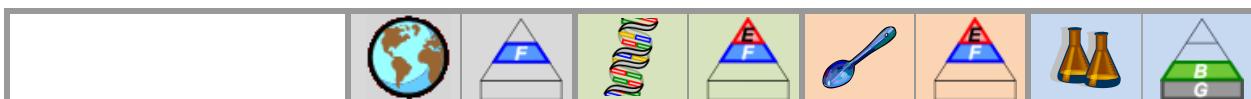
Tetraeder: z.B. Methan



Tetraeder: z.B. Methan



2.1.1.1.1. Molekül-Rümpfe – die Alkyle



Für viele unserer nachfolgenden Betrachtungen brauchen wir Molekül-Teile der Alkane. Besonders bei Reaktionen, aber auch bei Benennungs-Fragen spielen diese eine große Rolle in der organischen Chemie.

Bei der eigentlich nur theoretischen Stoffgruppe der Alkyle geht man davon aus, dass den Alkanen ein H-Atom fehlt. Meist ist dies ein endständiges. Das ist aber keine Bedingung. Statt der Endung –an erhalten Alkyle die Endung **–yl**. Der aufmerksame Leser wird es schon abgeleitet haben.

Die ersten Alkyle sind also:

Anzahl C-Atome	Name	verschiedene (Struktur-)Formel
1	Methyl	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C}\cdot \\ \\ \text{H} \end{array}$
2	Ethyl	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C}\cdot \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
3	Propyl	$\Lambda.$
4	Butyl	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\cdot$
5	Pentyl	$\Lambda\Lambda.$
6	Hexyl	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\cdot$
7	Heptyl	$\text{CH}_3 [-\text{CH}_2]_5 - \text{CH}_2\cdot$
8	Octyl	$\text{CH}_3 [-\text{CH}_2]_6 - \text{CH}_2\cdot$
9	Nonyl	$\text{CH}_3 [-\text{CH}_2]_7 - \text{CH}_2\cdot$
10	Decyl	$\text{CH}_3 [-\text{CH}_2]_8 - \text{CH}_2\cdot$
...		

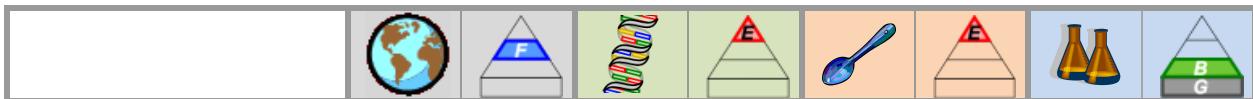
Unter bestimmten Bedingungen (UV-Licht-Bestrahlung bzw. noch höhere Energien) bilden sich solche Molekül-Rümpfe auch wirklich. Die freien (ungepaarten) Elektronen sind aber so reaktionsfreudig, dass sie bei nachfolgenden Stoff-Kontakten möglichst schnell wieder zu Bindungen vereinigen. Moleküle oder Atome mit ungepaarten / freien Elektronen werden **Radikale** genannt. Diese entstehen bei einer gleichmäßigen Verteilung der Bindungs-Elektronen auf die Bruchstücke (homolytische Spaltung).

Bei der heterolytischen Spaltung bekommt ein Bruchstück die beiden Bindungs-Elektronen, die sich als negatives Ion (Anion) stabilisieren. Das zweite Bruchstück bekommt keine Bindungs-Elektronen ab. Es wird ein Kation – also ein positiv geladenes Ion. Heterolytische Spaltungen sind bei Alkanen eher nicht zu erwarten!

Aufgaben:

1. Handelt es sich bei den Alkylen auch um eine homologe Reihe? Begründen Sie Ihre Meinung!
2. Ein Mitschüler behauptet, dass die Alkyle eigentlich gar keine echte Stoff-Gruppe sind! Setzen Sie sich mit der Behauptung auseinander!
3. Berechnen Sie die molaren Massen der Alkyle von C1 bis C10!

2.1.1.1.2. verzweigte Alkane



Bei unseren bisherigen Betrachtungen sind wir davon ausgegangen, dass die C-Atome immer schön hintereinander aufgereiht sind. Solche unverzweigten Alkane sind nur ein Teil der Realität. Daneben gibt es verzweigte Alkane, bei denen ein C-Atom auch mal mit bis zu vier anderen C-Atomen verbunden ist. In der Zusammenfassung ändert sich zwar die Summenformel nicht, aber Namen und Eigenschaften sind jeweils neu und oft deutlich anders.

Ab vier C-Atomen im Molekül tritt das Phänomen der Isomerie (Struktur-Isomerie) auf. Die Substanzen haben die gleiche Summenformel, aber andere Namen, Eigenschaften usw. usf.

Namen	Summen-formel	Strukturformeln
n-Butan	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$
iso-Butan, 2-Methyl-Propan	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \backslash & & / \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ / & & \backslash \\ \text{H} & \text{C} & \text{H} \\ / & & \backslash \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$

Rein lineare Moleküle oder Molekül-Teile bekommen den Vorsatz n- (von: neo; steht für *normal*) vor dem Namen. Der Vorsatz iso- deutet auf eine symmetrische Verzweigung des Moleküls hin.

Komplizierter sind die IUPAC-Namen. Dafür kann man aber aus den Namen später die Struktur ohne große Verrückungen erstellen.

Die Namengebung folgt dabei den folgenden Regeln, die auch in dieser Reihenfolge verwendet werden müssen:

Regel	Darstellung für das Beispiel	Namensbildung
1. Der Namenstamm ergibt sich aus der längsten möglichen C-Kette (Natürlich könnte man hier auch die Kette von rechts oder links nach unten nehmen. Am Ende muss man dann noch Regel 5 beachten! Ev. muss man also probieren!)	<pre> H H H \ / H - C - C - C - H / \ H C H / \ H H H </pre>	Propan
2. Bennung der alkylischen Anhänge	<pre> H H H \ / H - C - C - C - H / \ H C H / \ H H H </pre>	Methyl-Propan
3. Zusammenfassung gleicher Anhänge und Angabe eines Zahlensuffix (z.B.: 2 .. di; 3 .. tri; ...)	entfällt hier	
4. Sortierung der Anhänge nach dem Alphabet	entfällt hier	
5. Angabe der Positionen für die Anhänge (Hier gilt die Regel zur Verwendung der kleinsten Zahlen! Besonders für die quartären und tertiären C-Atome sollte dies so sein!)	<pre> H H H \ / H - ₁C - ₂C - ₃C - H / \ H C H / \ H H H </pre>	2-Methyl-Propan
→ fertiger Name	→	2-Methylpropan
gesprochen:		zwei-Methylpropan

Als Hilfe kann man sich merken, dass die Anzahl der C-Atome im Substituenten immer kleiner als die Positions-Nummer sein muss. Sollte dieses nicht so sein, hat man mit ziemlich großer Sicherheit nicht die längste Kohlenstoff-Kette herausgefunden.

Am Ende werden die Namen der Stoffe zusammengeschrieben und nur bei Angaben von Positionen oder anderen Struktur-Informationen durch Bindestriche unterbrochen. Der Stoffname wird nur am Anfang großgeschrieben.

Die Schreibung der Namen ist für Anfänger recht schwer zu lesen. Da hilft primär nur üben. In diesem Skript benutzen wir an geeigneter Stelle die farbliche Unterlegung von Silben. Sehr häufig wird die vorletzte Silbe bei wissenschaftlichen Namen besonders betont. Aber auch hier heißt es: **Üben, üben und nochmals üben.**

Ähnlich lassen sich die Namen in Strukturformeln umsetzen. Schauen wir uns das bei einem etwas komplizierteren Beispiel an: 3,5-Diethyl-5-propyloctan (3,5-Diethyl-5-propyloctan)

Regel	Namens-Teil	Formel
1. Der Namenstamm ergibt die längsten mögliche C-Kette (Hauptkette)	3,5-Diethyl-5-propyloctan	- C - C - C - C - C - C - C -
2. Nummerierung der Kette		- ₁ C - ₂ C - ₃ C - ₄ C - ₅ C - ₆ C - ₇ C - ₈ C -
3. (schrittweise) Bildung und Positionierung der Anhänge (Seitenketten)	3,5-Diethyl-5-propyloctan → 2x Ethyl an die Positionen 2 und 4	$ \begin{array}{cc} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}- & \text{C}-\text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ & \text{H}- & \text{C}-\text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ - & \sub{1}\text{C} & - \sub{2}\text{C} & - \sub{3}\text{C} & - \sub{4}\text{C} & - \sub{5}\text{C} & - \sub{6}\text{C} & - \sub{7}\text{C} & - \sub{8}\text{C} - \end{array} $
	3,5-Diethyl-5-propyloctan	$ \begin{array}{cc} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ & \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ - & \sub{1}\text{C} & - \sub{2}\text{C} & - \sub{3}\text{C} & - \sub{4}\text{C} & - \sub{5}\text{C} & - \sub{6}\text{C} & - \sub{7}\text{C} & - \sub{8}\text{C} - \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $
4. Auffüllen der restlichen Bindungen mit H (→ Vierbindigkeit des Kohlenstoffs)		$ \begin{array}{cc} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \text{H} - & \text{C} - & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ & & & & \text{H}-\text{C}-\text{H} & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & \text{H}-\text{C}-\text{H} & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & \text{H} & & & \end{array} $
→ fertige Formel	→	$ \begin{array}{cc} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \text{H} - & \text{C} - & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H}-\text{C}-\text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ & & & & \text{H}-\text{C}-\text{H} & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & \text{H}-\text{C}-\text{H} & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & \text{H} & & & \end{array} $
→ Summenformel	→	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$

Kommen wir aber auf die Isomerie zurück. Die Eigenschaften der Isomere unterscheiden sich voneinander.

Namen	Summenformel	Eigenschaften
n-Butan	C ₄ H ₁₀	K _p = -1°C
iso-Butan, 2-Methylpropan i-Butan	C ₄ H ₁₀	K _p = -12°C

Mit steigender Kettenlänge wächst auch die Zahl der (Struktur-)Isomere.

C-Atome	Isomere	C-A.	Isom.	C-A.	Isomere	C-A.	Isomere
1	1	11	159	21	910'726	31	10'660'307'791
2	1	12	355	22	2'278'658	32	27'711'253'769
3	1	13	802	23	5'731'580	33	72'214'088'660
4	2	14	1'858	24	14'490'245	34	188'626'236'139
5	3	15	4'347	25	36'797'588	35	493'782'952'902
6	5	16	10'359	26	93'839'412	36	1'295'297'588'128
7	9	17	24'894	27	240'215'803	37	3'404'490'780'161
8	18	18	60'523	28	617'105'614	38	8'964'747'474'595
9	35	19	148'284	29	1'590'507'121	39	23'647'478'933'969
10	75	20	366'319	30	4'111'846'763	40	62'491'178'805'831

Isomere des Octans

Struktur-Formel	Name	Struktur-Formel	Name
	n-Octan		3,4-Dimethylhexan
	2-Methylheptan		3-Ethylpentan
	2,2,3-Trimethylpentan		2,3,3-Trimethylpentan
	2,3,4-Trimethylpentan		3-Ethyl-2-methylpentan
	3-Ethyl-3-methylpentan		2,2,3,3-Tetramethylbutan
	3,3-Dimethylhexan		

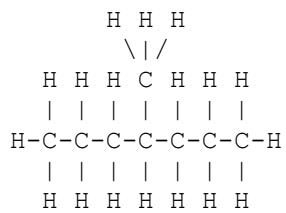
Beispiele und Benennung verzweigter Reste

Stamm-Substanz		Alkyl-Reste	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{C}\cdot \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \bullet & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	
Propan (Pr)	n-Propyl- (nPr-)	iso-Propyl- (iPr-)	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}\cdot \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & \bullet & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	
Butan (Bu)	n-Butyl- (nBu-)	sec-Butyl- (sBu-)	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{H} \\ / & \backslash \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{C}\cdot \\ & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{H} \\ / & \backslash \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \bullet & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{H} \\ / & \backslash \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	
iso-Butan (iBu)	iso-Butyl- (iBu-)	tert-Butyl- (tBu-)	

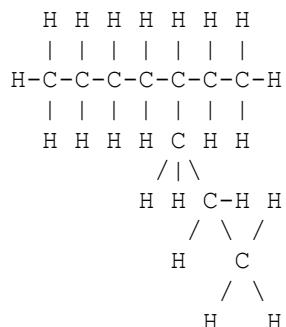
Aufgaben:

1. Bilden Sie die systematischen Namen zu den folgenden Struktur-Formeln!

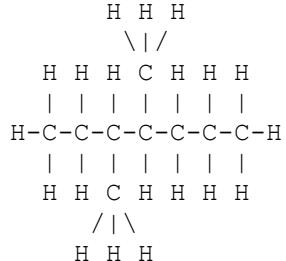
a)



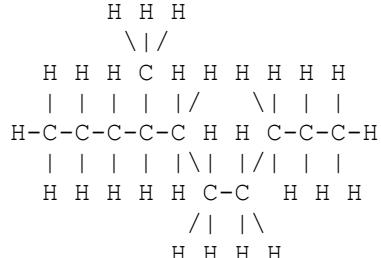
b)



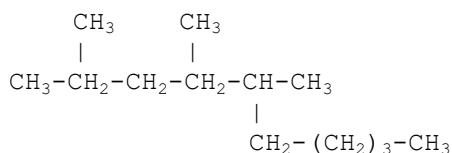
c)



d)



e)



f)



2. Kennzeichnen Sie bei den folgenden Stoffnamen die Sprech-Silben entweder mit verschiedenen Textmarkern oder durch senkrechte Striche! Lesen Sie die Namen laut und deutlich vor! Achten Sie auch auf die Betonung!

- a) 3,4-Dimethylhexan
- b) 3,5-Diethyl-4,6-dimethylnonan
- c) 2-Methyl-4-ethyl-5-propyloctan

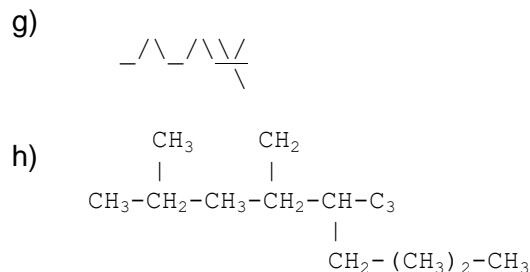
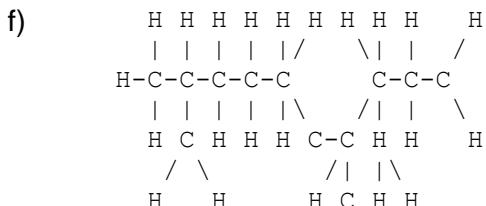
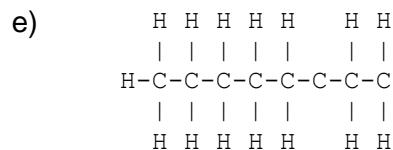
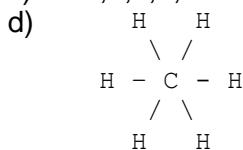
3. Kennzeichnen Sie in den obigen Stoff-Namen die chemischen Namens-Silben bzw. Wortteile! Erläutern Sie jeweils deren Bedeutung bzw. Entsprechung!

4. Leiten Sie die vollständigen Struktur-Formeln zu den nachfolgenden Stoffnamen ab! Stellen Sie dann die Gitter-Struktur-Formeln auf!

- a) 3-Ethylhexan
- b) 2-Methyl-4-ethyl-5-propylnonan
- c) 2,3,4,5,6-Pentamethylheptan

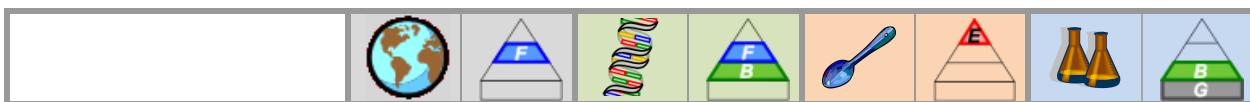
5. Finden Sie die Fehler in den Namen bzw. den Formeln!

- a) 1-Propylhexan
- b) 2-Ethyl-4-dimethyl-2-propyloctan
- c) 2,2,2,3,3-Pentamethylheptan

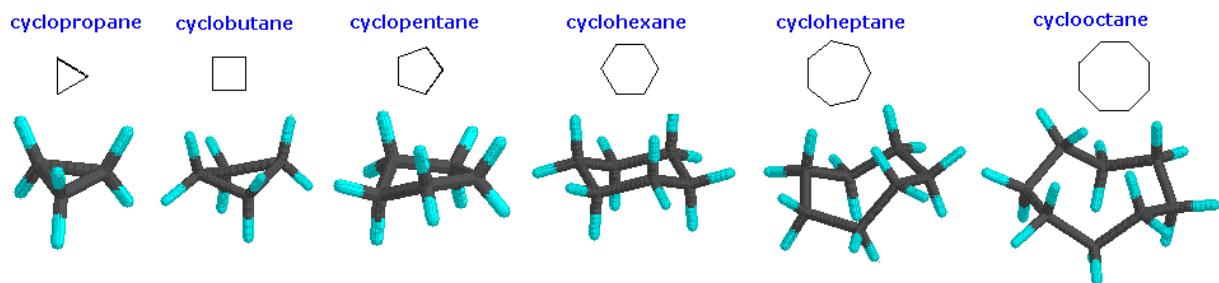


6. Was versteht man unter der Konformation eines Moleküls? Erläutern Sie das am Beispiel eines Ethan-Molekül-Modell's!

2.1.1.1.3. ringförmige Alkane – Cycloalkane



Neben den Verzweigungen ist auch denkbar, dass sich ringförmige Strukturen bilden. Tatsächlich gibt es auch solche Alkane, die als Cycloalkane (cyclus = lat.: Kreis) geführt werden. In der organischen Chemie gibt es auch den Namen Naphthene für gesättigte, cyclische Kohlenwasserstoffe. Die allgemeine Formel lautet C_nH_{2n} . In den Namen wird das cyclo- vor den Stammnamen (normales Alkan, lt. Anzahl der C-Atome) gesetzt. Dabei sind erst ab drei C-Atomen cyclische Strukturen denkbar.

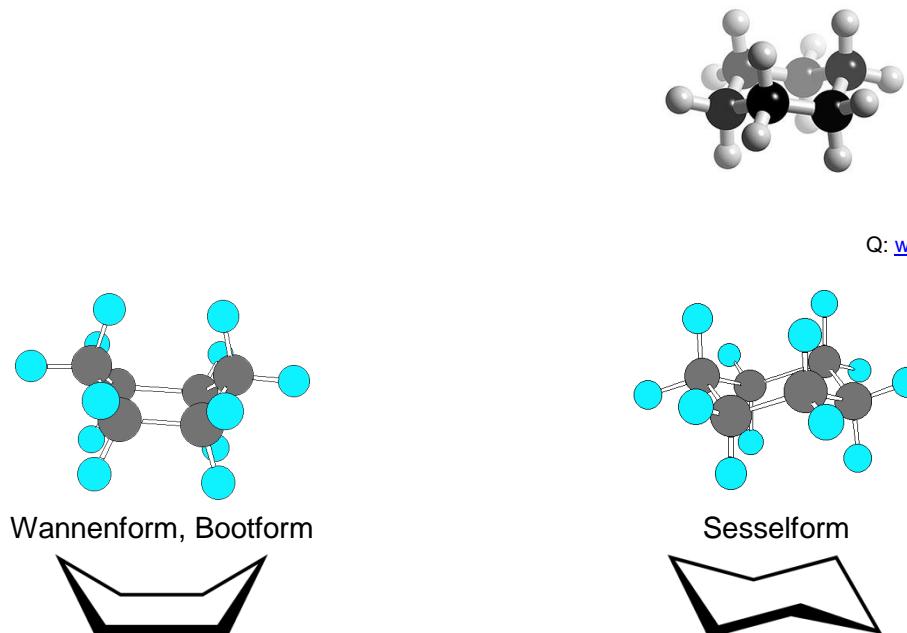


Q: www.cem.msu.edu

Die Bindungswinkel in den C-Ringen unter dem normalen Tetraeder-Winkel liegen und die Bindungen gespannt, was sich in einer erhöhten Reaktivität zeigt.

Erst ab sechs C-Atomen im Ring entstehen stabile Strukturen. Auch die Cycloalkane mit fünf bzw. sieben Kohlenstoff-Atomen weisen noch gewisse Ringspannungen auf, diese können aber schon vernachlässigt werden.

Für das Cyclohexan C_6H_{12} werden zwei verschiedene (stabile) Raumstrukturen beschrieben.



Die jeweils unteren Abbildungen zeigen die Gitterstruktur-Formeln mit 3D-Informationen. Dicke Linien kennzeichnen die vorne liegenden Bindungen. Bindungen, die aus der Ebene herauslaufen würden, sind durch dünner bzw. dicker werdende Linien angedeutet. Manchmal werden nach hinten laufende – oder hinten liegende – Bindungen noch zusätzlich durch gestrichelte Linien dargestellt.

Die Sesselform ist energetisch günstiger und somit häufiger anzutreffen. Treten bei einem Stoff verschiedene Raumstrukturen auf, dann nennen wir dies Konformationen. Je größer Moleküle werden, umso bedeutsamer wird die Konformation-Isomerie. In der Biologie spielen Konformationsunterschiede eine sehr große Rolle.

Durch die Wärmebewegung der Teilchen kommt es bei entsprechender Anregung zu Umwandlungen der Raumstrukturen ineinander:



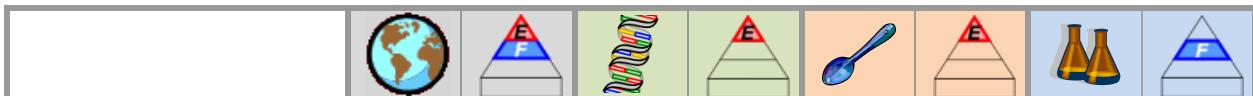
Aufgaben:

1. Erstellen Sie eine Tabelle (C-Anzahl, Name, vollständige, verkürzte und Gitter-Struktur-Formel) mit den ersten 6 Mitgliedern der homologen Reihe der cyclo-Alkane!
2. Bauen Sie mit Hilfe eines Molekül-Baukasten's cyclo-Propan, cyclo-Hexan und Cyclo-Nonan nach! Welche strukturellen Merkmale fallen dabei auf?
3. In Ringen können sich gut andere Stoffe (mehr oder weniger fest) einlagern. Welche Eigenschaften müssen dies Stoffe haben? Erklären Sie, warum die Stoffe gerade in Ring-förmigen Strukturen so gut eingelagert werden können!

für die gehobene Anspruchsebene:

4. Rechercieren Sie die Schmelz- und Siedepunkte sowie die Dichte der cyclo-alkane bis C₁₀! Stellen Sie die Daten in passenden Diagrammen dar!
(Behalten Sie die Diagramme erst einmal unter Verschluß!)
5. Erklären Sie die Kurven-Verläufe!

2.1.1.1.4. Alkan-Reste als Ionen

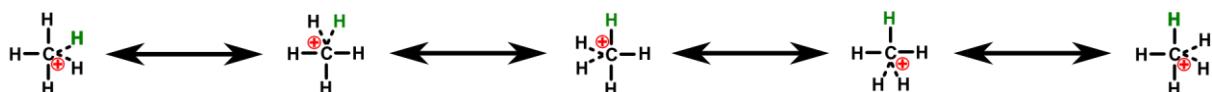


Positiv geladenene Kohlenstoff-Ion innerhalb einer Kohlenwasserstoff-Struktur werden Carbo-Kation genannt. Ihnen fehlt praktisch ein Außen-Elektron. Die restlichen drei Außen-Elektronen stecken in Bindungen zu Wasserstoff- oder Kohlenstoff-Atomen.

Eine Variante des Carbo-Kation ist das Carbenium-Ion. Es besitzt drei Bindungs-Partner, wobei einzelne Atome auch mehrfach gebunden sein können. Das Carbenium-Ion ist durch ein Elektronen-Sextett gekennzeichnet.

Die zweite Variante ist das Carbonium-Ion. Hier ist ein vollständiges Elektronen-Oktett vorhanden. Ein positiv geladenes Wasserstoff-Ion (Proton) interagiert mit einer Bindung und die drei Atome bilden eine sogenannte Dreizentren-Bindung (Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung) aus. Im Falle des Methan-Abkömmling – dem Methonium-Ion CH_5^+ – befinden sich noch drei normal gebundene Wasserstoff-Atome am Kohlentoff.

Der Elektronen-Mangel an der Dreizentren-Bindung bewirkt ein Abziehen der Bindungs-Elektronen von einem der Nachbar-Wasserstoff-Atome, so dass eine neue Dreizentren-Bindung entsteht, während an der alten Position ein Wasserstoff wieder normal gebunden ist.



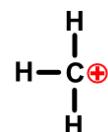
Der Effekt betrifft praktisch irgendwann mal alle Wasserstoff-Atome. Zur Veranschaulichung ist ein Wasserstoff-Atom grün markiert. Die Hin-und-Rück-Pfeile heißen übrigens Mesomerie-Pfeile und stellen immer Molekül-interne Umstrukturierungen dar. Es sind keine Reaktions-Pfeile, da hier eben keine chemischen Veränderungen ablaufen!

Den Begriff Mesomerie erläutern wir später genauer ([→ 2.2.3.1. Bau und Struktur der Aromaten](#)).

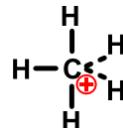
Durch Abspalten des einen Wasserstoff-Ions (Protons) und Übernahme auf eine Base (nach BROENSTEDT) stabilisiert sich die Kohlenwasserstoff-Struktur als Methan.

Das negativ geladenene Kohlenstoff-Ion innerhalb einer Kohlenwasserstoff-Struktur heißt Carb-Anion (selten Carbo-Anion). Es ist energetisch stabiler als das Carbenium-Ion. Trotzdem kommt es praktisch nur als temporäre Zwischen-Produkt in Reaktions-Mechanismen vor. In den Zwischen-Produkten wird das Carb-Anion jeweils durch Mesomerie stabilisiert.

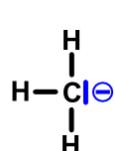
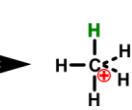
Interessant ist beim Carb-Anion der Umstand, dass die Tetraeder-Struktur quasi die Richtung bzw. Orientierung wechseln kann.



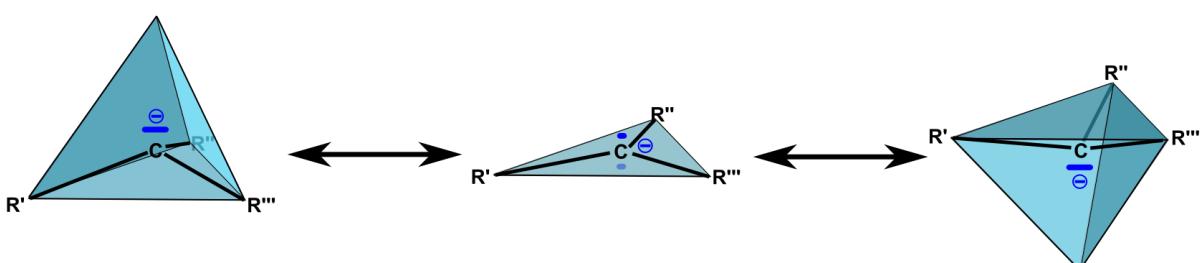
Carbenium-Ion



Carbonium-Ion



Carb-Anion

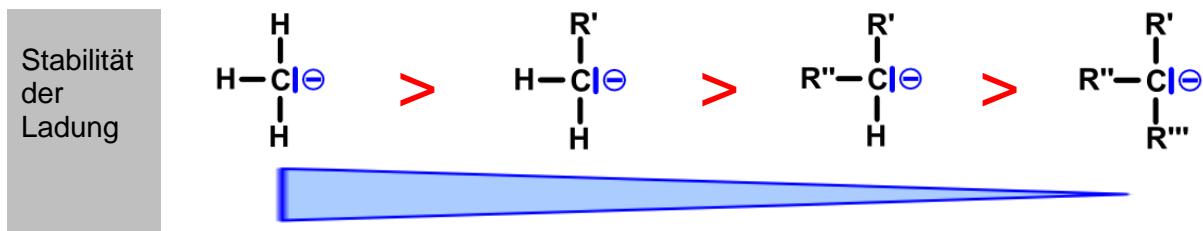


Das freie Elektronen-Pärchen kann praktisch zwischen oben-unten (s. Abb.) bzw. links-rechts usw. hin und her springen. Einen wesentlichen Anteil auf die Lage haben dabei die Wärme-Bewegungen der Reste. Werden sie nach oben oder unten gedrückt, weicht das Elektronen-Pärchen auf die andere Seite aus. Durch diese Bewegungen sind u.U. bei op-

tisch-aktiven Stoffen bestimmte Wechsel (zwischen den Stereo-Isomeren) möglich (Stereo-Isomerie →).

Sind statt der Wasserstoff-Atome ein oder mehrere Alkyl-Reste an dem geladenen Kohlenstoff-Ion gebunden, dann sprechen wir von primären, sekundären oder tertiären Carb-Anionen. Bei einem Alkyl-Rest spricht man von einem primären, bei zwei von einem sekundären und bei drei von einem tertiären Carb-Anionen.

Im Allgemeinen sind sekundäre Carb-Anionen stabiler als tertiäre. Primäre Carb-Anionen sind nochmals stabiler als sekundäre.

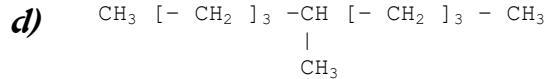
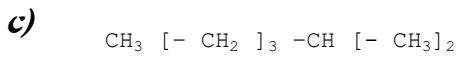
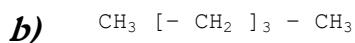
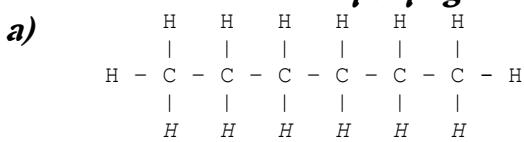


Aufgaben für die gehobene Anspruchsebene:

1. Wie erklärt sich die fallende Stabilität der verschiedenen Carb-Anionen?
2. Ein Carb-Anion hat jeweils einen Methyl-, Ethyl- und Propyl-Rest. Wieviele verschiedene Molekül-Konstellationen sind denkbar? Bauen Sie die Strukturen ev. mit einem Molekül-Baukasten (modellhaft z.B. für Methyl eine blaue (Atom-)Kugel usw.) zusammen!

Aufgaben:

1. Bilden Sie die Namen für folgende Alkane!



2. Stellen zu folgenden Namen die Summen- und die vollständige Struktur-Formeln auf!

a) n-Nonan

b) 2-Methylhexan

c) 3-Ethylpentan

d) 5-Butyldecan

e) 3,3-Diethylpentan

f) 2,3,4-Triethyloctan

3. Skizzieren Sie die Isomere des Hexans in verkürzten oder Gitter-Strukturformeln!

4. Finden Sie die Isomere des Heptans! Geben Sie jeweils eine Struktur-Formel und den exakten Namen des Isomers an!

5. Geben Sie zu den folgenden Namen jeweils eine passende Struktur-Formel an!

a) 4-Propylnonan

b) 3,4-Diethylhexan

c) 4,4,6-Trimethyldecan

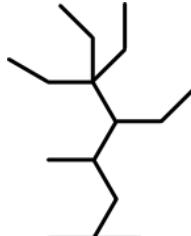
d) 4-Ethyl-7-methyl-5-propyldecan

e) 5-Ethyl-4-methyl-7-propyldecan

f) 2,3,4-Triethyl-2,4-dimethyloctan

für das gehobene Anspruchsniveau:

6. Geben Sie zu folgenden Gitterstruktur-Formeln die IUPAC-Namen an!



7. Finden Sie eigene Gitterstrukturformel- "Tiere" bzw. - "Pflanzen"! Geben Sie die exakten Namen an!

8. Jeder Kursteilnehmer Ihrer Gruppe denkt sich eine beliebige Strukturformel eines Alkans aus! Die längste Kette sollte 10 C-Atome nicht überschreiten. Als nächstes bilden Sie den Namen Ihres Alkans und veröffentlichen diesen an der Tafel! Die anderen Kursteilnehmer bilden dann die Strukturformeln aus den Namen! Am Schluß vergleichen Sie Ihre Struktur mit den Lösungen der anderen!

2.1.1.2. Eigenschaften der Alkane



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Was sind typische Reaktions-Arten der Alkane?

Welche Aussagen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften kann man innerhalb einer homologen Reihe feststellen?

?

In den folgenden Abschnitten gehen wir vornehmlich von einfachen kettenförmigen Alkanen aus. Wo andere Strukturformen eine Rolle spielen, weisen wir darauf explizit hin. Im Prinzip gelten die Aussagen zu den kettenförmigen auch für die verzweigten und ringförmigen Alkane. Meist ändern sich die Zahlenwerte. Die allgemeinen Regeln und Gesetzmäßigkeiten gelten für alle Formen.

Versuch: Viskosität von Alkanen

Durchführung:

- Füllen Sie immer einzeln 20 ml eines flüssigen Alkan's oder einer Fraktion in eine Maß-Pipette und bestimmen Sie die Auslauf-Zeit!

Versuch: Löslichkeit von Alkanen in Wasser

Durchführung:

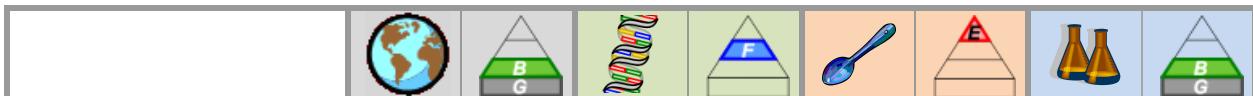
- Füllen Sie für jedes zu untersuchende Alkan ein Reagenzglas mit 3 ml Wasser und geben Sie 3 Tropfen des Alkan's dazu!
- Beobachten Sie Phasen! Schütteln Sie zuerst vorsichtig und dann kräftig! Beobachten Sie dabei und lassen sich die Gemische immer kurz beruhigen!

Versuch: Löslichkeit von Alkanen in Ethanol (Brennspiritus)

Durchführung:

- Füllen Sie für jedes zu untersuchende Alkan ein Reagenzglas mit 3 ml Brennspiritus / Ethanol und geben Sie 3 Tropfen des Alkan's dazu!
- Beobachten Sie Phasen! Schütteln Sie zuerst vorsichtig und dann kräftig! Beobachten Sie dabei und lassen sich die Gemische immer kurz beruhigen!

2.1.1.2.1. physikalische Eigenschaften



Betrachten wir zuerst einmal die Aggregatzustände der Alkane. Ableiten kann man diese aus den Schmelzpunkten (Gefrierpunkt, Flusspunkt, Fp) und den Siedepunkten (Kochpunkt, Kondenspunkt, Kp). Für den Aggregatzustand wird standardmäßig der Zustand verwendet, in dem sich der Stoff bei 20 °C (293 K) (selten 25 °C (298 K)) befindet.

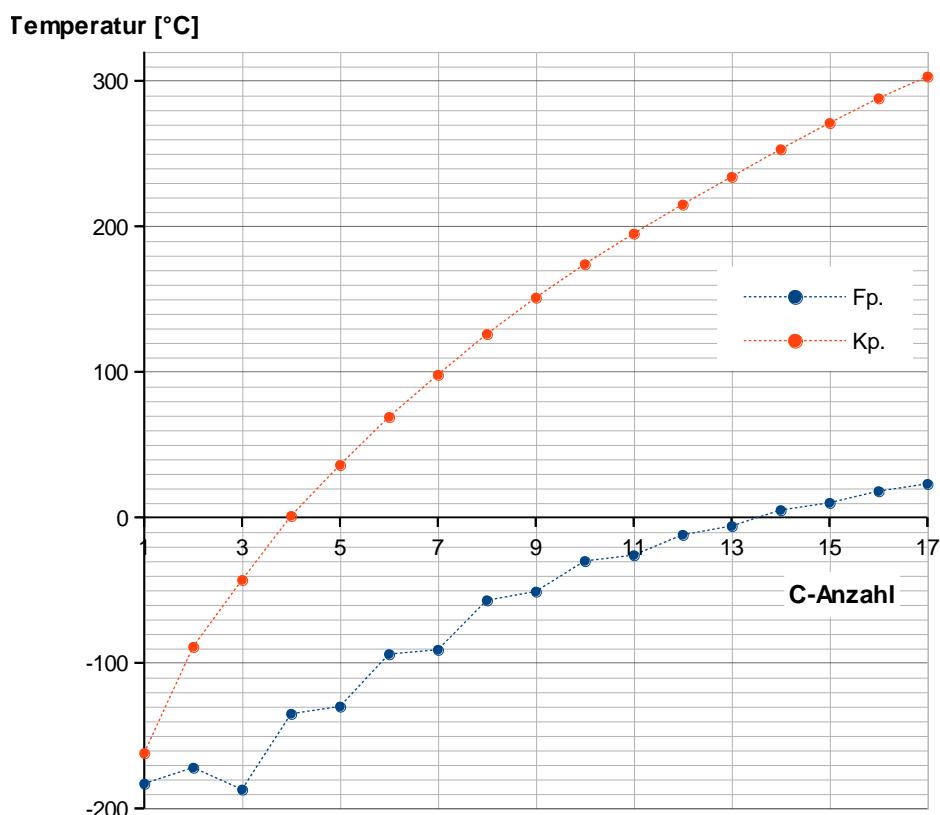
Anzahl C-Atome	Name	Summenformel	Schmelz-Temp. Fp [°C]	Siede-Temp. Kp [°C]	Aggregatzustand	Geruch	Dichte ρ [g/cm³]
1	Methan	CH ₄	-183	-162	gasförmig	geruchlos	0,5547 #)
2	Ethan	C ₂ H ₆	-172	- 89	gasförmig	geruchlos	0,509 ##)
3	Propan	C ₃ H ₈	-187	- 43	gasförmig	geruchlos	0,5005
4	Butan	C ₄ H ₁₀	-135	+ 1	gasförmig	geruchlos	0,5787
5	Pentan	C ₅ H ₁₂	-130	+ 36	flüssig	Benzin-artig	0,5572
6	Hexan	C ₆ H ₁₄	- 94	+ 69	flüssig	Benzin-artig	0,6603
7	Heptan	C ₇ H ₁₆	- 91	+ 98	flüssig	Benzin-artig	0,6837
8	Octan	C ₈ H ₁₈	- 57	+126	flüssig	Benzin-artig	0,7026
9	Nonan	C ₉ H ₂₀	- 51	+151	flüssig	Benzin-artig	0,7177
10	Decan	C ₁₀ H ₂₂	- 30	+174	flüssig	Benzin-artig	0,7299
11	Undecan	C ₁₁ H ₂₄	- 26	+195	flüssig		0,7402
12	Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	- 12	+215	flüssig		0,7487
13	Tridekan	C ₁₃ H ₂₈	- 6	+234	flüssig		0,7564
14	Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	+ 5	+253	flüssig		0,7628
15	Pentadecan	C ₁₅ H ₃₂	+ 10	+271	flüssig		0,7685
16	Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	+ 18	+288	flüssig	geruchlos	0,
17	Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	+ 23	+303	fest		0,
18	Octadecan	C ₁₈ H ₃₈	+ 28	+308	fest	geruchlos	0,
19	Nonadecan	C ₁₉ H ₄₀	+ 32	+330	fest		0,
20	Eicosan	C ₂₀ H ₄₂	+ 36	+205 *)	fest	geruchlos	0,7886
60	Hexacontan	C ₆₀ H ₁₂₂		+331 *)	fest	geruchlos	
0	Wasser	H ₂ O	+ 0	+100	flüssig	geruchlos	1,0

*) im Vakuum bei 20 mbar; → bei Normaldruck vorher zersetztlich

#) bei 0 °C; ##) bei -60 °C

Aufgaben:

1. Erstellen Sie ein Diagramm, in dem die Dichte in Abhängigkeit von der C-Atom-Anzahl dargestellt wird!
2. Erstellen Sie ein Diagramm, in dem die Schmelz- und die Siede-Temperatur in Abhängigkeit von der C-Atom-Anzahl dargestellt wird!



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit steigender C-Anzahl im Molekül sowohl Schmelz- als auch Siedepunkt regelmäßig zunimmt. Die sehr kurzkettigen Alkane ($C_1 - C_4$) sind auch noch gasförmig. Die mittelkettigen bis C_{17} von leicht- bis schwerflüssig. Ab C_{18} sind die Alkane dann fest. Man nennt sie auch Wachse, da sie in der Konsistenz dem Kerzenwachs ähneln. Kerzenwachs ist auch nichts anderes als ein Gemisch langkettiger Alkane.

Aber wie lassen sich die Schmelz- und Siedepunkte erklären? Ein sehr großen Einfluß auf den Siedepunkt haben zwei Faktoren. Einmal die Größe des Moleküls an sich – dies muss ja mit soviel Energie versorgt werden, dass es sich frei – im Gas – bewegen kann. Zum Anderen spielt der Zusammenhalt der Moleküle untereinander eine Rolle. Existieren nur schwache Adhäsions-Kräfte (Haftungskräfte,), dann wird das Heraustrennen einzelner Moleküle leichter möglich sein. Bei starken Adhäsions-Kräften müssen diese ebenfalls durch die externe Energiezufuhr überwunden werden, damit die Teilchen den flüssigen Zustand verlassen können.

Die Molekülgrößen haben wir schon betrachtet, da ist uns das Verhalten schon klar. Nur müssten ja eigentlich die Schmelz- und Siedetemperaturen immer gleichmäßig steigen, da die Zunahme der Teilchengröße ja auch gleichmäßig erfolgt.

Die Unregelmäßigkeiten zu Beginn der Schmelzpunktkurve lassen sich nur teilweise durch stark voneinander abweichenden Molekül-Geometrien erklären. Auch Zunahme-Effekte werden hier mit ins Spiel gebracht. Von Methan zu Ethan verdoppelt sich fast das Molekulargewicht (100% Zuwachs), während von Ethan zu Propan nur noch ein Zuwachs von 50 % zu verzeichnen ist. Mit zunehmender Kettenlänge wird der Zuwachs-Effekt immer kleiner.

Je größer die Teilchen werden, umso mehr Kontaktflächen bieten sie den Nachbarn für Adhäsions-Effekte. So sind die Unregelmäßigkeiten bei den Schmelz- und Siedepunkten z.T. zu erklären. Die Adhäsions-Kräfte sind hier sogenannte VAN-DER-WAALS-Kräfte (VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen, V-D-W-Bindungen). Diese basieren nicht auf Ladungen, sondern auf der gemeinsamen Nutzung von Elektronen – ähnlich wie bei Bindungen. Zwischen den Teilchen, Molekülen usw. treten kurzzeitig sehr kleine Dipole auf, die die Haftung verursachen. Insgesamt sind die Kräfte hier rund 1000x geringer als bei Bindungen. Sie haben einen sehr kleinen Wirkungsradius und nehmen mit der Entfernung sehr schnell ab (mit der sechsten Potenz).

Deshalb nehmen die VAN-DER-WAALS-Kräfte bei höheren Temperaturen ebenfalls schnell ab, da die Abstände zwischen den Molekülen – durch die immer größer werden Bewegungen der Moleküle selbst – auch immer größer werden.

Bei sehr langketigen Alkanen kommt es beim Erhitzen dazu, dass die Moleküle durch die Bewegungen und die Haftungskräfte zu anderen Molekülen (VAN-DER-WAALS-Kräfte) eher brechen, als in den gasförmigen Zustand überzugehen. In der Praxis arbeit man dann in einem Vakuum. Die Teilchen haben nicht so einen großen Gegendruck (sonst ja der Luftdruck) und gehen so eher in die gasförmige Phase über. Es reichen also schon kleinere Temperaturen aus, was wiederum weniger Teilchen-Eigenbewegung bedeutet.

Prinzipiell könnten auch noch polare Kräfte zwischen den Molekülen wirken. Um die abzuschätzen, betrachtet man die Elektronegativitätswerte der einzelnen Atome im Molekül und vergleicht sie mit den jeweiligen Bindungspartnern. Je größer die Differenz, umso größer ist die Fähigkeit des Partners mit dem größeren Elektronegativitätswert, die Elektronen aus der Bindung zu sich zu ziehen. Das Ergebnis wäre eine negative (Voll-)Ladung oder eine Partial-Ladung, wenn die Elektronen nur teilweise angezogen werden.

Beim Betrachten der Elektronegativitäten in Alkanen finden wir nur zwei Fälle:

Bindung	C – C	C – H
Elektronegativität (EN)	2,5 2,5	2,5 2,1
Differenz der EN-Werte	0	0,4
resultierende Polaritäten	keine	sehr schwach σ^+ σ^- C ▶ H
resulterender Bindungs-Charakter	Atom-Bindung kovalente Bindung	praktisch Atom-Bindung

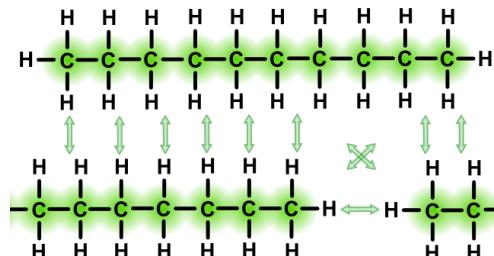
Da die Differenz gleich Null oder sehr gering ist, liegen keine bzw. sehr geringe Polaritäten vor. Aus der Praxis wissen wir, dass man Differenzen in dieser Größenordnung vernachlässigen kann. Im Allgemeinen werden deshalb in den Kohlenwasserstoffen keine Polaritäten betrachtet.

In der Reihe der Alkane verändern sich die Eigenschaften scheinbar relativ gleichmäßig und systematisch. Auch hierüber lässt sich der Begriff der homologen Reihe (homo = lat. gleich, logos = lat. Sinn, Lehre) herleiten. Wie wir noch sehen werden, bezieht sich diese Homologizität nicht nur auf physikalische Eigenschaften, sondern ist ein allgemeines Prinzip in der organischen Chemie.

Die Alkane lösen sich nicht in Wasser. Das unpolare Wasser hat im Prinzip keine Angriffs-Punkte an den unpolaren Molekülen. Lediglich Methan löst sich in Wasser. Dies liegt daran, dass die relativ kleinen Methan-Moleküle sehr gut in die Lücken zwischen den Wasser-Molekülen passen. Die Wasser-Löslichkeit von Methan ist ein sehr typisches Beispiel für einen rein physikalischen Lösungs-Vorgang. Es kommt zu keinen Wechselwirkungen zwischen Methan- und Wasser-Molekülen.

In organischen Lösungsmitteln, die genau wie Wasser polar gebaut sind, lösen sich die Alkane ebenfalls nicht. Solche Lösungsmittel sind z.B. Aceton (\rightarrow Ketone) und Kohlensäure-Ester (\rightarrow Ester).

Sind dagegen im Lösungsmittel unpolare Moleküle oder Molekül-Teile dominierend, dann verbessert sich die Löslichkeit. Zwischen den unpolaren Lösungsmittel-Molekülen und den Alkan-Molekülen bilden sich VAN-DER-WAALS-Kräfte (VDW-Kräfte) aus.



VAN-DER-WAALS-Kräfte (hellgrün)
zwischen unpolaren Molekülen

Exkurs: Elektronegativität nach PAULING

Unter der Elektro-Negativität (Abk.: EN; Formel-Zeichen: χ (chi)) versteht man das Maß für die Fähigkeit eines Atoms die Bindungs-Elektronen zu sich zu ziehen. Diese Eigenschaft ist von den Ladungen innerhalb des Atoms (Anzahl der Protonen), der Größe des Atoms und seiner Ionisierungs-Energie abhängig.

Die Elektronegativität nach Linus PAULING legt eine relative Skala an. Dabei erhält das elektronegativste Element Fluor den (willkürlichen) Wert 4,0 (exakt 3,98 (Referenzwert)). Je weniger die Elemente in Bindungen die Elektronen-Paare zu sich ziehen können, als umso elektropositiver gelten die Elemente.

Die Elemente Cäsium und Franzium sind die elektropositivsten Elemente des PSE und besitzen den Wert 0,7 für ihre Elektronegativität.

Mit der Elektronegativität lässt sich die Art der Bindung zwischen zwei Atomen relativ einfach charakterisieren. Berechnet wird dazu die absolute Differenz zwischen den Elektronegativitäten der beiden Bindungs-Atome.

- $\Delta \text{EN} = 0 \rightarrow$ kovalente Bindung (Atom-Bindung) bzw. Metall-Bindung
- $0 < \Delta \text{EN} < 1,7 \rightarrow$ kovalente Bindung mit polarem Charakter (Atombindung mit Ionen-Charakter)
- $\Delta \text{EN} > 1,7 \rightarrow$ polare Bindung (Ionen-Bindung, Ionen-Beziehung)

Verzweigte Alkane haben immer tiefere Schmelz- und Siede-Temperaturen. Dieses liegt daran, dass die Moleküle immer eine größere "Unordnung" mitbringen, als die unverzweigten Alkane gleicher Ketten-Länge. Je verzweigter die Moleküle werden, umso mehr ähnelt die äußere Molekül-Form einer Kugel. Dadurch wird die Oberfläche immer kleiner und somit können sich auch nur kleinere VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den Molekülen ausprägen. Bei Erwärmen müssen also nur geringe Widerstände überwunden werden, um die Moleküle aus dem Kristall (fester Aggregatzustand) oder der Flüssigkeit herauszubrechen.

Ermittlung der Siedetemperaturen von Alkanen

Durchführung:

- für jedes zu untersuchende Alkan ein Reagenzglas mit einer 2 ml Probe versiehen
- Reagenzglas vorsichtig erwärmen und mit Digital-Thermometer Siedepunkt messen



Untersuchung der Flüchtigkeit von Alkanen

Durchführung:

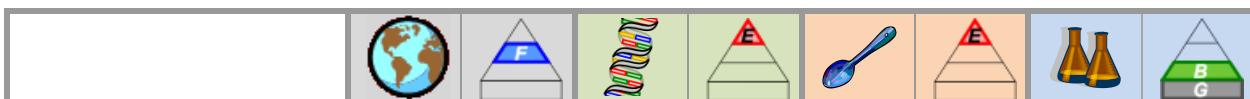
- Digital-Thermometer immer mit einem Stoff-Stück oder Küchen-Papier umwickeln und mit wenig von dem Alkan benetzen
- jeweils die Temperatur über mehrere Minuten messen oder per Daten-Logger Meßwerte aufnehmen

Bestimmung der molaren Masse von Methan

Durchführung:

- Saugen Sie aus einer Gas-Wägekugel (250 ml) mit einem Kolbenprober 200 ml Luft, wiegen Sie die Kugel!
- Füllen Sie 100 ml Methan in die Kugel und wiegen Sie wieder!
- Berechnen Sie die Norm-Dichte und daraus dann die molare Masse!

2.1.1.2.2. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkane



!!! Achtung: Das folgende Experiment darf je nach (Bundes-)Land u.U. nicht in der Schule durchgeführt werden!

Versuch: Reaktion von Hepten mit Brom

Durchführung:

- eine drei-geteilte PETRI-Schale wird mit Heptan + Brom, verdünnte Unitest-Lösung sowie Silbernitrat-Lösung befüllt
- Schale kommt abgedeckt auf den Tageslicht-Projektor



Versuch: Reaktion von Methan mit Chlor

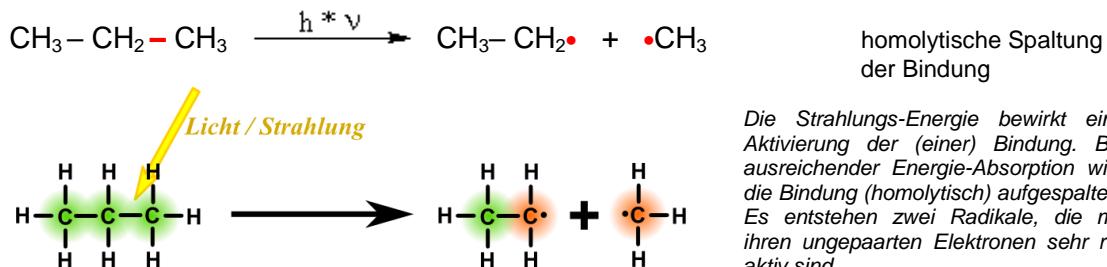
Durchführung:

- unterm Abzug! mit Schutzbrille

- in ein großes Reagenzglas wird durch pneumatisches Auffangen durch eine Kochsalz-Lösung Chlor und Methan (Erdgas) im Volumen-Verhältnis 1 : 1 eingefüllt
- das leicht verschlossene Reagenzglas wird über einen Dia-Projektor zuerst mit einem Rot-Filter, dann mit einem Blau-Filter belichtet (jeweils langsame Annäherung an die Lichtquelle)

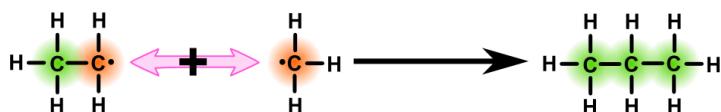
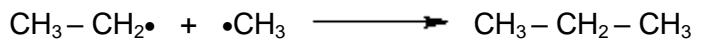


Die geringen Polaritäten und die vollständig abgesättigten Bindungen machen Alkane zu sehr reaktionsträgen Stoffen. Da sie insgesamt gesättigt sind, können keine zusätzlichen Atome oder Atom-Gruppen hinzukommen. Der Austausch und das Abspalten ist dagegen möglich. Austausch-Reaktionen werden in der organischen Chemie Substitutionen (lat.: *substituere* = ersetzen) genannt, Abspaltungen sind hier Eliminierungen (lat.: *eliminare* = entfernen). Durch Licht-Energie kann an einzelnen Stellen eine Bindungen zerlegt werden. Dabei entstehen zwei Radikale:



Die Strahlungs-Energie bewirkt eine Aktivierung der (einer) Bindung. Bei ausreichender Energie-Absorption wird die Bindung (homolytisch) aufgespalten. Es entstehen zwei Radikale, die mit ihren ungepaarten Elektronen sehr reaktiv sind.

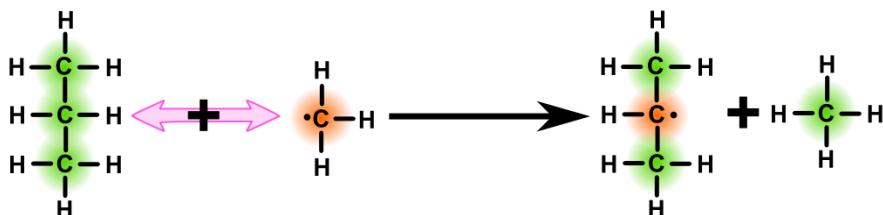
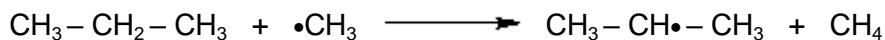
Weil es sich um Alkyl-Reste handelt, nennt man diese Alkyl-Radikale. Meist kombinieren sich die beiden Radikale sofort wieder (Rekombination). Die Alkyl-Radikale sind viel zu groß, um schnell genug vom zweiten Radikal wegzudiffundieren.



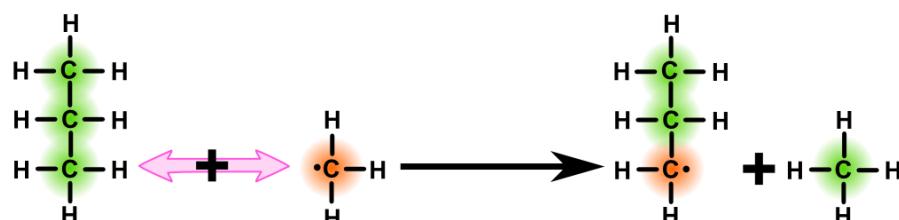
Die ungepaarten Elektronen der Radikale (orange Kennzeichnung) streben Energie-ärmere Zustände (z.B. eine Bindung) an. Sehr häufig reagieren deshalb die gerade gebildeten Radikale gleich wieder zurück.

(Die grüne Kennzeichnung steht für neutrale Verhältnisse bzw. geringe Polaritäten.)

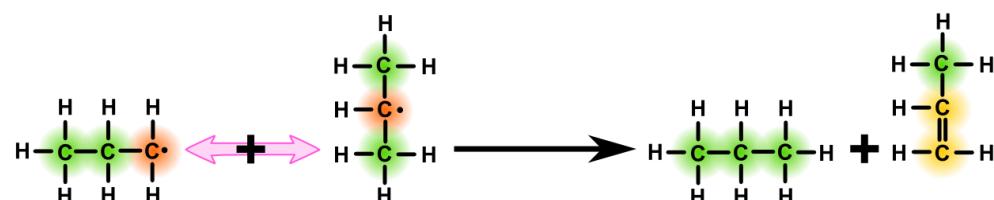
Seltener induziert ein Radikal die Radikal-Bildung an einem Nachbar-Molekül.



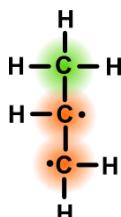
Ein Propan-Molekül reagiert mit einem Methyl-Radikal. Dabei entzieht dieses dem Propan ein Wasserstoff-Atom (quasi ein Wasserstoff-Radikal) und hinterläßt am Propan ein ungepaartes Elektron.
Neben mittelständigen Radikalen können auch endständige entstehen. Entscheidend ist dabei das räumliche Zusammentreffen der beiden Moleküle.



Treffen dann zwei solcher Molekül-Radikale aufeinander, können sie sich u.U. unsymmetrisch rekombinieren und es entstehen zwei verschiedene Produkte.

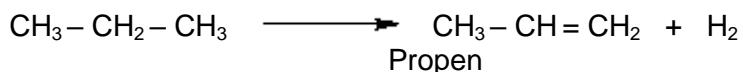


Je nach Zusammentreffen der Radikale kann das eine (/ reaktive) Radikal dem anderen (passiven) ein Wasserstoff-Atom entziehen. Am zweiten Radikal tritt kurzzeitig ein zweites ungepaartes Elektron auf (s.a. rechte Abbildung). Die beide ungepaarten Elektronen kombinieren sich sofort zu einer zusätzlichen Bindung. Zwischen den beteiligten Kohlenstoff-Atomen bestehen jetzt zwei Bindungen. Sie wird auch Doppel-Bindung genannt. Sie ist besonders Elektronen-reichen, aber nicht negativ geladen (gelbe Kennzeichnung).



Man nennt so einen Vorgang auch **Disproportionierung** (Dismutation).

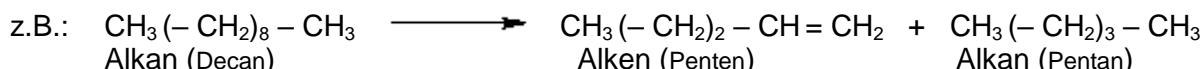
Bei der Disproportionierung bzw. bei der unsymmetrischen Rekombination entstehen völlig neue Kohlenwasserstoffe (als die Ausgangsstoffe). Sie enthalten wegen des auftretenden Wasserstoff-Mangels (in den Radikalen) eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoff-Atomen. Die gleichen Kohlenwasserstoffe kann man aus Alkanen gewinnen, wenn man diese direkt dem Sonnenlicht aussetzt oder noch besser – einer sogenannten thermischen Pyrolyse. Bei sehr hohen Temperaturen (rund 800 °C) werden die Alkane dabei dehydriert, d.h. Wasserstoff abgespalten.



(Damit die Dehydrierung nicht bis zum reinen Kohlenstoff (Ruß) führt, wird Wasserdampf hinzugefügt. Durch spezielle Katalysatoren lässt sich die Reaktion noch weiter gezielt durchführen.)

Bei der **Dehydrierung** wird also eine Atomgruppe abgespalten, deshalb gehört eine solche Reaktion zur Gruppe der **Eleminierungen** (eliminare = lat.: entfernen, über die Schwelle bringen). Bei der Eliminierung an Alkanen entstehen immer sogenannte Mehrfachbindungen. Dies können Doppel- oder Dreifachbindungen beim Kohlenstoff sein. Da nicht alle Bindungsmöglichkeiten abgesättigt sind, spricht man auch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (→ [2.2. ungesättigte Kohlenwasserstoffe](#)).

Die Pyrolyse bewirkt bei langkettigen Alkanen vielfach auch eine Spaltung in Radikale (s.a. oben) bzw. in zwei verschiedene kurzkettige Kohlenwasserstoffe (meist ein Alkan und ein Alken).



Da wir in der Praxis mehr kurzkettige Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzin, Diesel, Kerosin, ...) brauchen als langkettige, werden die eher längerkettigen Alkane des Erdöls gerne durch die Pyrolyse passend gemacht.

Aufgaben:

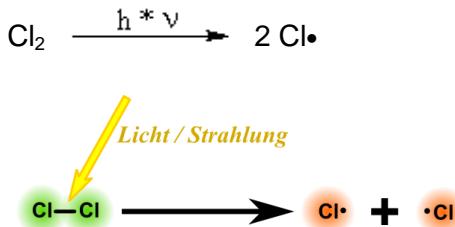
1. Überlegen Sie sich, wieviele verschiedene Radikale des Propans möglich sind! Begründen Sie Ihre Meinung!
 2. Stellen mindestens drei weitere Reaktionen auf, die bei der Pyrolyse des Decans auftreten könnten!

für das gehobene Anspruchsniveau:

3. Welche Reaktions-Produkte können beim Zusammen-Treffen der verschiedenen möglichen Propan-Radikale entstehen? Stellen Sie die verkürzten Struktur-Formeln auf und benennen Sie die Alkane!

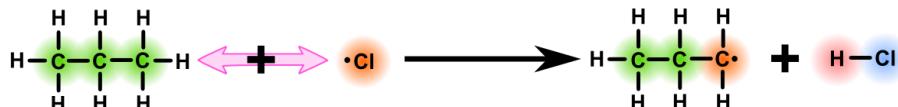
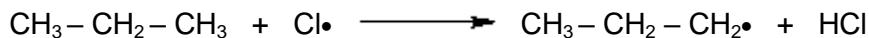
radikalische Substitution mit Halogenen:

Recht gut reagieren Halogen (F, Cl, Br, I) mit Alkanen. Auch hier müssen aber zuerst Radikale gebildet werden. Gerade Halogen neigen unter Lichteinstrahlung sehr leicht zur Radikalbildung (→ Photochemie, fotoaktive Substanzen auf Filmen). Im Dunklen lässt sich die Spaltung auch thermisch induzieren. Dazu sind dann Temperaturen um 250 °C notwendig.

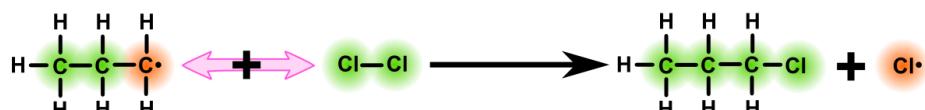


Die eingestrahlte Energie regt die Bindungs-Elektronen so stark an, dass es zum Bruch der Bindung kommt. Die gebildeten Chlor-Atome besitzen einzelne ungepaarte Elektronen, die nach einer Sättigung (→ Achter-Schale) streben. Die Chlor-Atome können also auch als Chlor-Radikale gefasst werden.

Diese Radikal-Bildungs-Reaktion ist der Ausgangspunkt einer Kettenreaktion (Startreaktion, Kettensstart). Es folgen "produktive" Reaktionen, bei denen immer ein Radikal mit einem neutralen Teilchen reagiert:



Ein Chlor-Radikal interagiert mit dem Propan-Molekül. Dabei entzieht es dem Propan ein Wasserstoff-Atom. Aus Wasserstoff und Chlor bildet sich Chlorwasserstoff. Das zurückbleibende Propyl kann als Radikal in weitere Reaktionen eingehen. Reagiert es z.B. mit Chlor, dann wird dem Chlor-Molekül ein Atom entzogen, welches nun an der Position des verlorengegangenen Wasserstoff sitzt.



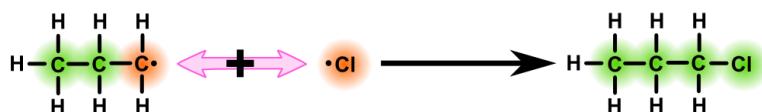
Normalerweise findet die Reaktion vorrangig an den Enden des Alkan-Moleküls statt, da diese exponiert – der Chemiker sagt dazu: sterisch bevorteilt – sind. Neben Reaktionen in der Mitte der Moleküle sind auch mehrfache Austausch-Reaktionen an einem Alkan-Molekül möglich. Dabei sind Kohlenstoff-Atome ohne ausgetauschte jeweils bevorteilt (im Vergleich zu solchen, die schon – meist größere – ausgetauschte Atome besitzen).

Die Kettenreaktionen können sich nun ständig wiederholen, da das reaktive Chlor-Radikal am Ende wieder vorliegt. Reagiert ein Radikal mit einem anderen Molekül, dann bleibt immer wieder ein Radikal übrig.

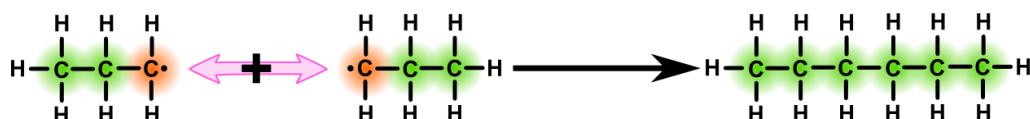
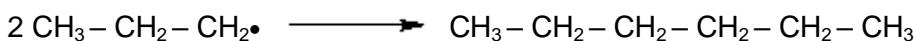
Treffen aber zwei Radikale aufeinander, dann kommt die Radikal-Bildung – und damit auch die Kettenreaktion – zum Stillstand. Dies nennen wir Kettenabbruch. Dazu kommen alle möglichen Radikal-Kombinationen in Frage:



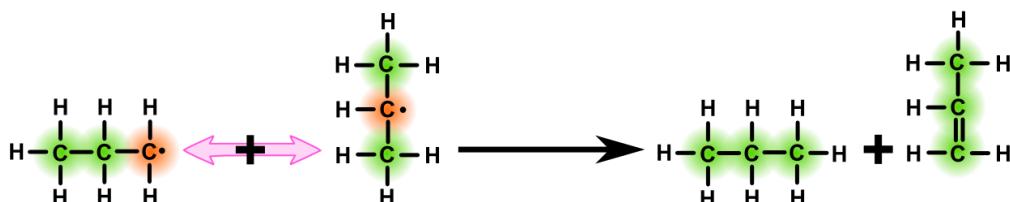
Das Zusammentreffen von zwei Chlor-Radikalen bewirkt in jedem Fall sofort eine Neuknüpfung der Atom-Bindung zwischen den beiden Atomen.



Trifft ein Propyl-Radikal mit seiner reaktiven Seite auf ein Chlor-Radikal, dann bildet sich das gewünschte Produkt.

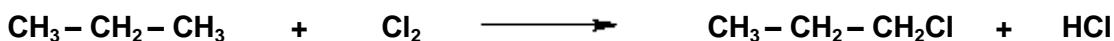
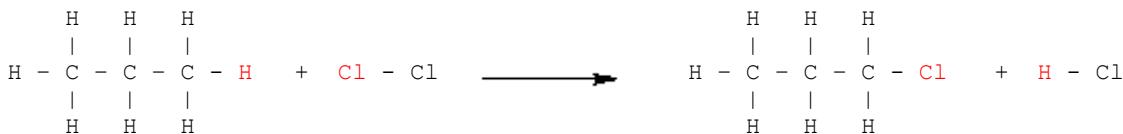


Zwei Propyl-Radikale können sich beim Zusammentreffen an ihren reaktiven Seiten zu einem neuen Alkan (hier: Hexan) kombinieren. Die beiden ungepaarten Elektronen bilden eine übliche C-C-Einfachbindung.



Andere Kollisions-Szenarien können auch andere Produkte entstehen lassen. Das gebildete Alken (hier: Propen) kann ebenfalls mit Chlor reagieren. Allerdings handelt es sich um einen anderen Reaktions-Mechanismus!

Kombinieren sich die Stoffe so, dass die gewünschten Produkte entstehen, dann sprechen wir von produktiven Reaktionen. Entstehen die Ausgangsstoffe zurück oder gar andere Verbindungen, dann werden sie den unproduktiven Reaktionen zugeordnet. In den meisten Fällen stellen neuartige Verbindungen dann Verunreinigungen oder Neben-Produkte dar.
Praktisch wird bei den besprochenen Reaktionen am Propan (unserem Ausgangsstoff) ein Wasserstoff-Atom durch ein Chlor-Atom ersetzt.



Solche Reaktionen heißen **Substitution** (substituere = lat.: ersetzen). Wird die Substitution durch Radikale induziert, dann handelt es sich um eine **radikalische Substitution**. In der Literatur findet man häufig die Abkürzung **S_r** dafür. Vom Wasserstoff abweichende Anhänge an den Kohlenstoff-Atomen werden allgemein auch **Substituent** genannt. Oftmals sind sie über Substitutions-Reaktionen an die C-Kette gelangt.

Die Anzahl der möglichen Reaktionsprodukte ist beachtlich (→ [3.1.1. einfache halogenierte Kohlenwasserstoffe](#)). Natürlich können bei entsprechenden Bedingungen alle Stoffe auch weiterreagieren (→ [3.1.2. mehrfache halogenierte Kohlenwasserstoffe](#)). So entstehen weitere Substitutionsprodukte, die alle natürlich keine Kohlenwasserstoffe mehr sind. Sie sind so-

genannte Derivate (Abkömmlinge; derivare = lat.: ableiten) (→ [3. Derivate der Kohlenwasserstoffe](#)).

Kommen neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Halogen-Atome (F, Cl, Br od. I) im Molekül vor, dann handelt es sich um Halogen-Derivate (→ [3.1. Halogenderivate](#)).

Definition(en): Substitution

Substitutionen sind chemische Reaktionen, bei denen es zum Austausch von Atomen oder Atom-Gruppen kommt.

Man unterscheidet radikalische, elektrophile und nucleophile Substitutionen.

Definition(en): radikalische Substitution / S_R-Reaktion

Bei einer radikalischen Substitution (S_R) werden Atome oder Atom-Gruppen über Zwischenprodukte bzw. -Schritte ausgetauscht, bei denen Radikale entstehen.

Radikalische Reaktionen sind selten Orts-selektiv, vielmehr ist der Ort des zufälligen Zusammenstoßes der Reaktions-Partner entscheidend.



Versuch: Brenn-Probe einzelner Alkane

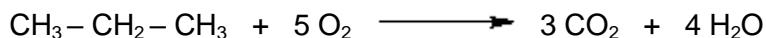
Durchführung:

- Wählen Sie einzelne flüssige Alkane aus, geben Sie immer jeweils einige Tropfen in eine Porzellan-Schale und versuchen Sie die Probe zu entzünden!
- Als gasförmigen Alkan können Sie Erdgas oder Propan/Butan aus der Gas-Anlage benutzen.



Oxidation (Verbrennung):

Wie die meisten Kohlenwasserstoffe, brennen Alkane auch gut. Zumindestens von Methan (Erdgas), Propan (Camping-Gas) und Butan (Feuerzeug-Gas) ist dies den Meisten auch bekannt. Wesentlich mehr Alkane werden aber in Benzin und Diesel verbrannt – beides Gemische aus relativ kurzkettigen, flüssigen Alkanen und deren Isomeren. Chemisch sind dies Oxidationen – hier im Sinne der Reaktion mit Sauerstoff. Natürlich sind es praktisch Redoxreaktionen, d.h. Reaktionen mit Elektronen-Übergang. Dies betrachtet man im Allgemeinen bei den Verbrennungen aber nicht so vordergründig.



Verbrennungen mit ausreichend Sauerstoff führt immer zur Bildung von Kohlendioxid und Wasser. Der Alkan verbrennt vollständig.

Bei Mangel an Sauerstoff kommt es zur unvollständigen Verbrennung. Man erkennt dies an einer rußenden Flamme (reiner Kohlenstoff) bzw. an der Bildung eines mehr oder weniger großen Anteils an Kohlenmonoxid.



Je nach verfügbarer Sauerstoff-Menge entstehen unterschiedliche Anteile C, CO und CO₂.

Die Bildung von Kohlenmonoxid ist bei einer Verbrennung meist nicht gewünscht, da noch reichlich Energie im Kohlenmonoxid verbleibt (CO ist brennbar) und vor allem, weil CO ein sehr giftiges Gas ist. Die Giftigkeit beruht auf der nichtreversiblen Blockierung des Hämoglobins (Hämoglobin = roter Blutfarbstoff). Das Bindungsvermögen (Affinität) von CO zum Hämoglobin ist 300x größer, als die von Sauerstoff. Schon geringe Mengen führen also zu nachhaltigen Beeinflussungen des Sauerstoff-Transportes in unserem Blut.

Definition(en): Oxidation

Eine Oxidation ist eine Teil-Reaktion der Redox-Reaktion, bei der sich die Oxidationszahl (OZ) eines Elementes erhöht.

Eine Oxidation (im klassischen Sinne) ist eine Reaktion mit Sauerstoff – mit anderen Worten eine Verbrennung.

Definition(en): vollständige Oxidation

Bei einer vollständigen Oxidation erreicht das betreffende Element seine höchstmögliche Oxidations-Stufe (Oxidations-Zahl).

Die bei einer vollständigen Oxidation hergestellten Produkte können nicht weiter oxidiert werden.

In der organischen Chemie entstehen als Verbrennungs-Produkte Kohlendioxid, Wasser (bei Kohlenwasserstoffen) und bei Derivaten zusätzlich ev. Schwefeltrioxid, Distickstoffpentoxid, Diphosphorpentoxid, ...

Definition(en): unvollständige Oxidation

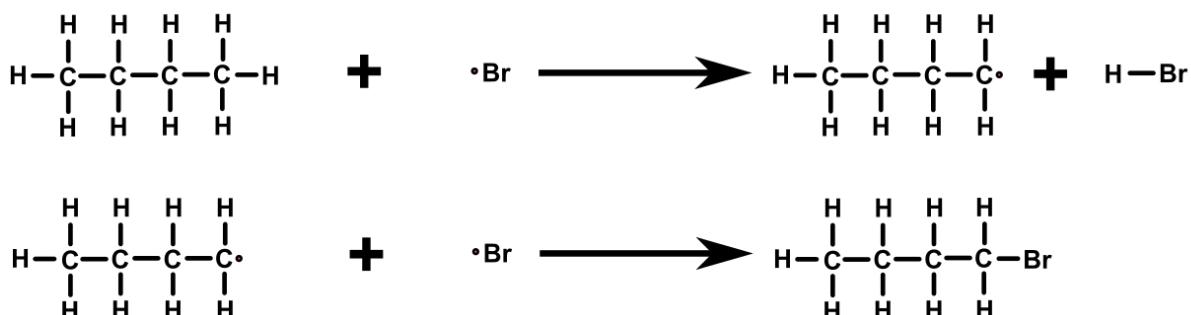
Bei einer vollständigen Oxidation erreicht das betreffende Element noch nicht seine höchstmögliche Oxidations-Stufe (Oxidations-Zahl).

Die bei einer unvollständigen Oxidation gebildeten Produkte können noch weiter oxidiert werden.

In der organischen Chemie entstehen als unvollständige Verbrennungs-Produkte Kohlenstoff (Ruß) und Kohlenmonoxid bei reinen Kohlenwasserstoffen.

Aufgaben:

1. Zu welchen Reaktionen ist Ethan fähig? Stellen Sie die möglichen Reaktionsgleichungen auf!
2. Stellen sie folgende Reaktionsgleichungen auf!
 - a) Substitution mit Chlor an Methan
 - b) vollständige Verbrennung von Butan
 - c) unvollständige Verbrennung von Pentan im Stoffmengen-Verhältnis Pentan : Sauerstoff = 1 : 6
 - d) Reaktion von Brom mit Ethan unter Verwendung von Struktur-Formeln
3. Welche Reaktionsprodukte können bei der Photolyse von Butan entstehen?
4. Übernehmen Sie die nachfolgenden Gleichungen! Markieren sie mit Buntstiften (ersatzweise Textmarker) die Ladungs-Verhältnisse, die zum folgenden Reaktions-Verlauf führen! (Es reichen die Verhältnisse an den Reaktions-Orten!)



5. Beschreiben Sie mit eigenen Worten, was hier jeweils auf der atomaren / Elektronen-Ebene passiert!
6. Stellen Sie die Reaktions-Schritte (als Gleichungen) für die (einmalige) radikalische Substitution von Brom an Pentan auf!
7. Definieren Sie den Begriff homologe Reihe (umfassend)! für das gehobene Anspruchsniveau:
8. Informieren Sie sich über den Kennwert Octan(-zahl) beim Benzin! Was bedeutet er? Wie wird er ermittelt? ...?

Anzahl C-Atome	Name	Summen- formel	Flamm- punkt [°C]			
1	Methan	CH ₄	-			
2	Ethan	C ₂ H ₆	-			
3	Propan	C ₃ H ₈	-			
4	Butan	C ₄ H ₁₀	-			
5	Pantan	C ₅ H ₁₂	-48			
6	Hexan	C ₆ H ₁₄	-22			
7	Heptan	C ₇ H ₁₆	-4			
8	Octan	C ₈ H ₁₈	12			
9	Nonan	C ₉ H ₂₀	31			
10	Decan	C ₁₀ H ₂₂	46			
11	Undecan	C ₁₁ H ₂₄				
12	Dodecan	C ₁₂ H ₂₆				
13	Tridekan	C ₁₃ H ₂₈				
14	Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀				
15	Pentadecan	C ₁₅ H ₃₂				
16	Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	135			
17	Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	148			
18	Octadecan	C ₁₈ H ₃₈	154			
19	Nonadecan	C ₁₉ H ₄₀	164			
20	Eicosan	C ₂₀ H ₄₂	176			
60	Hexacontan	C ₆₀ H ₁₂₂				

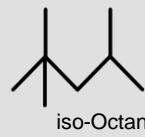
/Daten-Q: <http://www.chemieunterricht.de/> /

Exkurs: Oktan-Zahl / ROZ-Kennung des Benzins

Die Oktan-Zahl ist das Maß für den Widerstand einer Substanz (/ eines Isomers) gegen die Selbstentzündung (Klopfestigkeit). Die Vergleich-Skala wir von zwei definierten Substanzen charakterisiert. Das n-Heptan hat die ROZ = 0 (ROZ .. Research-Oktanzahl; erforschte Oktan-Zahl) und das iso-Octan hat definitionsgemäß ROZ = 100.



Hat jetzt ein Stoff / Isomer / Stoff-Gemisch die Klopfestigkeit von 80, dann verhält er sich genauso, wie ein Stoff-Gemisch aus 80 % iso-Octan und 20 % n-Heptan, das eben definitionsgemäß auch ROZ = 80 besitzt.



Früher wurde die Klopfestigkeit mit Blei-haltigen Substanzen (z.B.: Tetraethylblei) eingestellt.

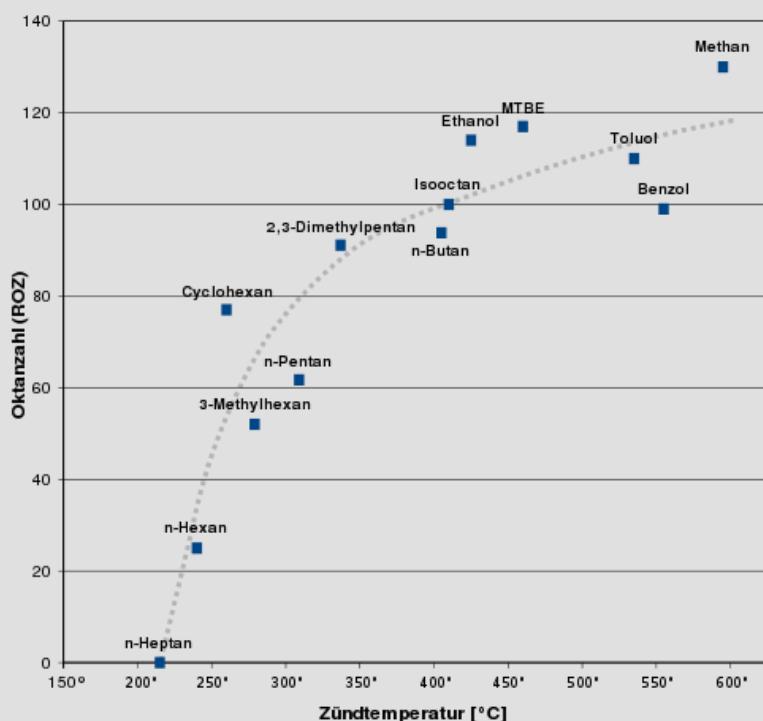
Blei-haltiges Benzin ist wegen seiner Umwelt-Gefährdung seit vielen Jahren (ab 1988) verboten.

Heute werden andere Substanzen (z.B. Ethyl-tert-butylether (ETBE); exakt: tert-Butylethylether) zugegeben bzw. das Alkan- und Isomeren-Gemisch anders eingestellt.

Die andersartigen Zusätze werden Additive bzw. Antiklopf-Mittel genannt. Sie werden i.A. nur in sehr geringen Mengen (unter 1%) zugesetzt. Bei ETBE liegt der Volumen-Anteil allerdings deutlich höher. Zugelassen sind bis zu 15 %.

ETBE kann aus Ethanol (Bio-Alkohol) gewonnen werden. Ein anderes Additiv – das MTBE – wird dagegen nur aus fossilen Rohstoffen gewonnen. MTBE heißt exakt tert-Butylmethylether.

Abhängigkeit der ROZ von der Zündtemperatur

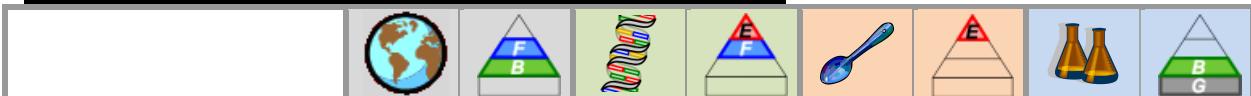


Q: de.wikipedia.org (Peter Krimbacher)

Aufgaben:

- Welche Oktan-Zahl hätte ein Kraftstoff, der nur aus 2,3-Methylpentan besteht?
 - Wie sind überhaupt Kraftstoffe mit ROZ über 100, wie z.B. "ultimate 102" herstellbar? Machen Sie mögliche Vorschläge und diskutieren Sie die zu erwartenden (z.B. ökologischen) Konsequenzen!
 - Welchen Einfluß auf die Oktan-Zahl hat der Zusatz von Ethanol zu einem "ROZ 95"-Kraftstoff-Gemisch?
- für die gehobene Anspruchsebene:
- Welche Oktan-Zahl ist eigentlich bei einem Additiv bzw. Antiklopf-Mittel zu erwarten? Begründen Sie Ihre Meinung!

Reaktions-Verhalten innerhalb der homologen Reihe

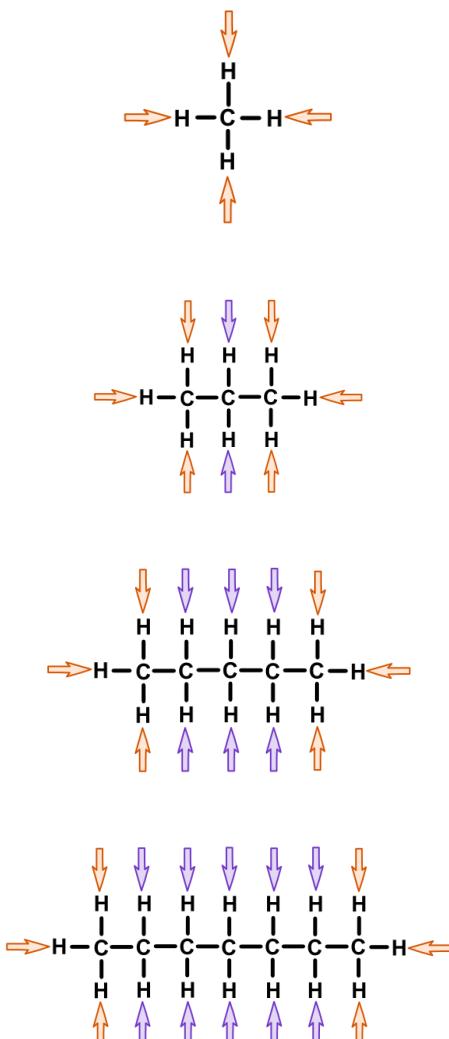


Für die Herstellung spezieller halogenierter Kohlenwasserstoffe ist es wichtig abzuschätzen, wo die Substitution stattfinden wird. Damit wir hier eine sinnvolle Analyse machen können vereinfachen wir die Angriffe auf die direkten und effektiven Kontakte. Praktisch finden immer auch indirekte Zusammenstöße – z.B. leicht seitlich usw. – statt. Dies können wir aber für jedes Wasserstoff-Atom annehmen. Ebenso verhält es sich mit den effektiven und uneffektiven Zusammenstößen. Die Chancen sind prinzipiell für alle Kontakte gleich.

Bei Methan wird jeder Angriff (lt. unserem Modell) eines Halogenen einen Effekt haben. Es bildet sich immer ein einfache halogeniertes Molekül.

Bei längeren Ketten kann es neben den terminalen (End-ständigen Halogenen) Substitutionen auch zu mittigen (zentralen) Reaktionen kommen. Hier kann es dann auch zu Isomeren kommen, welche die Vielzahl von gewünschten und ungewünschten Reaktions-Produkten beeinflusst.

Die terminalen Angriffe sind in der nebenstehenden Abbildung mit orangen Pfeilen, die zentralen violettt. Während bei einer einfachen Substitution bei den terminalen Substitutionen nur ein Produkt entsteht, können bei den zentralen Angriffen z.B. bei Propan ein zusätzliches Isomer, bei Heptan aber schon drei weitere Isomere entstehen. In den meisten Fällen sind aber reine Produkte gewünscht, was wiederum bei so diffusen Reaktions-Verläufen eine aufwändige nachträgliche Trennung der Isomere erfordert.



Aufgaben:

1. Skizzieren Sie die (Modell-)Angriffe für Ethan, Butan, Hexan und Octan mit unterschiedlichen Farben für die Angriffs-Arten!
2. Ermitteln Sie, wieviele verschiedene Isomere bei der einfachen Bromierung der Alkane in der Reihe bis Octan jeweils entstehen können! Geben Sie für jedes Isomer die (Modell-)Häufigkeit an!
2. Stellen Sie die Verhältnisse von terminalen zu zentralen Angriffen für die homologe Reihe bis Decan graphisch dar!

Exkurs: Bestimmung der Summenformel eines KWS mittels Thermolyse

Bei hohen Temperaturen (über °C) zerfallen Kohlenwasserstoffe in die Elemente Kohlenstoff (Ruß) und Wasserstoff.



Gebraucht wird die Masse der Stoff-Probe m_{Verb} . Ev. muss diese aus dem Volumen V_{Verb} und der bestimmten / bekannten Dichte ρ abgeleitet werden.

$$m_{Verb} = \rho \cdot V_{Verb}$$

Über die übliche stöchiometrische Berechnung

$$\frac{m_{Verb}}{M_{Verb}} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{V_{H_2}}{V_M} \quad \text{mit Umstellen nach:} \quad M_{Verb} = \frac{M_{H_2} \cdot m_{Verb}}{m_{H_2}} = \frac{V_M \cdot m_{Verb}}{V_{H_2}}$$

ist also die molare Masse berechenbar.

Aus dem gebildeten Wasserstoff-Volumen können wir weiterhin die Stoffmenge Wasserstoff-Gas berechnen:

$$\text{da: } V_M = \frac{V_{H_2}}{n_{H_2}} \quad \text{ist: } n_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_M}$$

Die ist die Hälfte der Stoffmenge von Wasserstoff-Atomen in der Verbindung:

$$b = n_H = \frac{n_{H_2}}{2}$$

Weiterhin kann aus der Massen-Differenz zwischen Verbindung und Wasserstoff die Masse an Kohlenstoff berechnet werden:

$$m_C = m_{Verb} - m_{H_2}$$

Aus dem PSE können wir entnehmen, dass ein Kohlenstoff-Atom 12 u und eine Wasserstoff-atom 1 u wiegen. Für unsere makroskopische Betrachtung können wir auch für ein Mol von einer masse von 12 g bw. 1 g ausgehen.

Für die betrachtet Formel C_aH_b ergibt sich somit:

$$m_C = a \cdot 12g \quad \text{sowie} \quad m_H = b \cdot 1g \quad \text{bei: } m_{Verb} = m_C + m_H$$

Eingesetzt ergibt sich :

$$m_{Verb} = a \cdot 12g + b g \quad \text{oder bei gekürzter Einheit [g]} \quad m_{Verb} [\frac{1}{g}] = a \cdot 12 + b$$

Da wir b schon kennen, können wir nun durch b teilen und erhalten dann zuerst einmal a * 12 und beim weiteren Teilen durch 12 dann a.

Die Stoffmengen a und b müssen nun so erweitert werden, dass ein annähernd ganzzahliges Verhältnis herauskommt. Dies sind dann die Werte für die Formel: C_aH_b

Kann der gebildete Ruß gewogen werden, dann lässt sich die Differenz-Massen-Berechnung verifizieren.

Über die Molare Masse hat man ein Maß für die maximale / optimale Größe des Molekül's und kann dann auch eine mögliche! Struktur-Formel ableiten.

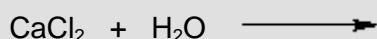
Exkurs: Struktur-Aufklärung mittels Elementar-Analyse

für Ermittlung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Anteile
Erhitzen / Glühen der (eingewogenen) Probe mit der 20 – 30x Masse an Cupferoxid



Verbrennungs-/Glühgase werden durch eine Gas-Trocken-Einrichtung mit (frisch geglühtem und) eingewogenem Calciumchlorid (Chlorcalcium) und Gas-Waschflasche mit conc. und eingewogener Kalilauge (Calciumhydroxid) geleitet (die Einwaage erfolgt über die Gesamtmasse der Gas-Reinigungsflaschen)

das Calciumchlorid bindet das Wasser



die Kalilauge bindet das Kohlendioxid



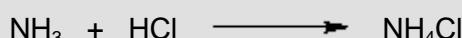
die Rest-Gase der Verbrennung werden durch gereinigte Luft (wie für die Verbrennungs-Gase beschrieben) durch die Gas-Reinigungs-Flaschen geleitet auswiegen der Gas-Reinigungsflaschen; Masse-Differenzen ergeben das gebildete Wasser bzw. Kohlendioxid aus der Masse des Kohlendioxids lässt sich der Kohlenstoff-Masse-Teil berechnen

$$m_C = \frac{\Delta m \cdot M_C}{M_{CO_2}}$$

aus der Wasser-Masse lässt sich der Wasserstoff-Masse-Teil berechnen

$$m_H = \frac{\Delta m \cdot M_H}{M_{H_2O}}$$

für den Nachweis von Stickstoff und dann die Ermittlung des Stickstoff-Anteils wird mit Ätzkali (vorher frisch mit Natronlauge gelöscht) erhitzt zur Absorption des gebildeten Ammoniaks wird Salzsäure verwendet



hier auswiegen der Gas-Waschflasche (mit der Salzsäure), Masse-Differenz entspricht Ammoniak

$$m_N = \frac{\Delta m \cdot M_N}{M_{NH_3}}$$

Berechnung der Prozent-Anteile für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff;

$$\frac{m_{ges}}{100\%} = \frac{m_C}{m\%_C} = \frac{m_H}{m\%_H} = \frac{m_N}{m\%_N} = \dots = \frac{m_X}{m\%_X}$$

Rest zu 100% sind Sauerstoff bzw. weitere Bestandteile

$$m\%_O = 100\% - m\%_C - m\%_H - m\%_N$$

Mit den Prozent-Angaben lässt sich unter Benutzung der Atom-Massen das Stoffmengen-Verhältnis / die Stoffmengen-Anteile berechnen; Verhältniszahlen werden so gekürzt, dass

glatte Zähler herauskommen $a : b : c \rightarrow$ Verhältnis-Formel (z.B.: $C_aH_bO_c$); die Molekül-Formel (Molekular-Formel) ist dann die gefundene Anteils-Formel oder ein Vielfaches (Multiplum) z.B.: $(C_aH_bO_c)_n$; Ausprobieren verschiedener Struktur-Formeln \rightarrow ermitteln der Summen-Formel (z.B. über die ermittelte molare Masse) (Auswahl einer möglichen Molekül-Formel (Entscheidung für ein n) z.B. $(C_aH_bO_c)_2$)

Exkurs: Struktur-Aufklärung Dampfdichte-Bestimmung

Bestimmung der molaren Masse der Substanz

eine genau abgewogene Menge des Stoffes wird vollständig verdampft und das gebildete Gas-Volumen gemessen

mit der allgemeinen Gas-Gleichung (Zustands-Gleichung idealer Gase) lässt sich aus Masse und Volumen die Molare Masse bestimmen:

$$p \cdot V = n \cdot R_m \cdot T$$

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R_m \cdot T$$

$$M \cdot p \cdot V = m \cdot R_m \cdot T$$

$$M = \frac{m \cdot R_m \cdot T}{p \cdot V}$$

damit lässt sich aus der Molekül-Formel eine mögliche Summen-Formel ableiten

Definition(en): Verhältnis-Formel / Elementar-Formel / (Substanz-Formel)

Die Verhältnis-Formel ist eine chemische Formel (Zusammenstellung aus chemischen Symbolen) in der die Atom-Anzahlen im kleinstmöglichen Zahlen-Verhältnis angegeben wird.

Die Verhältnis-Formel (empirische Formel) gibt die kleinstmögliche Kombination von Atomen in einer Formel-Einheit wieder.

Definition(en): Molekül-Formel / Molekular-Formel

Die Molekül-Formel ist die Formel eines Moleküls eines (molekularen) Stoffes.

Aufgaben:

- 1.
2. Die Verbindung S wurde einer qualitativen Elementar-Analyse unterzogen und dabei festgestellt, dass sie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthält. Die vollständige Oxidation einer 122 mg schweren Probe von S ergab 84,6 mg Wasser und 155,1 mg Kohlendioxid. Bei der quantitativen Analyse auf Stickstoff bildeten sich aus 115 mg des Probenmaterials 24,7 ml Stickstoff (unter Norm-Bedingungen). Berechnen Sie die Verhältnisformel (empirische Formel) der Verbindung S!
- 3.

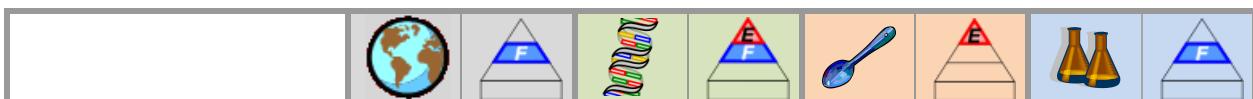
Definition(en): Summen-Formel / Brutto-Formel

Die Summen-Formel ist eine Zusammenstellung von chemischen Symbolen, welche die Art und Anzahl der Atome einer Verbindung repräsentiert. Ist der Stoff molekular aufgebaut, dann werden die Anzahlen der in einem Molekül vorhandenen Atome eines Elementes angegeben, sonst wird das kleinstmögliche diskrete Verhältnis der Atome benutzt (Formeleinheit).

Um die genaue Stoffklasse zu bestimmen und dann eine passende Struktur-Formel abzuleiten bedarf es weiterer Identifizierungs-Reaktionen.

Einige Möglichkeiten zeigen wir später auf, nachdem die einzelnen Stoffgruppen und ihre Reaktionen besprochen wurden.

2.1.1.2.3. Eigenschaften von Isomeren



Auf den ersten Verdacht hin geht wohl jeder davon aus, dass sich die Eigenschaften von Isomeren nicht wirklich unterscheiden. Dem ist aber nicht so. In Wirklichkeit sind es alles einzelne Stoffe mit individuellen Eigenschaften. Einige werden sich ähneln und vor allem der Stoff-Gruppe oder der Kettenlänge geschuldet sein. Aber viele Eigenschaften sind z.T. sogar deutlich verschieden. Allgemeingültige Regeln sind hierfür allerdings kaum zu finden und existieren wohl auch nicht wirklich. Deshalb werden wir hier exemplarisch einzelne Beispiele herausziehen und zumindestens die Existenz der Unterschiede und / oder Gemeinsamkeiten daran verdeutlichen.

Beispiel: Butan

Isomer	Struktur	Schmelzpunkt F. [°C]	Siedepunkt Kp. [°C]						
n-Butan		-135	- 1 - 0,5						
2-Methylpropan (iso-Butan)		-145	-12 -10						

Beispiel: Pentan

Isomer	Struktur	Schmelzpunkt F. [°C]	Siedepunkt Kp. [°C]	Dichte ρ [g/cm³]	Flammpunkt [°C]	Zündpunkt [°C]			
n-Pentan		-130	36	0,63	-49	260			
2-Methylbutan		-159	28						
2,2-Dimethylpropan		- 20	9,5						

Beispiel: Hexan

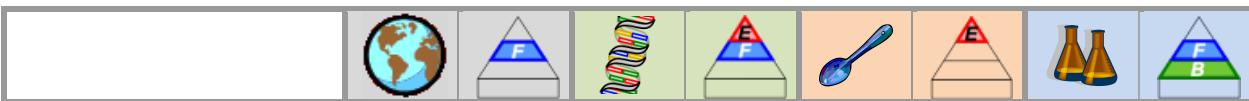
Isomer	Struktur	Schmelzpunkt F. [°C]	Siedepunkt Kp. [°C]						
n-Hexan		- 94	69						
2-Methylpentan		-154	60						
3-Methylpentan		-118	63						
2,2-Dimethylbutan		- 98	50						
2,3-Dimethylbutan		-129	58						

Beispiel: Heptan

Isomer	Struktur	Schmelzpunkt F. [°C]	Siedepunkt Kp. [°C]					
n-Heptan		- 91	98					
2-Methylhexan		-118	90					
3-Methylhexan		-119	92					
2,2-Dimethylpentan		-125	79					
2,3-Dimethylpentan			90					
2,3-Dimethylpentan		-119	81					
3,3-Dimethylpentan		-135	93					
3-Ethylpentan		-119	93					
2,2,3-Trimethylbutan		- 25	81					

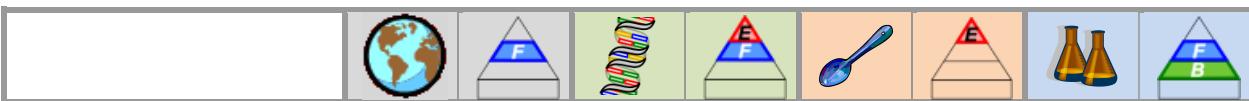
allgemein wenig Unterschiede bei Dichte, Brechungs-Index und Dampfdruck

2.1.1.3. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkane



Bei der Betrachtung wichtiger Vertreter beschränken wir uns auf solche, die im Bereich der Biologie oder der Ernährungslehre von herausragender Bedeutung sind. In Ausnahmefällen besprechen wir auch solche Vertreter, die zum tieferen Verständnis von Zusammenhängen oder Details beitragen. Sollte der Bedarf an anderen Beispielen bestehen, verweisen wir auf die typischen Chemie-(Lehr-)Bücher. In diesen wird weit systematischer vorgegangen.

2.1.1.3.1. Methan



Hauptbestandteil im Erdgas und in den meisten Stadtgasen

Brennwert von über 35.000 kJ / m³

es bilden sich nur Wasser und Kohlendioxid als Abgase

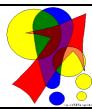
bei Methan-Luft-Gemischen mit einem Methan-Anteil zwischen 6 und 12 % besteht Explosionsgefahr (im Bergbau: schlagende Wetter)

im Dickdarm und Pansen von Wiederkäuern (Rinder, Schafe, ...) gebildetes Darmgas ist ebenfalls sehr Methan-haltig → Treibhausgas

bei Fäulnis-Vorgängen unter Sauerstoff-Abschluß entsteht ebenfalls Methan (Sumpfgas, Biogas); etwas geringer Brennwert (rund 27.000 kJ / m³) wegen diverser anderer Gase im Gemisch (Kohlendioxid, Stickstoff, andere Gase in Spuren); große Bedeutung bei geschlossenen Stoffkreisläufen, ökologischer und vorbildlicher energetischer Produktion

Aufgaben:

1. Recherchieren Sie weitere Informationen zu Methan! Sammeln Sie die Informationen zuerst auf kleinen Zetteln!
2. Erstellen Sie (aus den gesammelten Zetteln) einen gestalteten Steckbrief für Methan! (Minimal-Forderungen: Überschrift; rechts-oben Struktur-Formel oder Molekül-Modell; Vorkommen / Herkunft; Bau / Struktur; physikalische Eigenschaften; chemische Eigenschaften / Reaktionen; Verwendung / Bedeutung)
3. Berechnen Sie das gebildete Volumen an Reaktions-Produkten bei der vollständigen Oxidation von 1 mol Methan!



Hinweis:

Die Erstellung eines Steckbriefes wird im Skript **Chemie (Sek.I) – Stoffe, Reaktionen und Erklärungen** ausführlich dargestellt.

Exkurs: Methanhydrat

bis 1971 praktisch unbekannt; erster Nachweis im Schwarzen Meer von russischen Forschern vorher schon vermutet entdeckt von

brennendes Eis ("Esbitt")

eine der größten – derzeit aber nur sehr wenig genutzten – Energieträger-Ressource
weltweit wird die Menge auf 10^{13} t geschätzt
praktisch ist das mehr gebundener Kohlenstoff (wahrscheinlich doppelt so viel), als in den üblichen Energie-Trägern (Kohle, Erdöl, Erdgas)
Vorkommen in der Tiefsee an den Kontinentalhängen aber auch im Permafrostboden in Sibirien

entstanden wahrscheinlich durch anaerobe Bakterien

Einlagerungs-Verbindung (Clathrat) Methan-Molekül in einem Wasser-Molekül-Gefängnis (lat.: clathratus = Gefängnis)

Methanhydrat wird auch als Methanklathrat bezeichnet
Dodecaeder

1 Liter Methanhydrat enthält 168 Liter Methan Gas (und 0,8 l Wasser)

1 mol Methan sind in 5,75 mol Wasser gebunden
offizielle Formel $\text{CH}_4 \cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$



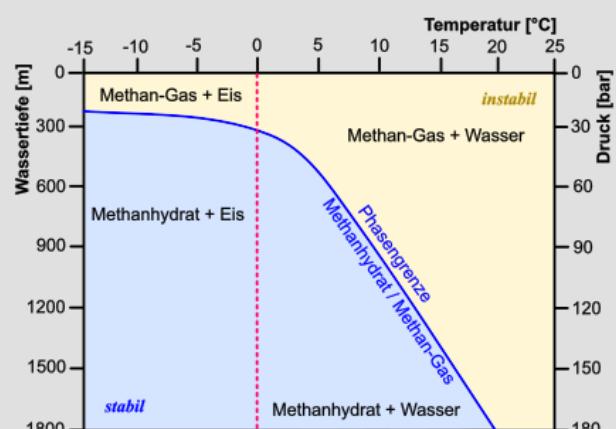
Methanhydrat-Brocken aus der Subduktionszone vor Oregon (USA)
Q: de.wikipedia.org (Wusel007)

bildet sich unter Wasser ab 2 MPa (= 20 bar) und Temperaturen zwischen 2 und 4 °C

stabil nur unter hohem Druck (> 35 bar) und bei niedrigen Temperaturen

Dichte 0,9 g / cm³

bei höheren Temperaturen erfolgt Freisetzung des Gases aus den Wasser-Gefängnissen



Problem ist, dass Methan ein 28x stärkeres Treibhaus-Gas als Kohlenstoffdioxid ist

Abbau könnte riesige Lücken in den Kontinental-Hängen erzeugen
Gefahr von Abrutschungen (Storegga-Effekt) mit Erdbeben und Tsunami's
weitgehend unbekannte Lebenswelt, die u.a. auf Methan-abbauenden Bakterien als Produzenten basiert

ökologische Folgen derzeit nicht abschätzbar

wahrscheinlich wurde die Heißzeit (vor rund 50 Mio. Jahren) im Paläogen durch eine massive

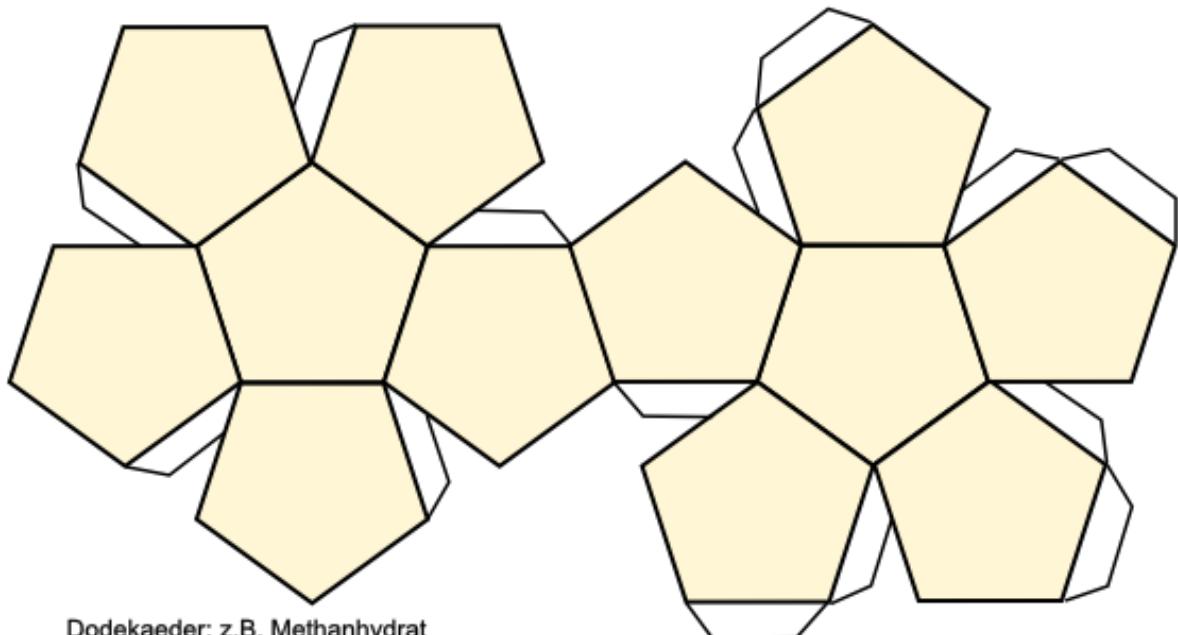
ve Methan-Freisetzung verursacht, Temperaturen lagen fast 15 grd. über dem heutigen Mittelwert

neue Fördermethode versucht das Methan durch CO₂ zu ersetzen ("SUGAR"-Projekt)

dadurch würde praktisch kein Volumen entnommen werden

Verfahren würde gewünschte Methan-Förderung mit sinnvoller CO₂-Entsorgung kombinieren

Cohlendioxidhydrat ist zudem noch stabiler als Methanhydrat



Aufgaben:

1. Berechne den Massen-Anteil von Methan in Methanhydrat!
2. Lassen Sie sich diese Seite auf festerem Papier oder Kopier-Folie kopieren / ausdrucken! Bauen Sie das Modell eines Wasser-Käfigs nach!
3. Begründen Sie, warum die derzeitige globale Klima-Erwärmung eine große Gefahr bezüglich der Methanhydrat-Vorkommen darstellt! Forscher sprechen dabei von einem selbstverstärkenden Effekt, erklären Sie das!

für die gehobene Anpruchsebene:

4. Bauen Sie in den Körper vor dem endgültigen Zusammenkleben noch eine Kugel als Modell für das Methan ein! (Besonders gut sind als Basis-Struktur dafür Dodekaeder geeignet, die aus durchsichtigem Material aufgebaut wurden!)
5. Zeichnen Sie zuerst die Sauerstoff-Atome an die richtigen Ecken (vorher informieren!!!) z.B. als rote Flecken! Ergänzen dann die Wasserstoff-Atome und die zugehörigen Bindungen!

2.1.1.3.2. Propan, Butan



beliebte Gase für dezentralisierte Brennstellen (Camping, entlegene Häuser ohne Stadtgas-Anschluß, Handwerk (Dachdecker, ...), ...)

Gase lassen sich schon bei geringen Drücken leicht verflüssigen (→ Flüssiggas)
schwerer als Luft, deshalb nicht in unterkellerten Räumen / Gebäuden; bilden mit Luft explosive Gemische

2.1.1.3.3. Pentan, Hexan



sehr leicht flüchtig, niedrige Siedepunkte, lassen sich gut verdampfen oder zerstäuben
bilden sehr leicht entzündliche Brennstoff-Luft-Gemische

gutes Lösungsmittel für unpolare Stoffe

2.1.1.3.4. Heptan, Octan, Nonan, Decan



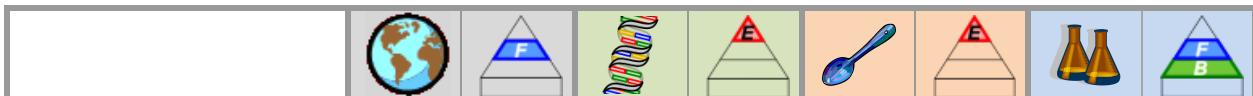
gut als Treibstoff für Flugzeuge (Leicht-Benzin, Kerosin, leichtes Petroleum) geeignet
typische Kerosin-Bestandteile; Kerosin beinhaltet daneben auch cyclische Alkane und aromatische Kohlenwasserstoffe, insgesamt sind 8 bis 13 Kohlenstoff-Atome in den Molekülen typisch

2.1.1.3.5. Alkane mit 11 bis 17 Kohlenstoff-Atomen



typische Benzin-Bestandteile, für Benzin und Diesel sind 9 bis 22 Kohlenstoff-Atome in den Molekülen typisch

2.1.1.3.6. Alkane mit mehr als 17 Kohlenstoff-Atomen - Paraffine



Paraffin ist ein (recht variables) Gemisch aus verschiedenen verschiedenen Alkansäuren mit zumeist 18 bis 32 Kohlenstoff-Atome. allgemein fest, Wachs-artige Eigenschaften, auch in dünnen Schichten Wasser-abweisend und Luft-dicht, leicht zu entfernen und ungiftig → Schutzschicht um Lebensmittel (z.B. Käse, ...) brennbar und einfach zu handeln (Kerze, Teelicht, ...)

bei Kerzen wird häufig mehr auf Stearin als auf Paraffin gesetzt, Stearin ist ein Gemisch aus Triglyceriden (Fette od. Fett-ähnliche Stoffe), brennt etwas stabiler und weniger rüßend als Paraffin

Vaseline ist ebenfalls ein Gemisch aus Alkanen und anderen ähnlichen Stoffen mit einem Schmelzbereich von 38 – 58 °C. Basis für Kosmetika und Salben

Aufgaben:

1. Erstellen Sie einen gestalteten Steckbrief für ein Alkan mit mindestens 6 C-Atomen! (Minimal-Forderungen: Überschrift; rechts-oben Struktur-Formel oder Molekül-Modell; Vorkommen / Herkunft; Bau / Struktur; physikalische Eigenschaften; chemische Eigenschaften / Reaktionen; Verwendung / Bedeutung)
2. Erklären Sie, warum sich längerkettige Alkane besser als Schmierstoffe eignen als kurzkettige!

2.2. ungesättigte Kohlenwasserstoffe



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Was bedeutet "ungesättigt" im Zusammenhang mit Kohlenwasserstoffen?

Kann man ungesättigte KWS wieder sättigen?

Gibt es mehrere Arten von ungesättigten KWS?

Was sind Doppel- und Dreifach-Bindungen? Geht das überhaupt?

Welche Struktur-Änderungen ergeben sich durch die neuen Bindungen?

Was haben unsere allgegenwärtigen Plastik-Tüten mit den Alkenen zu tun?

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten mindestens eine Mehrfachbindung zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen. Wir kennen die Doppel- und die Dreifach-Bindung. Die Kohlenwasserstoffe, die eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten heißen Alkene (\rightarrow [2.2.1. Alkene](#)), die mit einer oder mehreren Dreifachbindungen Alkine (\rightarrow [2.2.2. Alkine](#)).

Bei cyclischen Kohlenwasserstoffen kann dann noch eine besondere Situation auftreten. Bei manchen Ringen treten die Doppelbindungen scheinbar alternierend – also abwechselnd mit Einfachbindungen auf. Diese Konstellation bewirkt diverse besondere Eigenschaften. Besonders intensiv sind die Eigenschaften-Sprünge dann zu beobachten, wenn bestimmte Zahlen (3, 5, 7, ...) an solchen Doppelbindungen auftreten. Die Stoffe mit so einer Konstellation stellen eine ganz besondere Stoffgruppe dar – die Aromaten (\rightarrow [2.2.3. Aromaten](#)).

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe begegnen uns in der biologischen Welt sehr häufig. So sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Derivate z.B. in vielen Fetten, Vitaminen, Duft-, Farb- und Aroma-Stoffen enthalten. Besonders Pflanzen produzieren diese Verbindungen zu Genüge. In vielen Fällen sind Verbindungen mit ungesättigten Bindungen (meist aus pflanzlichen Quellen) für uns lebensnotwendig (essentiell).

Definition(en): ungesättigte Kohlenwasserstoffe

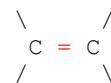
Cohlenwasserstoffe, die zwischen den Kohlenstoff-Atomen neben den Einfach-Bindungen auch mindestens über eine Doppel- oder Dreifach-Bindung verfügen, nennt man ungesättigt.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind organische Stoffe, die sich durch Hydrierung zu gesättigten Kohlenwasserstoffen umwandeln lassen.

2.2.1. Alkene



Charakteristisches Merkmal der Alkene ist die Doppelbindung (Zweifachbindung) zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen. In Alkenen kommt mindestens eine dieser Doppel-Bindungen im Molekül vor. Der Klassen-Suffix ist –en.



Früher wurden die Alkene auch als Olefine bezeichnet. Auch heute findet man diese Benennung noch im Bereich der technischen Chemie.

Doppelbindungen finden wir in biologisch bedeutsamen Molekülen sehr häufig.

Definition(en): Alkene

Alkene sind Kohlenwasserstoffe, die zwischen den Kohlenstoff-Atomen außer den üblichen Einfach-Bindungen über (mindestens) eine Doppel-Bindung verfügen.

Alkene sind Kohlenwasserstoffe, die sich durch einmalige Hydrierung sättigen lassen.

2.2.1.1. Bau, Struktur und Benennung der Alkene

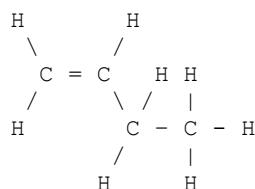


Auch die Alkene bilden eine homologe Reihe. Aus praktischen Gründen erwähnen wir hier nur die ersten vier Glieder. Die restlichen können Sie sich jederzeit mit ihren Kenntnissen ableiten. Außerdem ist die Bedeutung der reinen Alkene in Biologie und Ernährungslehre begrenzt. Wir wollen Sie hier nur etwas genauer besprechen, um die Doppelbindung kennenzulernen. Sie ist recht bedeutsam.

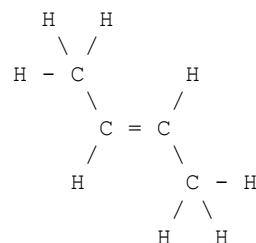
Anzahl C-Atome	Name	Summenformel	Strukturformel	Verwendung
1				
2	Ethen (Äthylen)	C ₂ H ₄	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ \backslash & / \\ \text{C} = \text{C} \\ / & \backslash \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	Rohstoff für Polyethen (PE, Polyäthylen) → z.B. Plastiktüten
3	Propen (Propylen)	C ₃ H ₆	$\begin{array}{ccccc} \text{H} & & \text{H} & & \\ \backslash & & / & & \\ \text{C} = \text{C} & & & \text{H} & \\ / & & \backslash & / & \\ \text{H} & & \text{C} & & \\ & & / & \backslash & \\ & & \text{H} & \text{H} & \end{array}$	Rohstoff für Polypropen (PP, Polypropylen)
4	Buten	C ₄ H ₈	$\begin{array}{ccccc} \text{H} & & \text{H} & & \\ \backslash & & / & & \\ \text{C} = \text{C} & & \text{H} & \text{H} & \\ / & & \backslash & / & \\ \text{H} & & \text{C} & - & \text{C} - \text{H} \\ & & / & & \\ & & \text{H} & \text{H} & \end{array}$	
5	Penten	C ₅ H ₁₀	$\begin{array}{ccccc} \text{H} & & \text{H} & & \\ \backslash & & / & & \\ \text{C} = \text{C} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ / & & \backslash & / & & \\ \text{H} & & \text{C} & - & \text{C} & - \text{C} - \text{H} \\ & & / & & & \\ & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$	
...				

Bei längeren Ketten sind unterschiedliche Positionen für die Doppelbindung möglich. In den Namen wird die Position als arabische Ziffer vor dem **en** (für die Doppelbindung) im Namen angegeben. Bei Ethen und Propen ist dies nicht notwendig, da es jeweils nur ein Isomer gibt. Bei Buten wären die nachfolgenden (kettenförmigen) Möglichkeiten denkbar:

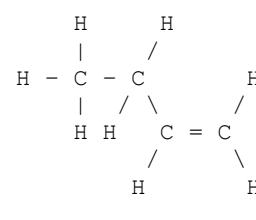
?



?



?



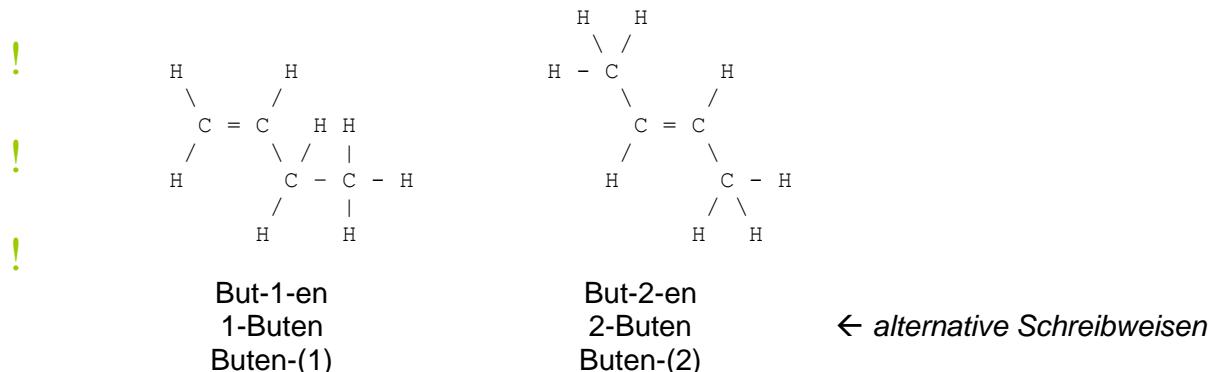
But-1-en

But-2-en

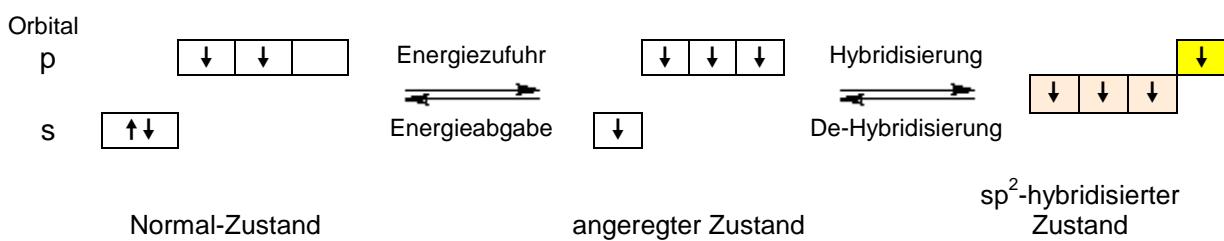
But-3-en

Beim genauen Hinsehen stellen wir fest, dass die Struktur von But-3-en eigentlich der von But-1-en entspricht. Somit kann eine von ihnen gestrichen werden. Nun tritt wieder die Regel

der kleinstmöglichen Zahlen in Kraft, so dass wir nur But-1-en und natürlich noch But-2-en über behalten.

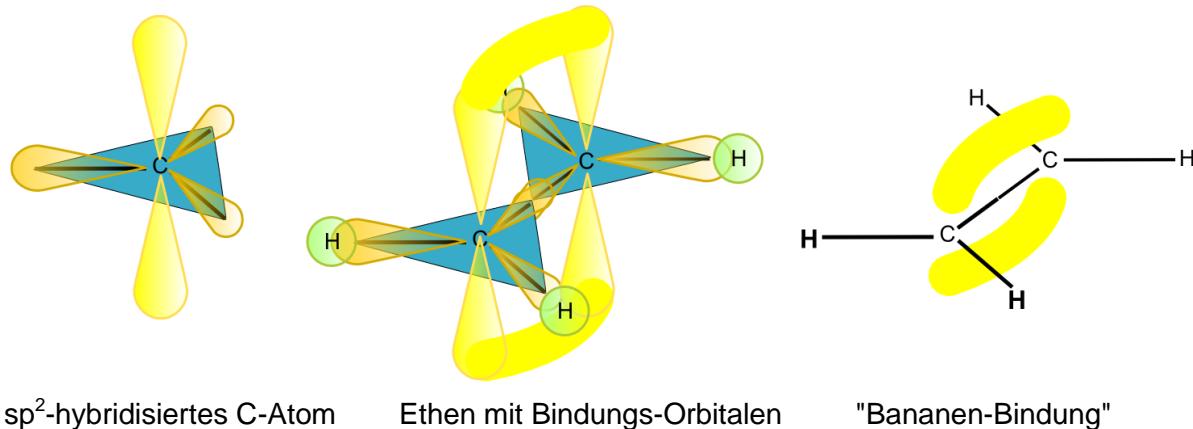


In Kohlenstoff-Doppelbindungen befinden sich die C-Atome im sp^2 -hybridisierten Zustand.



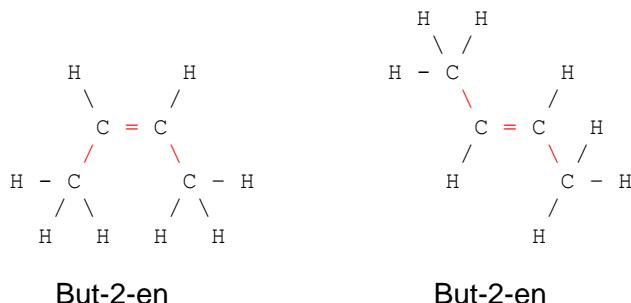
Ein p-Orbital (gelblich) wurde nicht mit in die Hybridisierung einbezogen. Die drei hybridisierten Orbitale (ocker-gelblich) bilden eine planare (ebene) Struktur. Der Bindungswinkel beträgt 120° . Die freien p-Orbitale bilden zwei Elektronen-Wolken, die eine Drehung um die C-C-Bindung nun unmöglich machen. Die Elektronen-Wolken stellen sozusagen die zweite Bindung in der Doppel-Bindung (π -Bindung, π = griech.: ρ (pi)) dar. Die Bananen-artige Form und die meist gelbliche Farbgebung haben dieser Bindung den Spitz-Namen "Bananen-Bindung" eingebracht.

Die sp^2 -C-C-Bindung wird zur Unterscheidung σ -Bindung (σ = griech.: s (sigma)) genannt.

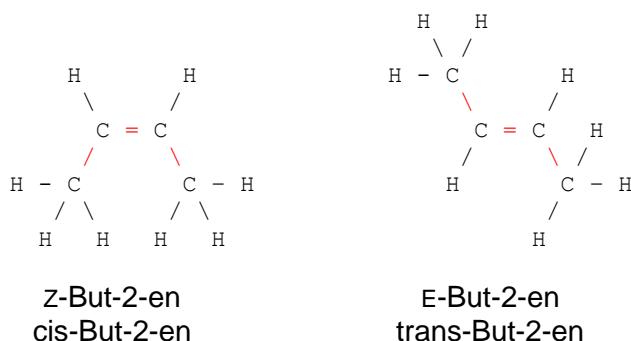




Der Wegfall der Drehbarkeit in einer Doppelbindung führt zu neuen Isomeren. Betrachten wir den einfachsten Fall n-But-2-en:



Die Methyl-Reste links und rechts von der Doppel-Bindung können ihre Richtungen (oben bzw. unten) nicht mehr tauschen. Im linken Fall stehen die Reste zur gleichen Seite - zusammen. Deshalb nennt man solch ein Isomer die *cis*-Form (Z-Form, Z .. zusammen). Das Gegenstück (rechte Abb.) ist die *trans*-Form (E-Form, E .. entgegen).



Als Eselsbrücke kann man sich vielleicht merken, dass bei der *cis*-Form im gewissen Sinne der Buchstabe C an der Doppelbindung entsteht. Die *trans*-Form kann man sich aus dem Begriff Transit für Durchgang, Durchführung usw. ableiten. Man kann die Doppelbindung sozusagen ohne Richtungsänderung passieren.

Sind mehrere Substituenten an den Doppel-Bindungen zu beachten, dann gelten die Regel der CAHL-INGOLD-PRELOG-Konvention (CIP-Konvention, R-S-System, R-S-Isomerie)! Die Substituenten bekommen dabei Prioritäten, die sich nach Größe und Oxidationsgrad unterscheiden, und werden dann entsprechend geordnet.

Mehrere Doppelbindungen werden durch Angabe der griechischen Zahlwörter (di, tri, tetra, ...) vor dem en im Namen angezeigt. Somit ergibt sich dann z.B. -dien, -trien. Beachten Sie, dass i und e getrennt gesprochen werden. Manchmal wird dies auch durch zwei i-Punkte gekennzeichnet.

Für die Namengebung ist natürlich auch eine homologe Reihe der Alkylene konstruierbar.

Nach der Stellung der Doppelbindungen zueinander unterscheidet man isolierte, konjugierte und kumulierte Systeme. Eine einzelne Doppelbindung wird als isoliert angesehen (oberste / erste Abb.). Bei kumulierten Doppelbindungen sind zwei Doppelbindungen direkt benachbart (zweite Abb.).



Abb. 1

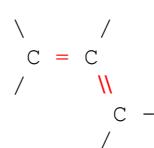


Abb. 2

Bei konjuguierten Systemen liegt zwischen zwei Doppelbindungen genau eine Einfachbindung (dritte Abb.).

Sind mehrere Einfachbindungen dazwischen, dann sieht man die Doppelbindungen wieder als isoliert an (rechte Abb.).

Besonders konjugierte Doppelbindungen sind für den Chemiker interessant, da diese meist mit dem Licht wechselwirken. Die Hauptnutzung solcher Stoffe ist deshalb auch bei Farbstoffen usw. zu finden.

Die Benennung verzweigter Alkene erfolgt ähnlich wie bei den Alkanen. Die Stamm-Verbindung ist hier die längste Kohlenstoff-Kette, die eine Doppel-Bindung enthält.

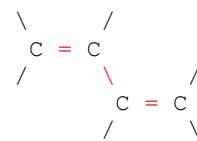


Abb. 3

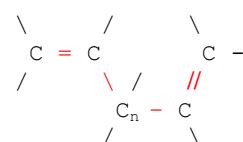
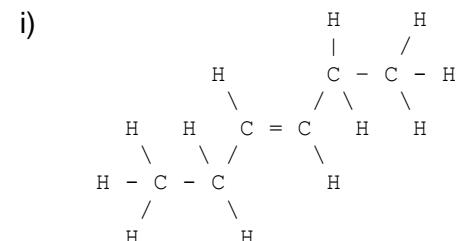
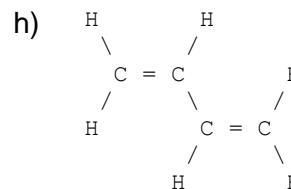
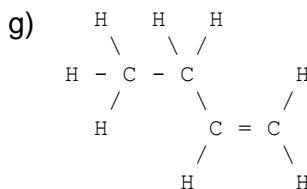
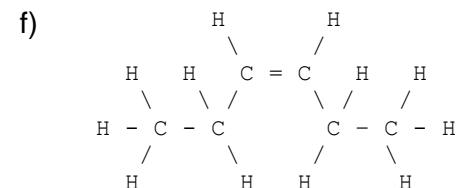
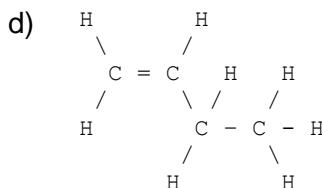
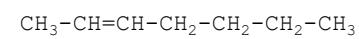
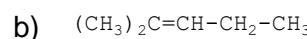
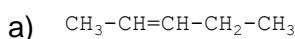


Abb. 4

Aufgaben:

1. Bilden Sie die Namen zu den folgenden Struktur-Formeln!



2. Stellen Sie den folgenden Namen die passenden Struktur-Formeln auf!

a) Non-3-en

b) Non-1-en

c) cis-Pent-2-en

d) trans-Hex-3-en

e) Octa-2,4-dien

f) 2,2-Dimethyldec-4-en

3. Stellen Sie die Stellung der Wasserstoff-Atome für das Propadien in der NEWMAN-Darstellung (Sägebock-Darstellung) dar (Energie-ärmster Zustand)!

4. Geben Sie die verschiedenen Struktur-Isomere von Hexen an! Benennen Sie alle! Geben Sie die Art der Isomerie an!

für die gehobene Anspruchsebene:

5. Gibt es eigentlich gleichviele Struktur-Isomere von Penten und von C_5H_{10} ? Verdeutlichen Sie Ihren Standpunkt mit passenden Struktur-Formeln!

2.2.1.3. Herstellung von Alkenen



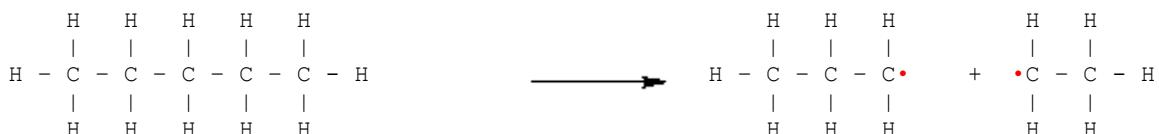
Alkene sind gewünschte Stoffe in der technischen Chemie. Im Erdöl ist deren Anteil relativ gering. Ein weiteres Problem ist die Diskrepanz zwischen den Stoff-Anteilen im Erdöl und dem wirklichen Bedarf in der chemischen Industrie.

Bestandteil	Herkunft des Rohöl's					Bedarf
	Venezuela	Nigeria	Libyen	Saudi-Arabien	Nordsee	
Gase	1	1	1	2	2	2
Benzine	10	17	22	15	21	33
Mittel-Destillate	29	45	39	26	38	47
Rückstände	60	37	38	57	41	18

Vor allem die (höher-siedenden) längerkettigen Bestandteile der Rohöle werden garnicht gebraucht. Wir haben ja schon erwähnt, dass höhere Temperaturen zur Zerstörung der höher-siedenden Bestandteile führen. Das mancht man sich nun zunutze, um die unerwünschten längerkettigen Bestandteil in kürzer-kettige zu verwandeln.

Das Verfahren, welches hier eingesetzt wird, nennt sich Cracken. Die Übersetzung des englischen Begriff's – *spalten, zerbrechen* – sagt schon alles. Dazu werden höhere Temperaturen (450 – 900 °C) eingesetzt.

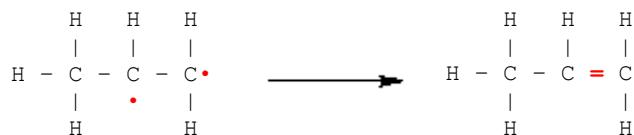
Beim Zerteilen von Alkanen würden theoretisch zwei Alkyle entstehen. Zur Verdeutlichung der Abläufe verwenden wir hier mal Pentan als Modell:



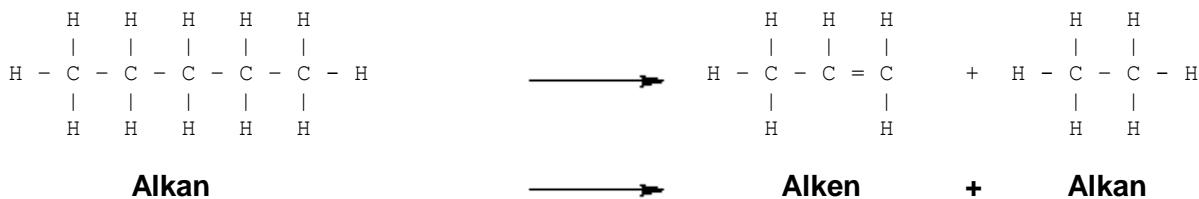
Die Alkyle sind aber für sich nicht beständig. Die freien Elektronen lassen die Molekül-Teile zu reaktiven Radikalen werden. Von denen wissen wir ja schon (\rightarrow radikalische Substitution), dass sie sehr reaktiv sind. Zwei Radikale reagieren nun miteinander. Dabei entzieht das eine Radikal dem anderen ein Wasserstoff-Atom. Dadurch wird das eine Radikal zum Alkan und das andere hat nun zwei frei Elektronen.



Diese paaren sich zu einer Doppel-Bindung.



Zusammgefasst ergibt sich diese Summen-Gleichung mit der Verallgemeinerung:



Aus einem länger-kettigen Alkan werden durch thermisches Cracken somit ein kurz-kettiges Alken und ein kurz-kettiges Alkan.

Beim sogenannten Hydro-Cracken wird als weiterer Ausgangsstoff Wasserstoff zugesetzt. In diesem Fall werden mehr Alkane gebildet.

Eine weitere Variante arbeitet mit Wasser-Dampf als Ausgangsstoff. Das Verfahren heißt dann Steamcracking. Es entsteht ein breites Stoff-Gemisch, deren Stoff-Anteile z.B. durch die verwendeten Temperaturen, Katalystoren und die Menge am zugesetzten Wasser-Dampf beeinflusst werden kann. Es entstehen u.a. auch sogenannte Sauerstoff-Derivate (→ Teil 2).

Aufgaben:

1. Stellen Sie die Tabellen-Daten in Summen-Säulen-Diagrammen dar!
2. Stellen Sie drei mögliche Reaktions-Gleichungen für das thermische Cracken von Octan auf!
3. Wieviel Möglichkeiten für das thermische Cracken von Heptan gibt es? Begründen Sie Ihre Meinung mit einer Liste möglicher Reaktionsprodukt-Kombinationen!
4. Stellen Sie die Reaktion-Gleichungen für den schrittweisen Ablauf beim Hydro-Cracken auf!
für die gehobene Anspruchsebene:
5. Wie könnten die Reaktions-Schritte für das Steamcracking aussehen?

Versuch: Cracken von Paraffinöl / Decan

Durchführung:

- feuerfestes Reagenzglas halb mit einem Gemisch aus Glaswolle und Perl-Katalysator füllen, etwas Paraffinöl oder Decan dazugeben
- Ableitung in ein Reagenzglas mit Ableitung (gekühlt in Eis-Wasser)
- Ableitung an Verbrennungs-Düse (Rückschlag-gesichert!) und / oder Kolbenprober
- feuerfestes Reagenzglas im gefüllten Bereich gleichmäßig erhitzen



Vorsicht!!!

2.2.1.3. Eigenschaften der Alkene



In der homologen Reihe verändern sich die physikalischen Eigenschaften (z.B. Aggregatzustand) ähnlich schrittweise, wie bei den Alkanen.

Die verschiedenen Isomere und deren Derivate haben z.T. auch sehr unterschiedliche Eigenschaften. Diese aber im Detail auseinanderzupflücken ist für unsere Zwecke nicht sehr zweckmäßig. Bei Bedarf gehen wir auf Details und Spezialitäten an geeigneter Stelle ein.

Anzahl C-A.	Name	Summenformel	Fp [°C]	Kp [°C]	Aggregatzustand	Geruch
2	Ethen	C ₂ H ₄			gasförmig	geruchlos
3	Propen	C ₃ H ₆			gasförmig	geruchlos
4	But-1-en	C ₄ H ₈	-185	-6	gasförmig	geruchlos
4	2- Methylprop-1-en	C ₄ H ₈	-139	+4	gasförmig	geruchlos
4	cis-But-2-en, Z-But-2-en	C ₄ H ₈	-105	+1	gasförmig	geruchlos
4	trans-But-2-en, E-But-2-en	C ₄ H ₈	-140	-7	gasförmig	geruchlos
5	Penten	C ₅ H ₁₀				
6	Hexen	C ₆ H ₁₂				
7	Hepten	C ₇ H ₁₄				
8	Octen	C ₈ H ₁₆				
9	Nonen	C ₉ H ₁₈				
10	Decen	C ₁₀ H ₂₀				
11	Undecen	C ₁₁ H ₂₂				
12	Dodecen	C ₁₂ H ₂₄				
13	Trideken	C ₁₃ H ₂₆				
14	Tetradecen	C ₁₄ H ₂₈				
15	Pentadecen	C ₁₅ H ₃₀				
16	Hexadecen	C ₁₆ H ₃₄				
17	Heptadeken	C ₁₇ H ₃₄				
18	Octadecen	C ₁₈ H ₃₆				
20	Eicosen	C ₂₀ H ₄₀				
60	Hexaconten	C ₆₀ H ₁₂₀				

+) im Vakuum bei 20 mbar; → bei Normaldruck vorher zersetztlich

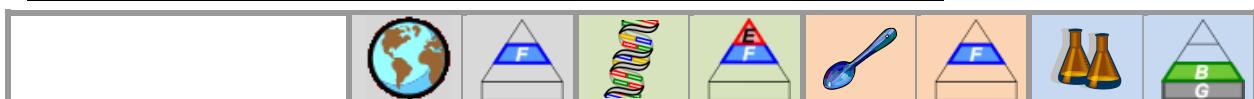
Die Schmelz-Temperaturen von trans-Alkenen liegen über denen der cis-Verbindungen. Dieses liegt daran, dass die trans-Alkene i.A. eine höhere Molekül-Symmetrie besitzen. Dadurch lassen sie sich besser in Gitter-Strukturen einbauen. Zwischen den Molekülen bestehen damit auch größere VAN-DER-WAALS-Kräfte.

Die cis-Alkene sind zumeist Dipole. Bei unsymmetrischer Molekül-Form sind auch die Ladungs-Schwerpunkte ungleichmäßig verteilt. Die polaren Anziehungs-Kräfte bewirken höhere Siede-Temperaturen als bei vergleichbaren trans-Alkenen.

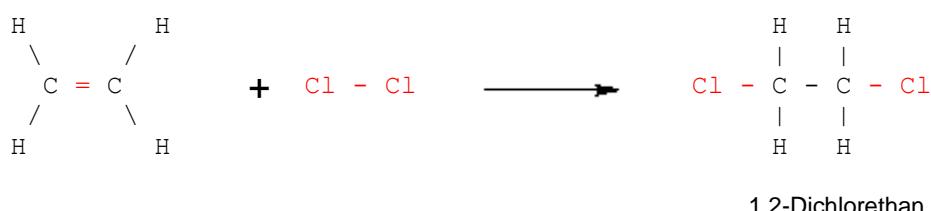
Aufgabe:

- Welche Aggregatzustände ergeben sich für die Buten-Isomere, wenn die Normbedingungen mit 1013 hPa und 0 °C festgelegt werden, was in einigen Tabellen-Büchern üblich ist!

2.2.1.2.1. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkene

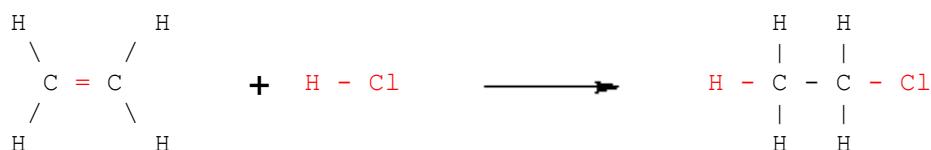


Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen kommt es normalerweise nicht zu Substitution, wenn man Halogene mit ihnen reagieren lässt. Vielmehr wird die Doppelbindung aufgebrochen und die Halogen-Atome lagern sich an.



Das Chlor wird praktisch zum Ethen hinzugefügt. Man spricht dabei von einer **Additions-Reaktion**. Die Doppel-Bindung wird aufgebrochen und die zwei freiwerdenen Elektronen für die neuen Bindungen zu den addierten Atomen genutzt.

Bei Alkenen funktioniert auch die Reaktion mit Halogenwasserstoffen.



Das Produkt heißt Monochlorethan und ist ein typisches Halogen-Derivat (→ Halogen-Derivate) der Alkane. Bei Derivaten handelt es sich um sogenannte Abkömmlinge. Hier sind die Abkömmlinge einer Stoffgruppe gemeint. Die ehemals ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten nach der Addition nur noch gesättigte Bindungen.

Aufgaben:

- Stellen Sie die Gleichungen für die folgenden Additions-Reaktionen auf!
- Welche Stoffmenge, Masse und welches Volumen von Chlor werden für die Addition an 2 mol Ethen gebraucht?
- Ethen, Buten und Hexen werden jeweils mit Bromwasserstoff zur Reaktion gebracht. Stellen Sie die Reaktions-Gleichungen auf! Bestimmen Sie den Reaktions-Typ!
- Welche Stoffe entstehen bei der Addition von Wasserstoff an Ethen, Buten und Hexen? Verallgemeinern Sie!

!!! Achtung: Das folgende Experiment darf je nach (Bundes-)Land u.U. nicht in der Schule durchgeführt werden!

Versuch: Reaktion von Hepten mit Brom

Durchführung:

- ein ERLENMEYER-Kolben (100 ml) wird mit 20 ml Wasser befüllt und dahinein 4 Tropfen Brom gegeben (alternativ: wenig Bromwasser)
- Luft über Bromwasser durch Propen ersetzen und Kolben verschließen
- kräftig schütteln

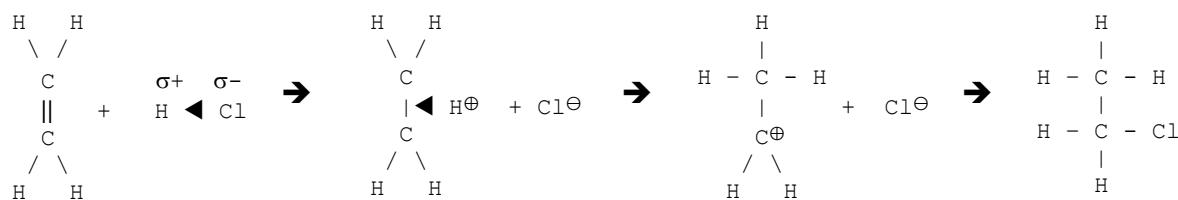


Mechanismus der elektrophilen Addition



Am Einfachsten ist die Addition von polaren Stoffen, wie z.B. Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff zu erklären. Prinzipiell läuft die Addition von unpolaren, aber polarisierbaren Stoffen – wie z.B. Brom – ganz ähnlich.

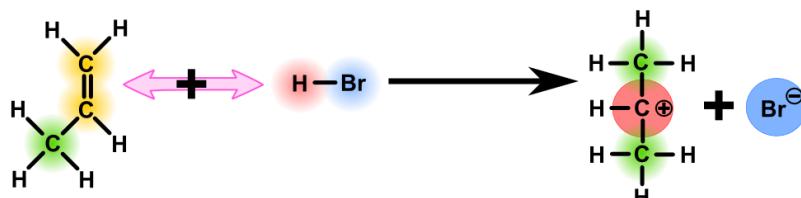
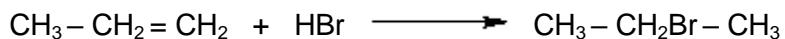
Die Doppelbindung ist recht Elektronen-reich. Damit haben wir dort eine Konzentration negativer Ladungsträger. Diese ziehen nun wiederum positive Ladungen (od. Partial-Ladungen) an bzw. polarisieren geeignete Bindungen. Im unten stehenden Beispiel wird die polarisierte Atombindung im Chlorwasserstoff noch weiter polarisiert. Die Doppelbindung wird zum positiv geladenen Wasserstoff gezogen, aufgelöst und geht schließlich eine neue Bindung ein.



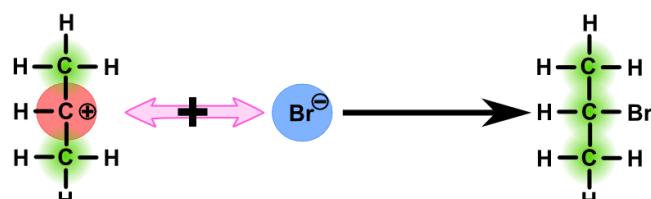
Am anderen C-Atom der ehemaligen Doppelbindung entsteht eine positive Ladung (Carbenium-Kation). Das bei der Spaltung des Chlorwasserstoffs übrig gebliebene Chlorid-Ion bindet dort.

Insgesamt haben wir es mit einer **Additions-Reaktion** zu tun. Ein positiv geladenes Teilchen, welches Elektronen-liebend (elektrophil) ist, greift die Doppelbindung zuerst an. Deshalb sprechen wir von einer **elektrophilen Addition** (Abk.: **A_E**).

Betrachten wir eine abgewandelte Variante dieser Reaktion. Es sollen Propen und Bromwasserstoff miteinander reagieren.

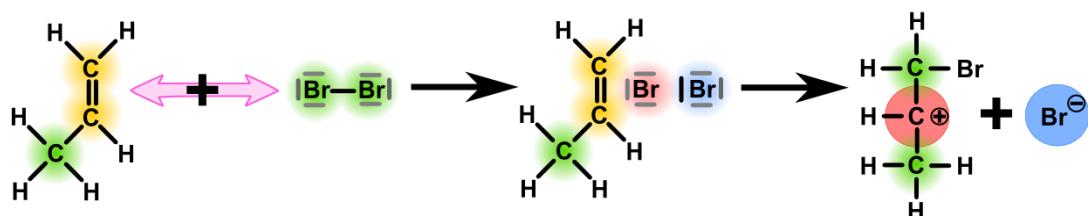


Der teilweise positiv geladene Wasserstoff aus dem Bromwasserstoff-Molekül interagiert mit der Elektronen-reichen Doppel-Bindung des Propens. Die polarisierte Bindung des Bromwasserstoffs wird unsymmetrisch aufgelöst. Die Doppel-Bindung übernimmt das Proton. In jedem Fall bildet sich ein – im inneren liegendes – Carbenium-Ion. Dieses reagiert dann mit dem – vom Bromwasserstoff – übrig gebliebenen Bromid-Ion unter Bildung einer Atom-Bindung (siehe Abb. unten).

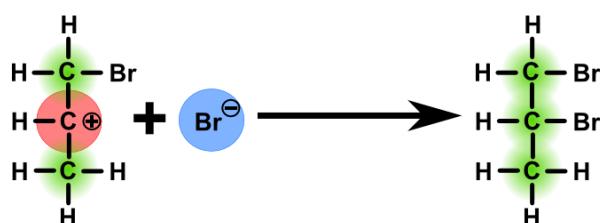


Bei Additionen bilden sich eher Verbindungen mit innen liegenden Substituenten. Wir sprechen auch hier von Substituenten, da scheinbar aus einem gesättigten Molekül einzelne Wasserstoff-Atome durch andere Atome ausgetauscht wurden.

Durch die innere Lage wird das tempräre Carbenium-Ion während der Reaktion stabilisiert. Die nachfolgende Anlagerung des Halogen-Ions ist dann nur noch eine reine Formsache. Betrachten wir nun die Reaktion von einem Alken mit einem reinen Halogen.



Das Brom-Molekül wird bei Annäherung an die Doppel-Bindung polarisiert. Es kommt letztendlich zur heterolytischen (unsymmetrischen) Spaltung des Brom-Moleküls. Diese Spaltung wird durch Verwendung von polaren Lösungsmitteln (bei Brom z.B. Wasser) noch gefördert. Das Bromonium-Ion (Br^+) lagert sich an der Doppel-Bindung an und lässt ein temporäres Carbenium-Ion entstehen.

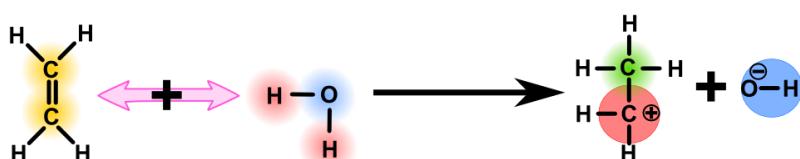
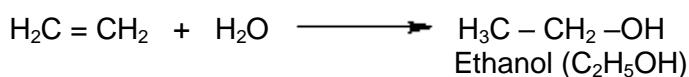


Das Carbenium-Ion reagiert dann umgehend mit dem zurückgebliebenen Bromid-Ion (Br^-).

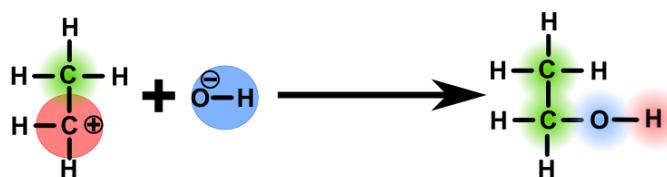
Die Addition von Brom wird auch als Nachweis für Doppelbindungen benutzt. Dabei nutzt man die Entfärbung einer Brom-Lösung (z.B. Brom-Wasser, $\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) aus. Das Bromwasser hat die typische rotbraune Brom-Farbe – die Additionsprodukte (Brom-Alkane) sind dagegen farblos. Diese Reaktion lässt sich sogar für semiquantitative Untersuchungen gebrauchen, indem man z.B. die verbrauchten (entfärbten) Brom-Wasser-Tropfen zählt.

Für genauere quantitative Untersuchungen des Doppelbindungsgehaltes eignet sich die BAYERsche Probe (→ [Nachweis von Mehrfachbindungen mittels BAEYERscher Probe / BAEYERschem Test](#)). Leider ist diese nicht nur für Mehrfachbindungen spezifisch.

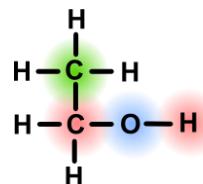
Ethen lässt sich durch elektrophile Addition von Wasser in Ethanol (Alkohol) umwandeln. Als Katalysator werden Säuren verwendet, um ein Proton als elektrophile Agenz zu haben.



Die partiell positiv geladenen Wasserstoff-Atome des Wasser-Moleküls können sehr gut mit der Doppel-Bindung interagieren. Das Wasser-Molekül wird in ein Wasserstoff-Ion (Proton) und ein Hydroxid-Ion gespalten. Hier helfen Säuren besonders gut als Katalysator. Das Proton wird in das Ethen-Molekül eingebaut und es entsteht ein Carbenium-Ion.



Das Hydroxid-Ion kann nun im zweiten Schritt am Carbenium-Ion anlagern. Die quasi substituierte OH-Gruppe wird in der organischen Chemie Hydroxyl- oder Hydroxi-Gruppe genannt. Praktisch ist auch die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff polarisiert (s.a. rechte Abb.). Da diese Bindung aber gewissermaßen geschützt im Inneren des Moleküls liegt und meist erst nach der Abspaltung des Wasserstoffs aus der Hydroxyl-Gruppe an Reaktionen teilnimmt, wird diese Bindung vorerst als unpolarisiert betrachtet (s.a. obere Abb.).



Dieser sogenannte **technische Alkohol** darf nicht für Trinkzwecke verwendet werden. Vor dem in den Handelbringen muss dieser Alkohol vergällt (Veränderung des Geschmacks) werden. Dazu wird z.B. Benzin oder Campher genutzt. Beide Zusätze lassen sich nicht durch Destillation aus dem vergällten Produkt entfernen. Z.B. als Brennspiritus ist er dann noch gut für Lösungs- und Brenzzwecke nutzbar. Trinken lässt er sich aber nicht mehr. Das Vergällen hat vor allem steuerrechtliche Gründe. Trinkalkohol (aus natürlichen Quellen) wird sehr hoch besteuert.

Definition(en): Addition

Additionen sind chemische Reaktionen, bei denen Atome oder Atom-Gruppen angelagert werden (, ohne dass dafür andere Atome oder Atom-Gruppen abgespalten werden).
Additionen finden vornehmlich an Mehrfachbindungen statt.
Man unterscheidet radikalische, elektrophile und nucleophile Substitutionen.

Eine Addition ist die Vereinigungs-Reaktion von mindestens zwei Molekülen. Dabei wird eine Mehrfachbindung aufgespalten.

Definition(en): Elektrophil

Ein Elektrophil ist ein Atom oder eine Atom-Gruppe, die sich durch einen Elektronen-Mangel auszeichnet und deshalb besonders Elektronen-liebend (= elektrophil; Elektronen-freudlich) ist.

Der Reaktions-Partner eines Elektrophils ist immer ein Nucleophil (Kern-liebender Partner).

Elektrophile sind vollständig oder teilweise positiv geladene Atome oder Atom-Gruppen.

Elektrophile sind positiv geladene (Ionen) oder positiv polarisierbare Atome oder Atom-Gruppen, die mit Elektronen-Lücken negativierte C-Atome angreifen.

Das angreifende Teilchen (Elektrophil) übernimmt ein Elektronen-Pärchen (vom angegriffenen / meist größeren od. unbeweglicheren Teilchen) für eine neue Bindung.

Definition(en): elektrophile Addition; A_E-Reaktion

Elektrophile Additionen (A_E) sind Additions-Reaktionen, bei denen der Elektronen-liebende Reaktions-Partner (er selbst besitzt eine verringerte Elektronen-Dichte) – auch Elektrophil genannt – an einer Elektronen-reichen Stelle des anderen Reaktions-Partners (dieser ist eher nucleophil / Kern-liebend / hat vergrößerte Elektronen-Dichte) angreift und reagiert.

Elektrophile Reaktionen sind Orts-selektiv, da sie an Orte mit hoher Elektronen-Dichte – z.B. Mehrfach-Bindungen – gebunden sind.

Aufgaben:

1. Stellen Sie die Gleichungen für den Mechanismus der elektrophilen Addition von Wasser bei Verwendung einer Säure (also Hydronium-Ionen) als Katalysator jeweils an Ethen und Propen auf!
2. Informieren Sie sich darüber, warum man Benzin oder Campher als Vergällungs-Mittel benutzt! Gibt es eine Chance aus billigem technischen (und vergällten) Alkohol den guten Trink-Alkohol zu machen (und damit viele Steuern zu sparen)?
3. Geben Sie allgemeine Regel für die Additionen an Alkenen an!
z.B.: Alken + Halogen → Halogenalkan

In der technischen Chemie spielt aber eine ganz andere Reaktion eine viel größere Rolle. An speziellen Katalysatoren reagiert Ethen auch mit sich selbst. Der Reaktionsmechanismus verläuft als Kettenreaktion.

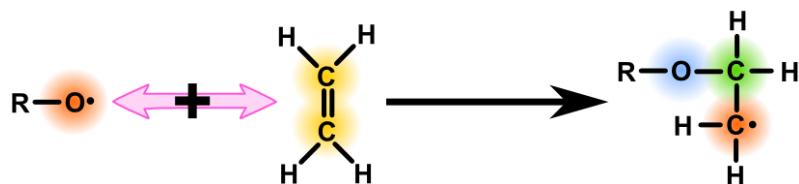
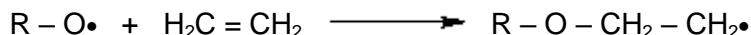
Als Startreaktion werden meist Radikalbildungen verwendet. Gut geeignet sind hierfür organische Peroxide (enthalten –O–O–).



Peroxid sind im Allgemeinen sehr reaktiv, d.h. sie zerfallen symmetrisch in zwei Radikale. Die Teilung erfolgt also symmetrisch an der Sauerstoff-Sauerstoff-Brücke. Für die Symmetrie-Betrachtung spielt es keine Rolle, ob die beiden Reste (R) gleich oder unterschiedlich sind.

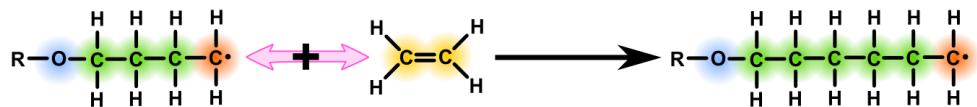
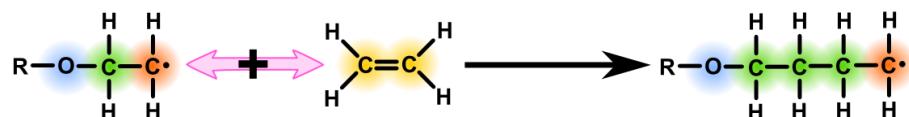
Das R steht in der organischen Chemie für Rest. Für unterschiedliche Reste werden R', R'', ... oder R₁, R₂, R₃ usw. verwendet. Die letzte Schreibung ist leicht mit der Anzahl-Kennung in chemischen Formeln zu verwechseln, so dass man lieber die erste Variante wählen sollte oder z.B. eine Kennzeichnung mit Buchstaben als Indize (R_A, R_B, R_C, ...). Reste können Alkyle oder auch andere unvollständige Kohlenwasserstoffe bzw. deren Derivate sein.

Beide Radikale können nun mit dem Haupt-Ausgangsstoff Ethen weiterreagieren:



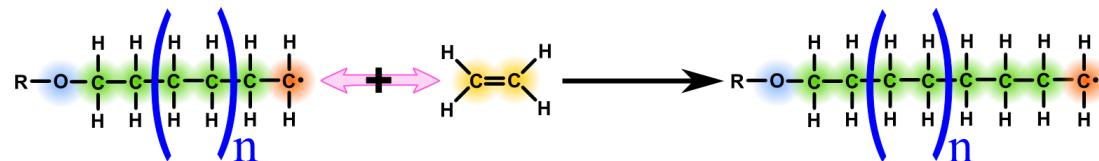
Ein Starter-Radikal reagiert mit dem ersten Molekül Ethen. Das ungepaarte Elektron interagiert mit der Elektronenreichen Doppel-Bindung und "entzieht" ihr quasi ein Elektron. Damit wird eine Bindung zwischen dem Radikal-Rest und dem Ethen aufgebaut. Von der Doppel-Bindung bleibt ein ungepaarte Elektron über, welches am anderen C-Atom ein Radikal ausbildet.

Die Doppelbindung wird aufgebrochen und ein ungepaartes Elektron bleibt am Molekülende erhalten. Dieses Radikal kann nun wieder mit Ethen reagieren, wobei sich die Kette immer weiter verlängert:

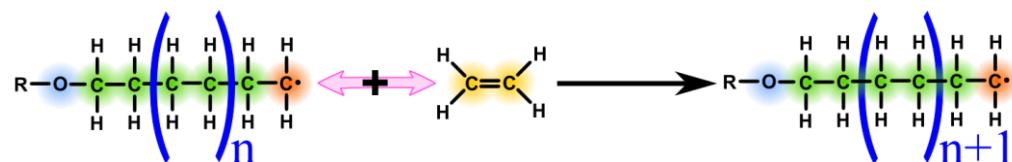


Das radikalische Reaktions-Prinzip wiederholt sich jetzt ständig. Das Radikal entzieht der Doppel-Bindung ein Elektron für eine Atom-Bindung und am zweiten Doppel-Bindungs-Atom manifestiert sich ein ungepaartes Elektron.

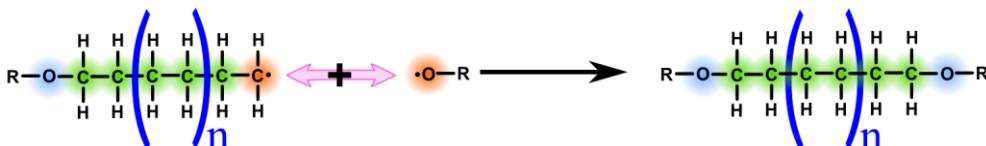
Erst wenn zwei Radikale zusammentreffen, dann kommt es zum Abbruch der Kettenreaktion. Betrachten wir hier nur ein Beispiel. Die anderen Kombinationen der Reaktionspartner sind leicht abzuleiten.



Bei jedem Reaktions-Schritt verlängert sich die Kette um eine Ethylen-Einheit (-CH₂-CH₂- bzw. -C₂H₄-). Um etwas Schreib-Arbeit zu sparen kann man auch die untere Schreibweise benutzen.

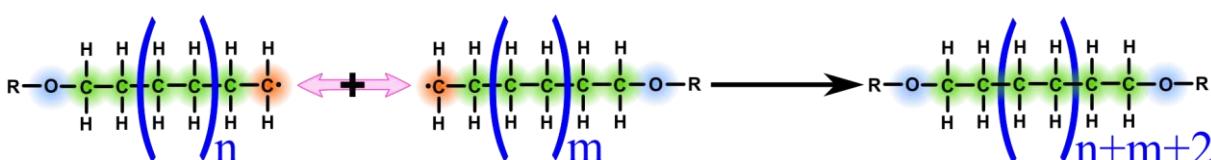
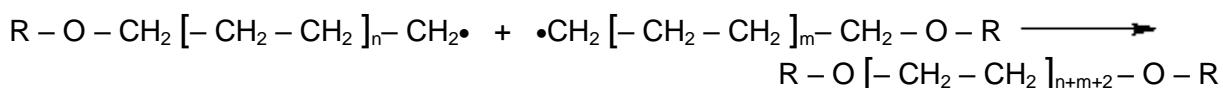


Bei der Polymerisation sind eine Vielzahl von Ketten-Abbrüchen möglich. Wir zeigen hier zwei der prinzipiellen Möglichkeiten. Zum Einen kann eine Kette mit ihrem radikalischen Ende mit einem übergebliebenen Starter-Radikal reagieren:



Die beiden ungepaarten Elektronen bilden bei Kontakt sofort eine (polarisierte) Atom-Bindung aus.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass zwei der radikalischen Ketten miteinander reagieren.



Eine wesentlich seltener Variante des Ketten-Abbruchs ist die Interaktion von zwei radikalischen Enden der gebildeten Polyethylen-Ketten. Beide Ketten vereinen sich unter Ausbildung einer C-C-Einfach-Bindung.

Die Reaktionsprodukte unterscheiden sich in der jeweiligen Kettenlänge. Durch eine geeignete Prozessführung (z.B. hoher Druck) und ausgewählte Katalysatoren kann man recht einheitliche Kettenlängen erreichen. Das Mischprodukt heißt übrigens Poly-Ethen (Poly-Ethylen, Hochdruck-Polyethylen, Poly-Äthylen). Die Start-Radikale können u.U. auch noch chemisch entfernt werden. In den meisten Fällen machen diese kleinen "Verunreinigungen" im Produkt nichts aus. Dafür sind die hergestellten Ketten einfach zu groß (zu lang). Poly-Ethen (PE, HDPE) ist das Material, welches die moderne "westliche Kaufkultur" so ausmacht – die Einkaufsstüte aus Plastik. Weiterhin wird Polyethen auch für Lebensmittelgefäß (Plastedosen) und Verpackungen aller Art verwendet. Die Verwendung von Polyethylen für Wegwerf-Artikel und Verpackungen ist ökologisch sehr bedenklich. Durch natürliche Prozesse dauert es Jahrzehnte bis Jahrhunderte, bis das Material auf Halden abgebaut wird.

Der Reaktionstyp für die oben besprochene Reaktion ist hier ebenfalls eine Addition. Da diese vielfach hintereinander abläuft, spricht man auch von Polyaddition oder weil die Doppelbindungen aufgespalten und zu Einfachbindungen gewandelt werden, auch von Polymerisation. Im Allgemeinen entstehen bei Polymerisations-Reaktionen sehr große Moleküle, die auch Makro-Moleküle genannt werden.

Ein weiteres Polymerisations-Produkt ist das Polypropylen (Polypropen). Es wird aus Propen hergestellt.

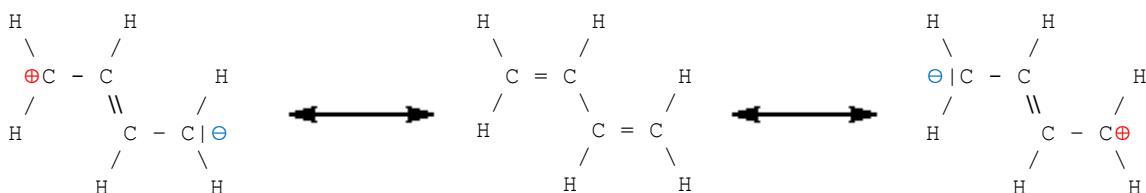
In Molekülen mit konjugierten Doppel-Bindungen – z.B. bei Buta-1,3-dien – kommt es bei der einfachen / ersten Bromierung (elektrophile Addition von Brom) zu einem interessanten Isomerie-Effekt. Zum Einen entsteht das erwartete 1,2-Dibrombut-3-en (ganz exakt: 3,4-Dibrombut-1-en):



Desweiteren entsteht ein Produkt mit verlagerter (gewanderter) Doppel-Bindung – das 1,4-Dibrom-2-en:



Beide Produkte bilden sich ungefähr zu gleichen Anteilen – sind also energetisch gleich stabil. Eine Erklärung dieses seltsamen Geschehens kann über die LEWIS-Formeln von konjugierten Doppel-Bindungen gegeben werden. Es sind mesomere Strukturen möglich, die eine "temporäre" Doppel-Bindung zwischen den beiden ursprünglichen Doppel-Bindungen stabilisiert:



Mechanismus der nucleophilen Addition



Definition(en): Nucleophil

Ein Nucleophil ist ein Atom oder eine Atom-Gruppe, die sich durch einen Elektronenüberschuss auszeichnet und deshalb besonders Kern-liebend (= nucleophil; Kernfreundlich) ist.

Der Reaktions-Partner eines Nucleophil ist immer ein Elektrophil (Elektronen-liebender Partner).

Nucleophile sind vollständig oder teilweise negativ geladene Atome oder Atom-Gruppen.

Nucleophile sind negativ geladene (Ionen) oder negativ polarisierbare Atome oder Atom-Gruppen, die mit freien Elektronen-Päärchen positiviert C-Atome angreifen.

Das angreifende Teilchen (Nucleophil) stellt ein Elektronen-Päärchen für eine neue Bindung (zum angegriffenen / meist größeren od. unbeweglicheren Teilchen) zur Verfügung

Definition(en): nucleophile Addition, A_N-Reaktion

Nucleophile Additions-Reaktionen sind die Additionen, bei denen eine Kern-liebende Substanz / Atom-Gruppe / Elektronen-reiche Gruppe (Anion, Elektronenpaar-Donatoren, LEWIS-Säuren) in eine Verbindung mit einer oder mehrerer Mehrfach-Bindungen aufgenommen wird.

Mindestens eine der Mehrfachbindungen wird dadurch vereinfacht (auch von Dreifach- zu Zweifach-Bindung).

Nucleophile Additionen sind chemische Reaktionen, bei denen Stoffen mit Mehrfach-Bindungen Elektronen-reiche Agenten (Anionen, Elektronenpaar-Donatoren, LEWIS-Säuren) unter Auflösung der Mehrfach-Bindung aufnehmen.

z.B. Anlagerung von Wasser an Alkenen im (stark) sauren Milieu

Aufgaben:

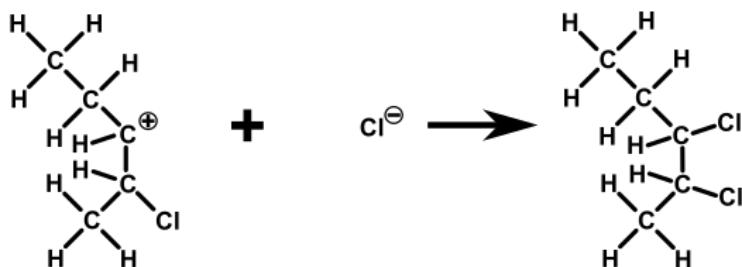
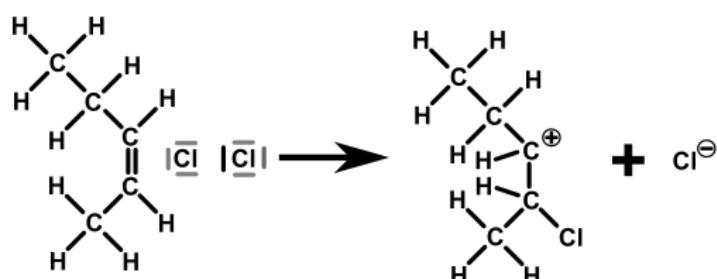
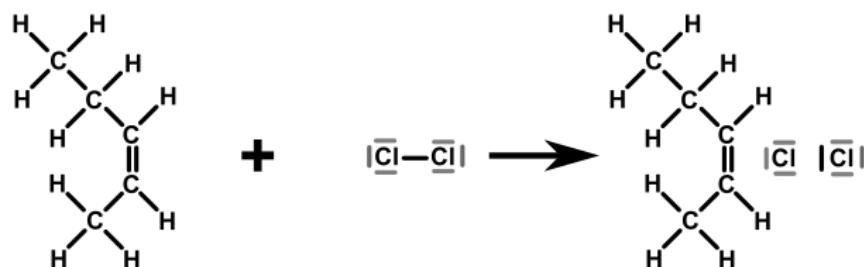
1. Stellen Sie die Reaktions-Gleichungen für die folgenden chemischen Reaktionen auf und bestimmen Sie jeweils den Reaktions-Typ!

- a) Reaktion von Pent-2-en mit Chlor
- b) Reaktion von Pent-2-en mit Bromwasserstoff
- c) Bildung von 2,3-Dichlorhexan
- d) Bildung von 4-Bromdecan

2. Berechnen Sie die notwendige Masse an Hepten, um 10 l Brom-Gas vollständig zu addieren!

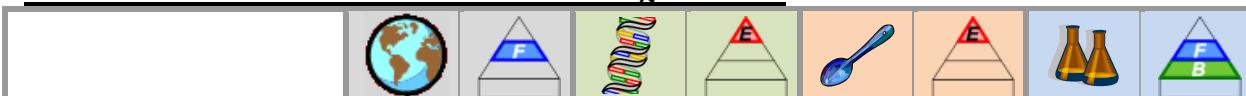
3. Welches Volumen an Chlor kann durch 12 l Ethen gebunden werden, wenn die Effektivität der Reaktion bei 94 % liegt?

4. Übernehmen Sie den folgenden Reaktions-Verlauf! Kennzeichnen Sie mit Buntstiften (ersatzweise Textmarker) die besonderen Ladungs-Verhältnisse, die zu den einzelnen Reaktions-Schritten gehören!



5. Beschreiben Sie mit eigenen Worten den schrittweisen Ablauf der Reaktion!

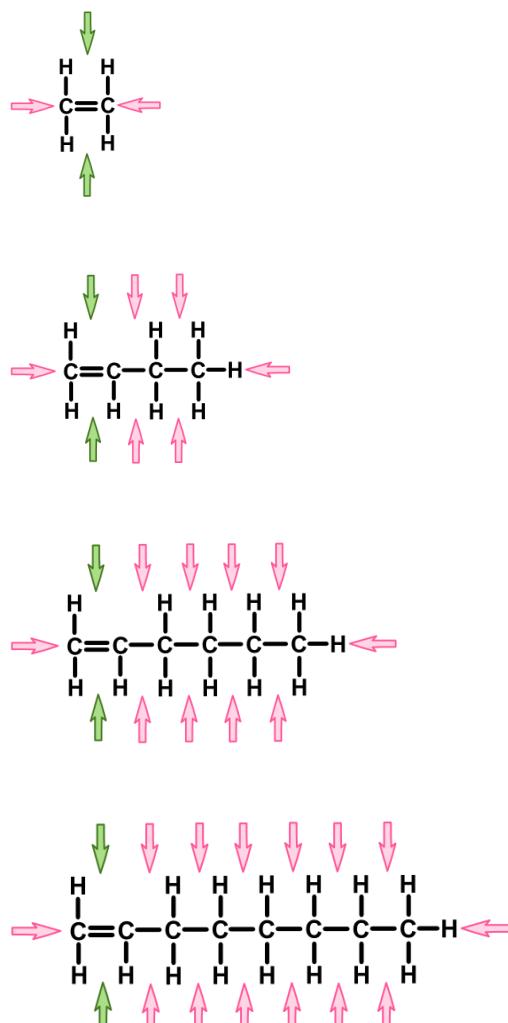
Reaktions-Verhalten innerhalb der homologen Reihe



Auch innerhalb der Alkene hat die Kohlenstoff-Atom-Anzahl einen Einfluß auf das Reaktions-Geschehen. Mit steigender Kettenlänge wird quasi die Doppel-Bindung immer seltener im Molekül. Immer weniger Zusammenstöße können zu einer Addition führen (grüne Pfeile in der nebenstehenden Abb.). Die nicht-wirksamen Zusammenstöße (pink) nehmen immer mehr zu. Unter Additions-Bedingungen kommt es hier zu keiner Reaktion.

Die Reaktions-spezifischen Zusammenstöße sind zudem schon dadurch beschränkt, dass eine sehr gerichtete Annäherung des elektrophilen Reaktions-Partners an die – immer seltener werdende – Doppel-Bindung erfolgen muß.

Unter geeigneten Bedingungen (z.B. Strahlung) sind bei kurz- und längerkettenigen Alkenen (ab C3) aber auch Substitutionen möglich. Vom statistischen (kinetischen) Standpunkt steigt die Chance für Substitutionen mit der Kettengröße stark an. Im Allgemeinen findet die Reaktion aber an dem C-Atom statt, dass der Doppelbindung direkt benachbart ist (Allyl-Stellung, Allyl-Position). Dies ist aber thermodynamisch bedingt. Hier ist das C-Atom besonders "empfindlich" für einen radikalischen Angriff.



Nachbar-Gruppen-Effekte

Induktions-Effekte (I-Effekt)

Der Name Induktions-Effekt ergibt aus der indirekten Wirkung eines Atom's oder einer Atom-Gruppe.

Das etwas entfernte Atom bzw. die Atomgruppe verändern die Ladungs-Verhältnisse an anderen Bindungen. Dadurch wird das Reaktions-Verhalten beeinflusst.

+I-Effekt (sprich: Plus-i- Effekt) durch Alkyl-Gruppen, drücken Elektronen in benachbarte Molekül-Teile

das Carbenium-Ion wird dadurch schwächer (ev. nur noch partiell geladen) und stabilisiert sich so besser; Erhöhung der Elektronen-Dichte am substituierten C-Atom (das angebundene Atom hat eine geringere Elektronegativität)

Reaktionen werden auch beschleunigt, da das Carbenium-Ion eindeutiger positioniert ist und damit mesomere Effekte (Wanderung der Ladung auch von den Doppel-Bindungs-Atomen weg) geringer ausfallen

mit steigender Alkyl-Rest-Anzahl / steigendem +I-Effekt(en) wird die elektrophile Addition umso besser möglich, tertiäre Carbenium-Ionen sind stärker als sekundäre und diese ebenfalls stärker als primäre stabilisiert

-I-Effekt

Verringerung der Elektronen-Dichte am substituierten C-Atom (das angebundene Atom hat eine größere Elektronegativität)

daraus folgt auch eine Verringerung der Reaktivität bzw. Reaktions-Geschwindigkeit

	+I-Effekt	-I-Effekt

Reaktions-Geschwin-digkeit
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{Cl} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{Cl} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{Cl} & & \text{H} \end{array}$

Mesomerer Effekt (M-Effekt)

-M-Effekt wenn der Substituent Elektronen aufnehmen kann

+M-Effekt wenn der Substituent Elektronen abgegeben kann

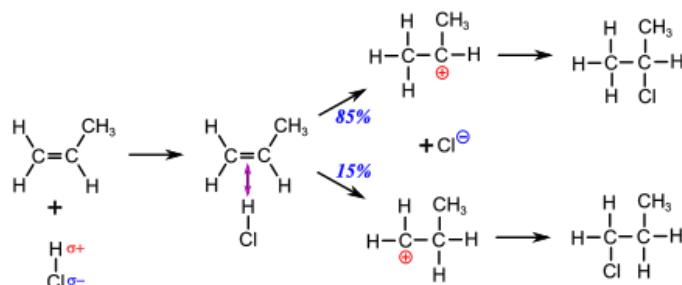
(+ ... bewirkt Erhöhung der Elektronen-Dichte am Zentrum; - ... bewirkt Senkung der Elektronen-Dichte am Zentrum)

MARKOVNIKOV-Regel

Die elektrophile Addition von unsymmetrischen Reagenzien (Stoffen) an unsymmetrischen Alkenen bildet vorrangig solche Isomere, bei denen der elektrophile Teil der Reagenz an dem dem Doppel-Bindungs-Cohlenstoff-Atom bindet, welches den längeren Alkyl-Rest / den Rest mit mehr Wasserstoff-Atomen enthält.

Alkyl-Reste oder andere Gruppen mit einem +I-Effekt stabilisieren die positive Ladung des Carbenium-Ions.

Sind die +I-Effekte der Substituenten an beiden Seiten der Doppel-Bindung ausreichend unterschiedlich, dann kommt es zur Bildung nur eines Produktes. Je ähnlicher die +I-Effekte sind, umso gleichmäßiger ist das Isomeren-Gemisch.

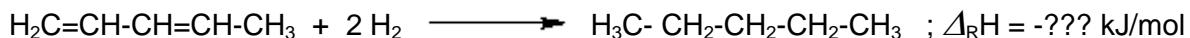


besonders einfach auch die Addition bei konjuguierten Doppel-Bindungen

im Vergleich der Hydrierung von 1,3-Butadien und 1,4-Pentadien liegt die Hydrierwärme im konjugierten Fall (Butadien) um 8 kJ/mol niedriger als im quasi isolierten Fall (Pentadien)



beim Vergleich der Hydrierung von 1,3-Pentadien und 1,4-Pentadien:



??? Reaktionsgeschwindigkeit bei längeren Ketten

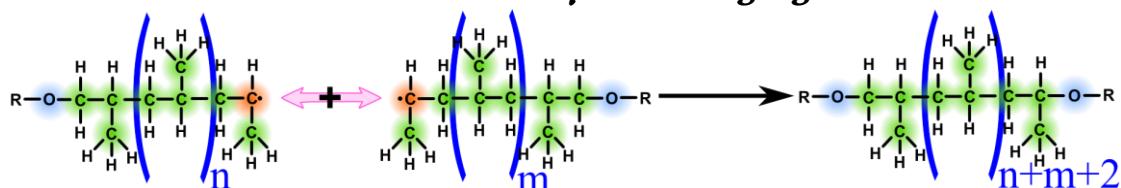
besondere Reaktionsfähigkeit allylständiger C-Atome z.B. radikalische Oxidation über Peroxid-Bildung → Europa-Buch S. 64 bzw. EL-Skript (Fette, chem. E.)

	-I-Effekt		+I-Effekt	
	Formel	Name	Formel	Name
nur induktiv	-[NR ₃] ⁺ -CF ₃		-CR ₃ -SiR ₃ -[CO ₂] [⊖]	Carbonat, Carbonsäure
induktiv und mesomer	-I + -M		+I + +M	
	-CN -CO-R -CO-X -NO ₂ -SO ₂ R	Cyanid Keton Nitro-	-O [⊖]	
	-I < +M		-I > +M	
	-NR ₂ -OR -NHCOR -SR -Ph	Ether Phosphat	-F -Cl -Br -I	Fluorid Chlorid Bromid Iodid
	<i>!!! Reihenfolgen / Abstufungen nicht geprüft oder beachtet!</i>			

Aufgaben:

1. Die nachfolgenden Reaktions-Gleichungen mit Darstellung der Polaritäten sind irgendwie durcheinander gekommen. Ordnen Sie diese logisch hintereinander an und erläutern Sie die ablaufenden Vorgänge und Mechanismen!

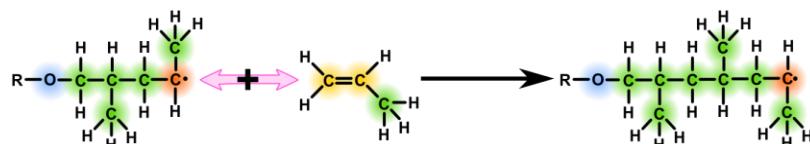
A)



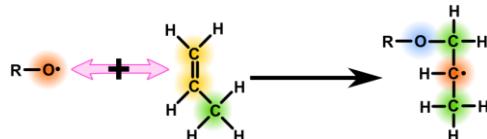
B)



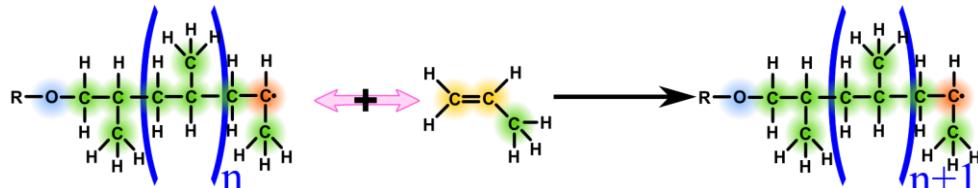
C)



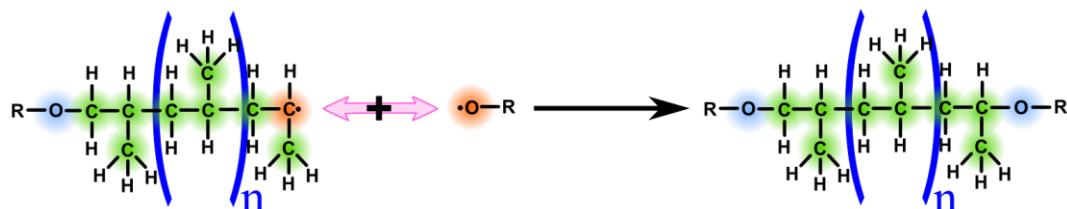
D)



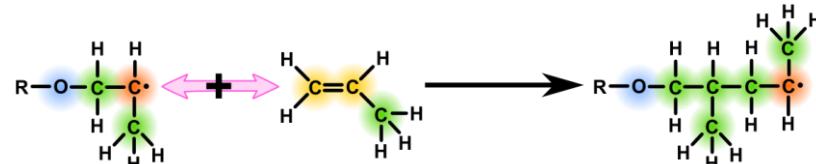
E)



F)



G)



2. Geben Sie für die folgenden Reaktionen des Ethens die chemischen Gleichungen an! Bestimmen Sie die Reaktions-Typen und begründen Sie Ihre Wahl!

- a) vollständige und unvollständige Verbrennung
- b) Hydrierung und Dehydrierung
- c) Reaktion mit Chlor

3. Vergleichen Sie die Bromierung von Ethan und Ethen!

4.

für die gehobene Anspruchsebene:

x. Stellen Sie mindestens drei Reaktionsgleichungen auf, in denen n-Dec-3-en pyrolysiert wird!

2.2.1.3. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkene



2.2.1.3.1. Ethen

Hormon für viele Pflanzen, spielt große Rolle bei Fruchtreife

Begasung von grünen Bananen (Transportform) kurz vor Umschlag oder Auslieferung

Industrie-Rohstoff für Plaste / Elaste (Polyethylen, PE)

2.2.1.3.2. Propen

Industrie-Rohstoff für Plaste / Elaste (Polypropen (Polypropylen), PP)

2.2.1.3.3. Butadien

Industrie-Rohstoff für Plaste / Elaste (Gummi, Kautschuk, ...)

2.2.1.3.4. Lycopen

Lycopen (Tomate)



Q: www.3dchem.com

Aufgaben:

1. Erstellen Sie einen gestalteten Steckbrief für Ethen oder Butadien!
2. Berechnen Sie jeweils die Massen, Volumen und Stoffmengen der Reaktions-Produkte, die bei der vollständigen Oxidation von 28,1 g Ethen entstehen!
3. Stellen Sie Gleichungen für die folgenden Reaktionen und bestimmen Sie jeweils auch den Reaktions-Typ:
 - a) Reaktion von Ethen mit Brom
 - b) Reaktion von Ethen mit Chlorwasserstoff
 - c) Reaktion von Ethen mit Wasser(-Dampf)
4. Bei der Thermolyse von 10 ml eines Kohlenwasserstoff's mit einer Norm-Dichte von 2,5 g/l werden 40 ml Wasserstoff gebildet. Ermitteln Sie die Summen-Formel des untersuchten Stoff's und geben Sie mögliche Struktur-Formeln an!

2.2.2. Alkine



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Ein verbotene(!!!) Angel-Methode verwendet verschlossene Glasflaschen, die etwas Carbid enthalten und kurz vor dem Wurf in den See mit etwas Wasser befüllt wurden. Was passiert dann?

Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifach-Bindung (Alkine) spielen in Biologie und Ernährungslehre eher eine untergeordnete Rolle. Da wir aber auch ab und zu auf so eine Bindung treffen, wollen wir die Alkine – auch wegen der Vollständigkeit - hier ganz kurz behandeln.

Definition(en): Alkine

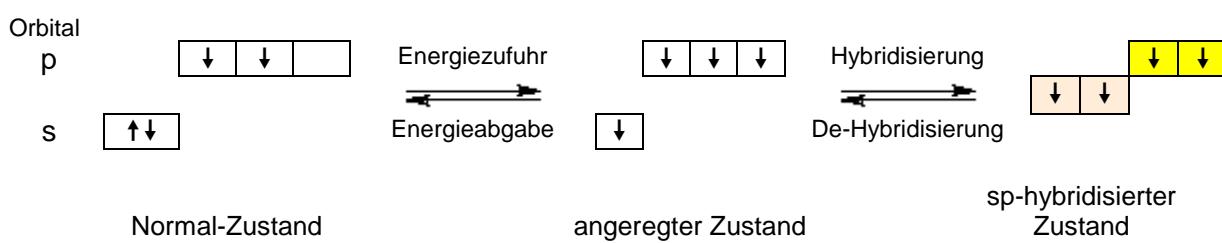
Alkine sind Kohlenwasserstoffe, die zwischen den Kohlenstoff-Atomen außer den üblichen Einfach-Bindungen über (mindestens) eine Dreifach-Bindung verfügen.

Alkine sind Kohlenwasserstoffe, die sich erst durch eine doppelte Hydrierung an einer C-C-Bindung sättigen lassen.

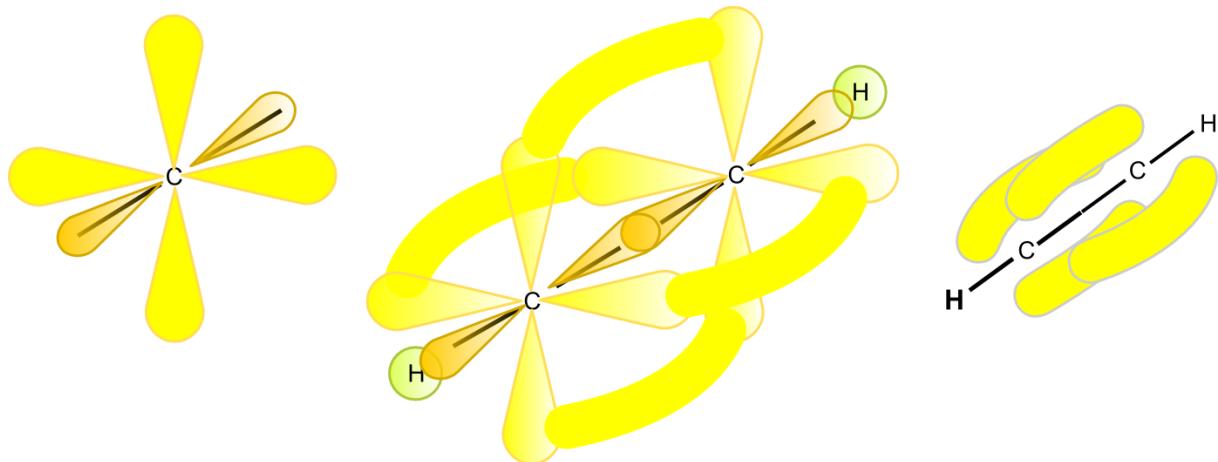
2.2.2.1. Bau, Struktur und Benennung der Alkine



Die Dreifachbindung basiert auf sp-hybridisierten C-Atomen, die quasi eine σ -Bindung ("normale Einfachbindung") und zwei π -Bindungen zwischen sich aufrechterhalten.



Das Ergebnis ist eine lineare Struktur, die nur jeweils eine Bindungsmöglichkeit zu einem anderen Atom zuläßt.



Die beiden "Bananen-Bindungen" liegen um 90° gedreht – senkrecht aufeinander - um die σ -Bindung.

Alkine besitzen die allgemeine Formel C_nH_{2n-2} . Die Endung an den Stammnamen ist das – **in**.

Der wichtigste Vertreter ist das Ethin (Äthin, Azetylen), das z.B. bei der Reaktion von Calciumcarbid mit Wasser entsteht.



Reaktion von Carbid mit Wasser

Durchführung:

- ein Erbsen-großes Stück Calciumcarbid in ein verschlossenes Reagenzglas mit Ableitung geben und 2 – 3 ml Wasser daraufgeben
- entweder Gas pneumatisch (Kochsalz-Lösung) auffangen oder über eine Rückschlag-gesicherte (Draht-Geflecht in der Glas-Düse) Glasrohr-Düse abgebrannt werden



Ethin wird vorrangig als Synthese-Gas (80 %) und als Brennstoff verwendet. In kleinen Schmieden und Schweißereien stehen kleine Gasentwickler, in deren Druckkörper vorsichtig festes Carbid in Wasser getaucht wird. Das gebildete Gas wird zum Schweißen (Azetylen-Schweißen) verwendet. Eine andere Verwendung sind die Karbid-Lampen, die Bergleute früher mit in die Stollen genommen haben. Bis in die 50er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde Ethin im Gemisch mit 60 % Sauerstoff als Narkosegas (Handelsname: Narcylen) verwendet.

Heute wird das Gas auch in Stahlflaschen angeliefert.

Bindungs-Enthalpie einer C-C-Dreifach-Bindung mit 840 kJ/mol ist geringer als das Dreifache einer C-C-Einfach-Bindung ($3 \times 348 \text{ kJ/mol} = 1'044 \text{ kJ/mol}$)

Aufgaben:

1. Erstellen Sie eine Tabelle der ersten fünf Mitglieder der homologen Reihe der n-Alkine! Nehmen Sie auch die vollständige, verkürzte und die Gitter-Struktur-Formeln in die Tabelle auf!
 2. Bauen Sie Modell von Propin mit Hilfe eines Molekül-Baukastens! Prüfen Sie die Beweglichkeit der einzelnen C-Bindungen untereinander!
 3. Geben Sie für Pentin alle Struktur-Isomere an! Benennen Sie die einzelnen Strukturen!
- für die gehobene Anspruchsebene:**
4. Bestimmen Sie die Hybridisierungen für alle C-Atome in Hexa-3,4-dien-1-in!

2.2.2.2. Eigenschaften der Alkine



Die Alkine unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nicht so sehr von den Alkenen.

Anzahl C-A.	Name	Summenformel	Fp [°C]	Kp [°C]	Aggregatzustand	Geruch
2	Ethin	C ₂ H ₄	-81	*	gasförmig	schw. süßl.
3	Propin	C ₃ H ₆	-103	-23	gasförmig	
4	But-1-in	C ₄ H ₈	-126	+8	gasförmig	
5	Pent-1-in	C ₅ H ₁₀	-106	+40	flüssig	
6	Hexin	C ₆ H ₁₂				
7	Heptin	C ₇ H ₁₄				
8	Octin	C ₈ H ₁₆				
9	Nonin	C ₉ H ₁₈				
10	Decin	C ₁₀ H ₂₀				
11	Undecin	C ₁₁ H ₂₂				
12	Dodecin	C ₁₂ H ₂₄				
13	Tridecin	C ₁₃ H ₂₆				
14	Tetradecin	C ₁₄ H ₂₈				
15	Pentadecin	C ₁₅ H ₃₀				
16	Hexadecin	C ₁₆ H ₃₄				
17	Heptadecin	C ₁₇ H ₃₄				
18	Octadecin	C ₁₈ H ₃₆				
20	Eicosin	C ₂₀ H ₄₀				
60	Hexacontin	C ₆₀ H ₁₂₀				

+) im Vakuum bei 20 mbar; → bei Normaldruck vorher zersetztlich

* ... sublimiert

Ethin löst sich Wasser, Dreifach-Bindung ist lokal sehr Elektronen-reich und damit ist das Molekül polar

will man Ethin bei der Darstellung pneumatisch auffangen, dann verwendet man eine gesättigte Kochsalz-Lösung als Sperr-Flüssigkeit, in dieser löst sich deutlich weniger Ethin als im reinen Wasser

Ethin und Wasser

Durchführung:

- in ein mit Ethin gefülltes Reagenzglas werden 2 – 3 ml Wasser gefüllt, wieder mit einem Stopfen verschlossen und kräftig geschüttelt
- alternativ: Ethin wird durch eine – mit Wasser gefüllte – Waschflasche durchgeleitet
- das Wasser wird dann mit Unitest-Papier oder einem Tropfen Unitest-Lösung geprüft

2.2.2.2.1. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkine



Im Prinzip kommt es bei Alkinen nur zu elektrophilen Additionen. So führt z.B. die Hydrierung (Addition von Wasserstoff) zu Alkenen:



Mit Halogenen oder Halogenwasserstoff reagieren Alkine direkt durch zu Halogen-Alkanen, da auch die zwischenzeitlich erhaltene Doppelbindung ebenfalls nucleophil ist und somit einen elektrophilen Angriff offen gegenüber steht:



Bei der Verbrennung von gasförmigen Alkinen treten unter guter Frischluft- oder Sauerstoff-Zufuhr sehr heiße Flammen (bis 3200 °C) auf:



Die Verbrennung entspricht einer vollständigen Oxidation. Dies ist praktisch auch eine Redoxreaktion – also eine Reaktion mit Elektronen-Übergang.

Oxidationen und Reduktionen können wir sehr schön mit Hilfe der Oxidations-Zahlen verfolgen und bestimmen. Bei organischen Stoffen kommen neben den üblichen Regeln für die Festlegung einer Oxidationszahl (Abk.: OZ) noch eine spezielle Regel dazu. Zur Berechnung der einzelnen Oxidationszahlen werden immer die C-Atome einzeln betrachtet. Die Summe muss ± 0 bzw. die Ladung eines ev. Ion's ergeben. Insgesamt gelten die Regeln in ihrer Reihenfolge.

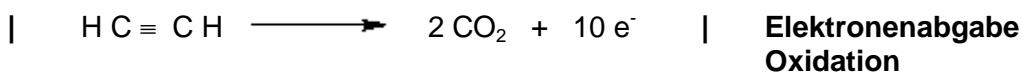


Für Wasserstoff ändert sich in unserem Beispiel keine OZ. Damit fällt aus weiteren Betrachtungen heraus.

Der Kohlenstoff hatte im Ethin die OZ -1 und im Kohlendioxid die +4. Wären diese C-Atome nun Ionen – wie es das Oxidationszahlen-Modell annimmt, dann müsste das Kohlenstoff insgesamt 5 Elektronen abgeben haben. Die Elektronenabgabe entspricht der Oxidation – einer der Teilreaktionen bei einer Redoxreaktion.

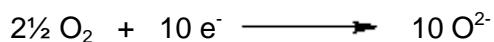
Da für Sauerstoff eine Veränderung von ± 0 zu -2 zu verzeichnen ist, können wir hier die Reduktion (Elektronen-Aufnahme) zuordnen:

Nun muss noch die Stöchiometrie mit beachtet werden: für einmal Ethin mit zwei C-Atomen kommt es also zur Abgabe von insgesamt 10 Elektronen.



Genau 10 Elektronen werden auch gebraucht, um insgesamt fünf Sauerstoff-Atome (aus $2\frac{1}{2}$ Sauerstoff-Molekülen) mit jeweils zwei Elektronen zu versorgen.

Hierfür lässt sich auch eine Teilgleichung aufstellen:

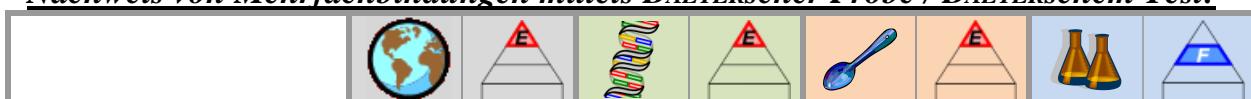


Elektronenaufnahme Reduktion

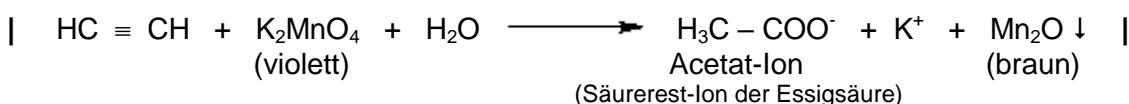
Neben der vollständigen gibt es auch die teilweise oder unvollständige Oxidation. Hier reagiert der Stoff selten direkt mit Sauerstoff. Vielmehr wird der Sauerstoff aus irgendwelchen Verbindungen genutzt. Sachlich können aber auch nur Redoxreaktionen gemeint sein, wenn von einer (unvollständigen) Oxidation die Rede ist.

Ein gutes Beispiel für eine Redoxreaktion ist die Reaktion von Mehrfachbindungen mit BAEYER's Reagenz.

Nachweis von Mehrfachbindungen mittels BAEYERScher Probe / BAEYERSchem Test:



In der Test-Lösung (BAEYERS Reagenz; BAEYER-Reagenz) ist neben Kaliumpermanganat (K_2MnO_4) noch Natriumcarbonat (Na_2CO_3) in wässriger Lösung enthalten. Bei Anwesenheit von Mehrfachbindungen kommt es zur Ausfällung von Braunstein (Mn_2O).

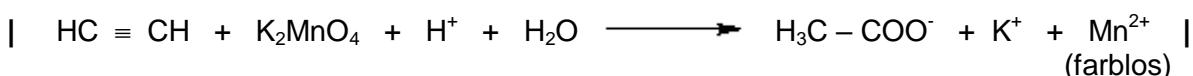


Bei Doppelbindungen führt die Oxidation nur bis zum Diol (zweiwertiger Alkohol):



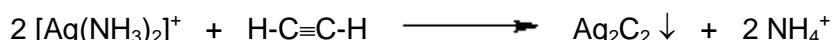
Mittels einer geeichten Lösungen (Maß-Lösung) und einer eingemessenen (Masse od. Volumen) Probe kann auch eine quantitative Bestimmung erfolgen. Dazu muss der Verbrauch an BAEYERS Reagenz bis zur ausbleibenden Verfärbung (des Kaliumpermanganates) genau verfolgt werden.

Natriumcarbonat hat in diesem Test Puffer-Funktion. D.h. es hält den pH-Wert relativ konstant. Führt man die BAEYERSche Probe im sauren Milieu durch, dann kommt es nur zur Entfärbung des Kaliumpermanganates.



Zum Untersuchung wasserunlöslicher Proben wird eine alkoholische Kaliumpermanganat-Lösung verwendet.

Wenn man Ethin durch eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung leitet, dann fallen in der Lösung weiße Kristalle von Silberacetylid (Silberacetlylid) aus:



Die Kristalle bestehen aus Silber-Ionen und Acetylid-Ionen (C_2^{2-}). Im getrockneten Zustand reagieren die Kristalle bei Schlag oder Erwärmung explosiv (Spreng-Silber).

Aufgaben

1. Stellen Sie für die Reaktionen von Propin mit:

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| a) (viel) Sauerstoff | b) weniger Sauerstoff |
| c) Chlor | d) Wasserstoff |
| e) Chlorwasserstoff | f) Bromwasserstoff |

die Reaktions-Gleichungen auf und bestimmen Sie jeweils den Reaktions-Typ!

2. Geben Sie für die Reaktion von Butin mit Brom den Reaktions-Mechanismus an!

3. Kennzeichnen Sie im Reaktions-Mechanismus mit Hilfe von Buntstiften (ersatzweise Textmarkern) die Ladungs-Verhältnisse, die zu den einzelnen Reaktions-Schritten führen!

4. Beschreiben Sie mit eigenen Worten den Ablauf des Reaktions-Mechanismus!

für die gehobene Anspruchsebene:

5. Um welche Art von chemische Reaktion (Säure-Base- oder Redox-Reaktion) handelt es sich bei der Reaktion von Ethin mit ammoniakischer Silbernitrat-Lösung? Begründen Sie Ihre Meinung!

2.2.2.3. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkine



2.2.2.3.1. Ethin

Azethylen, Acetylen

brennbar

mit Luft explosive Gasgemische

mit reinem Sauerstoff können sehr heiße, wenig rußende Flammen erzeugt werden → Schweißbrenner; Temperaturen bis zu 3.000 °C möglich

Rohstoff für Plaste (PVC, Polystyren (Polystyrol), Plexiglas, Kunstkautschuk, ...)

zur Vermeidung von möglichen Explosionen und der steigenden Selbstzerersetzung wird reines Ethin mit max. 15 bar in Stahl-Flaschen abgefüllt

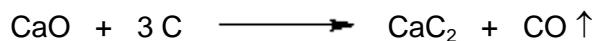
verwendet man in den Stahl-Flaschen Aceton als Lösungsmittel und eine poröse Füllmasse (Kieselgel), dann wird so viel Ethin in den Flaschen untergebracht, wie in einer theoretisch mit 200 bar gefüllten Druck-Flasche. Dieses – so sicher handhabbare Ethin – wird auch Dissous-Gas genannt

Die Volumen-Vergrößerung bei einer Explosion eines Ethin-Luft-Gemisches kann zwischen 2,5 und 80 Prozent liegen.

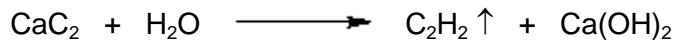
Ethin ist auch deshalb von herausragender Bedeutung, weil es sich aus Stoffen produzieren lässt, die nicht organischer Herkunft sind, damit wird und ist eine organische Chemie auch für Länder ohne Erdöl möglich

z.T. auch schon gut großtechnisch realisiert, z.B. im Dritten Reich, da Deutschland und später nach dem II. Weltkrieg auch die DDR mit wenig Erdöl auskommen mussten

Herstellung von Calciumcarbid: aus Löschkalk und Koks im Lichtbogen-Ofen

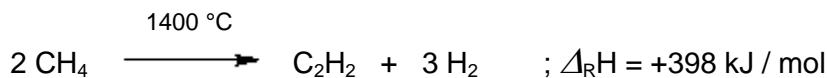


Herstellung von Ethin



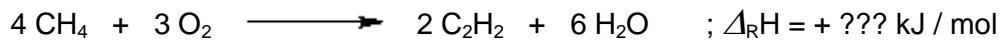
so hergestelltes Ethin riecht wegen diverser Nebenprodukte (versch. Phosphine) Knoblauchartig

Weiterhin kann aus Erdgas (Methan) im sogenannten Lichtbogen-Verfahren Ethin hergestellt werden. Dabei wird das Methan kurzzeitig auf 1'400 °C erhitzt, Das Methan reagiert dann unter Freisetzung (Eleminierung) von Wasserstoff zu Ethin



Das gebildete Gas-Gemisch wird zur Stabilisierung des Ethins mit kaltem Wasser abgeschreckt.

Auch Methan-Luft-Gemische lassen sich im Lichtbogen umsetzen:



in einem sehr neuen Verfahren (2010) geht man von einem Koks-Kunststoffabfall-Gemisch als C-Quelle aus, damit Recycling von Kunststoff-Abfällen möglich und damit Wiedereinbringung in die organische Chemie und nicht nur Nutzung als Energie-Quelle (Verbrennung)

Bindung	Hybridisierung	Bindungs-Länge [pm]	Bindungs-Energie [kJ / mol]	Bindungs-Winkel [°]	Molekül-Geometrie
C – C	sp ³	154	348	109,47	tetraedrisch
C = C	sp ²	135	614	120	trigonal-planar
C ≡ C	sp	120	839	180	linear

In der chemischen Industrie ist Ethin ein häufig verwendetes Rohstoff. Das folgende Schema zeigt die vielseitigen Umsetzungs-Möglichkeiten:

Exkurs: Festlegung von Oxidationszahlen

Die Oxidationszahl (Abk. OZ) ist ein Modell der Chemie, dass fiktiv davon ausgeht, dass jeder Stoff (außer Elementen) aus Ionen aufgebaut ist. Die Oxidationszahl entspricht der fiktiven Ladung dieser Ionen.

Oxidationszahlen werden als arabische Ziffern mit vorrangestellten Ladungssinn aufgeschrieben. Für Null wird zusätzlich die Kennung plus-mins (\pm) angegeben. (In älterer Literatur findet man auch römische Zahlen.)

Die nachfolgenden Regeln zur Bildung / Berechnung von Oxidationszahlen müssen im Zweifelsfall in der angegebenen Reihenfolge beachtet werden. Die obersten Regeln haben die höchste Priorität.

Haupt-Regeln:

1. Elemente bzw. Atome im elementaren Zustand (z.B. O₂, P₄, S₈) erhalten die OZ: ± 0
2. einatomige Ionen erhalten immer die Ionenladung als OZ
3. die Summe der Oxidationszahlen muss bei zusammengesetzten Ionen oder Molekülen die Ladung des Teilchens ergeben
4. bei Formeln, die wegen des kovalenten Charakters der Bindungen mit Valenzstrichen geschrieben werden, sollen die einzelnen Bindungen den Atomen entsprechend der Elektronegativität verteilt werden, so dass formal Ionen entstehen

Hilfs-Regeln:

1. Fluor (in Verbindungen) erhält stets die OZ: -1
2. Wasserstoff erhält (in Verbindungen) normalerweise die OZ: +1
(Ausnahme: in Metallhydriden: -1)
3. Sauerstoff erhält (in Verbindungen) normalerweise die OZ: -2
(Ausnahmen: in Peroxiden: -1; bei Fluor-Sauerstoff-Verbindungen: +2; in Hyperoxiden: $-\frac{1}{2}$)
4. alle Metalle, Bor und Silicium erhalten in Verbindungen positive Oxidationszahlen, die zahlenmäßig dem Wert des Ion's entspricht
5. in organischen Verbindungen wird jedes C-Atom mit seinen Substituenten (außer C) separat betrachtet
6. die OZ kann maximal den Zahlenwert der Haupt- od. Nebengruppen-Nummer des Elements ergeben

Definition(en): Oxidations-Zahl

Die Oxidationszahl beschreibt modellhaft die Ladung eines Atoms in einem Molekül oder einer Bau-Einheit, wenn man annimmt, das Molekül bzw. die Bau-Einheit wäre aus Ionen aufgebaut.

Die Oxidationszahl ist die formale Ladung, die ein Atom innerhalb einer Verbindung (unter Beachtung der Ladungszuordnung entsprechend der Elektronegativität) haben würde.

Definition(en): Oxidation (im Sinne der Redox-Reaktion)

Eine Oxidation ist eine chemische Reaktion bei der ein Atom (aus einer Verbindung oder eines Elementes) Elektronen aufnimmt.

Die Oxidation ist die Teilreaktion einer Redox-Reaktion, bei der sich die Oxidations-Zahl eines Atoms erhöht.

Definition(en): Reduktion (im Sinne der Redox-Reaktion)

Eine Reduktion ist eine chemische Reaktion bei der ein Atom (aus einer Verbindung oder eines Elementes) Elektronen abgibt.

Die Reduktion ist die Teilreaktion einer Redox-Reaktion, bei der sich die Oxidations-Zahl eines Atoms erniedrigt.

Definition(en): Redox-Reaktion

Eine Redox-Reaktion ist eine chemische Reaktion bei der Elektronen von einem Element auf ein anderes Element übertragen werden.

Redox-Reaktionen sind (chemische) Reaktionen mit einem Elektronen-Übergang.

Redox-Reaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen die Teilreaktionen Oxidation und Reduktion gemeinsam ablaufen.

Redox-Reaktionen sind chemische Reaktionen mit zwei entgegengesetzten Veränderungen der Oxidationszahlen (eines oder mehrerer Atome).

Definition(en): korrespondierendes / konjugiertes Redox-Paar / Redox-System

Ein korrespondierendes (auch: konjugiertes) Redox-Paar sind ein Reduktions-Mittel und eine Oxidations-Mittel, die durch einen Elektronen-Übergang ineinander übergehen.

Das Reduktions-Mittel wird durch Elektronen-Abgabe zum Oxidations-Mittel. Ein Oxidations-Mittel wird durch Elektronen-Aufnahme zum Reduktions-Mittel.

Ein korrespondierendes Redox-Paar sind zwei Stoffe, die sich durch Elektronen-Übergang ineinander umwandeln können.

Definition(en): Oxidations-Mittel

Ein Oxidations-Mittel ist ein Stoff (Atom oder Atom-Gruppe), der bei Elektronen aufnimmt.

Das Oxidations-Mittel ist der Stoff, der in einer Redox-Reaktion (selbst) reduziert wird.

Ein Oxidations-Mittel bewirkt bei einem anderen Stoff die Elektronen-Abgabe.

Das Oxidationsmittel ist der Stoff, dessen Oxidationszahl während der Reaktion kleiner wird.

Definition(en): Reduktions-Mittel

Ein Reduktions-Mittel ist ein Stoff (Atom oder Atom-Gruppe), der bei Elektronen abgibt.

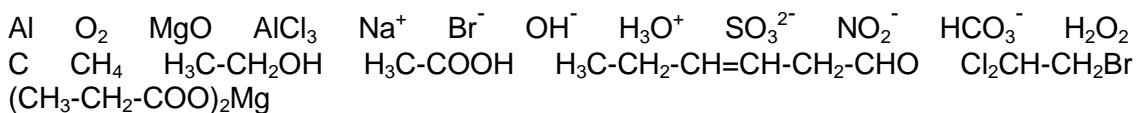
Das Reduktions-Mittel ist der Stoff, der in einer Redox-Reaktion (selbst) oxidiert wird.

Ein Reduktions-Mittel bewirkt bei einem anderen Stoff die Elektronen-Aufnahme.

Das Reduktionsmittel ist der Stoff, dessen Oxidationszahl während der Reaktion größer wird.

Aufgaben:

1. Bestimmen Sie die Oxidationszahlen in den folgenden Stoffen für jede Atom-Art!



2. Stellen Sie die chemische Gleichung für die Verbrennung von Schwefel zu Schwefeldioxid auf! Prüfen Sie, ob es sich um eine Oxidation im Sinne einer Redox-Reaktion handelt! Begründen Sie Ihre Meinung!

3. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von mit Wasserstoff auf! Prüfen Sie, ob es sich um eine Reduktion im Sinne einer Redox-Reaktion handelt! Begründen Sie Ihre Meinung!

4. Prüfen Sie, ob die vollständige und die teilweise Verbrennung (Oxydation) von Kohlenstoff (Ruß) Oxidationen im Sinne der Redox-Reaktionen sind!

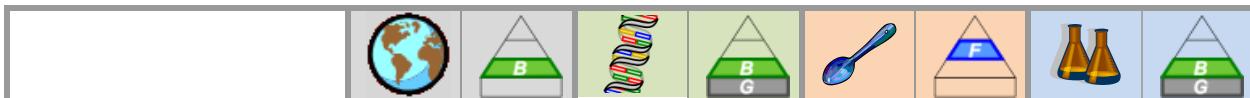
5. Die nachfolgende Reaktion soll eine Redox-Reaktion sein, stimmt das? Begründen Sie Ihre Meinung!

Reaktion von Ethin mit Brom

6. Prüfen Sie, ob die folgenden (typisch organischen) Reaktionen auch als Redox-Reaktionen gefasst werden können!

- Propan mit Chlor zu 1-Chlorpropan und Chlorwasserstoff
- Ethen mit Wasserstoff
- katalytische Addition von Wasser an Ethen

2.2.3. Aromaten - Arene



Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Welches Aroma haben Aromaten?

Wie ist der Begriff entstanden?

Wodurch sind Aromaten gekennzeichnet?

Was versteht man in der organischen Chemie unter einem Aromaten?

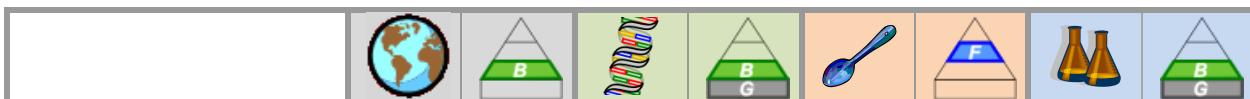
Ursprünglich wurde der Begriff Aromat für aus Pflanzen gewonnene organische Stoffe mit "aromatischen" Geruch benutzt. In Mitte des 19. Jahrhunderts meinte man dann immer mehr die Stoffe aus dem Steinkohle-Teer, die sich ebenfalls durch besondere "aromatische" Gerüche auszeichneten. Jetzt waren es nicht mehr ätherische Gerüche, sondern eher Benzinähnliche, die man hierunter verstand. Im 20. Jahrhundert kamen dann – mit der verstärkten Erdöl-Destillation – weitere Stoffe dazu, die aus dem Teer und verschiedenen Rückständen (z.B. Bitumen) extrahiert wurden.

Heute sind mit Aromaten Stoffe gemeint, die sich vom Benzol ableiten. Dazu gehören auch seine Derivate und viele der sogenannten Heterozyklen (→ [3.2.8. sauerstoffhaltige Heterocyclen](#) + [3.3.3. stickstoffhaltige Heterocyclen](#)).

Definition(en): Arene / Aromaten

Arene / Aromaten sind zyklische Kohlenwasserstoffe, die sich durch abweichendes chemisches Verhalten von üblichen Alkenen unterscheiden.

2.2.3.1. Bau, Struktur und Benennung der Aromaten



Bleiben wir erst aber einmal beim Benzol (veralt.: Benzol). Hieran lassen sich die wesentlichen Struktur- und Verhaltens-Merkmale am Einfachsten erläutern. Der alte Name Benzol leitete sich wohl aus dem arabischen "luban dschawi" für "Weihrauch aus Java" ab.

Benzol wurde erstmals von Michael FARADAY (1791 – 1867) im Jahre 1825 isoliert und "Benzin" genannt. Als Rohstoff verwendete Leuchtgas, welches er durch Erhitzen von Wal-Öl erhielt. Er ordnete die intensiv riechende Substanz den "aromatischen Verbindungen" zu. FARADAY beschrieb auch schon das auffällige C-H-Verhältnis von 1:1. Mit seiner Summenformel C_6H_6 entspricht es einem cyclischen Trien. In den chemischen Eigenschaften müsste es sich also weitgehend wie ein kettenförmiges Trien verhalten. Praktisch weichen aber die

meisten Eigenschaften deutlich von diesem ab. Z.B. kommt es nicht zur Addition von Bromwasserstoff.

Den lange gültigen Namen "Benzol" erhielt die Verbindung 1834 von Justus VON LIEBIG.

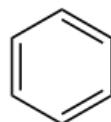
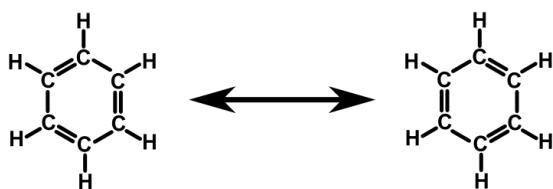
Für die Summenformel C_6H_6 sind über 200 verschiedene Struktur-Möglichkeiten (Isomere) denkbar.

Aufgabe:

Wieviele theoretisch mögliche Strukturen für die Summen-Formel C_6H_6 finden Sie? Zeichnen Sie diese in einfachen Gitterstruktur-Formeln!

Zuerst erkannte man dann die Ringstruktur des Moleküls. Als nächstes sagte Friedrich August KEKULÉ V. STRADONITZ (1829 – 1896) (kurz: KEKULÉ) voraus, dass es sich bei Benzen wohl um ein ebenes Molekül handeln müsse. Dies wurde später auch durch RÖNTGEN-Strukturanalysen bestätigt.

KEKULÉ beschrieb 1865 zwei mesomere Strukturen (Angeblich sind ihm die Formeln im Traum erschienen.)



KEKULÉ-Formel
für Benzen

Mesomere (Grenz-)Strukturen stellen die Strukturen als Struktur-Formeln so dar, wie sie u.U. mit allen Einfach- und Mehrfach-Bindungen aussehen könnten. Dies spielt besonders dann eine Rolle, wenn durch Messungen ermittelt wurde, dass es so ausgeprägte Bindungen in der Praxis scheinbar gar nicht gibt. Die beiden Strukturen von KEKULÉ sind genau so ein Fall. Beide Strukturen sind so vorstellbar (Theorie), in der Realität (Praxis) liegt die Wahrheit irgendwo dazwischen. Da zwischen den beiden dargestellten mesomeren Grenz-Zuständen keine chemische Reaktion abläuft, verwenden die Chemiker den Doppel-Pfeil (Mesomerie-Pfeil) zur Darstellung der fließenden Übergänge.

Definition(en): Mesomerie

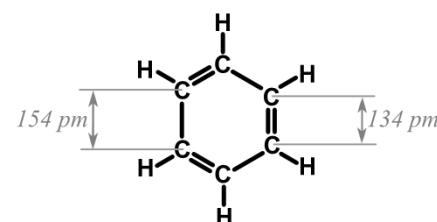
Mesomerie ist ein Sonderfall der Isomerie, bei dem die reellen Bindungs-Verhältnisse in Stoffen nicht durch eine einzelne Struktur-Formel, sondern nur durch mehrere – teilweise oder zeitweilig zutreffende – dargestellt werden.

(Zur Kennzeichnung der Übergänge zwischen verschiedenen Grenz-Zuständen wird der Mesomerie-Pfeil

Mesomerie ist die Isomerie, welche die Strukturen von Molekülen durch mehrere denkbare / theoretische Strukturen beschreibt. Zwischen diesen (Grenz-)Strukturen finden Bindungs- bzw. Elektronen-Verschiebungen statt.

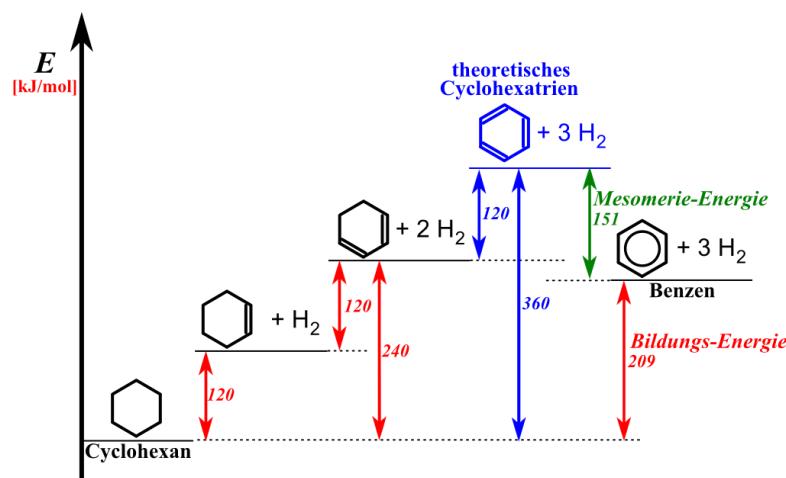
Existieren zu einer Struktur-Formel mit einer oder mehrerer Mehrfach-Bindungen verschiedene denkbare Anordnungen der Bindungen / Bindungs-Elektronen, spricht man von Mesomerie.

Eigentlich müssten auch die Bindungsabstände immer alternieren. Die Benzen-Struktur müsste also ein ungleichseitiges Sechseck bilden. Bei Messungen wurden sie aber als gleichgroß (gleichseitiges Sechseck) ermittelt. Der Bindungsabstand (139 pm) liegt zwischen Einfach- (154 pm) und Doppelbindung (134 pm). Bei der vollständigen Hydrierung stimmen die praktisch gemessenen Energiedifferenzen nicht mit den theoretischen Vorhersagen (Standardberechnungen) überein (Hydrierwärme nur knapp doppelt so hoch, wie für eine Doppelbindung (hätte aber rund 3x so groß sein müssen)!).



theoretische Bindungs-Abstände
in Benzen

Die Mesomerie-Energie eines Aromaten, wie des Benzens lässt sich aus dem Vergleich des tatsächlichen (- in der Praxis gemessenen-) Energie-Zustandes und dessen Berechnung bestimmen. Bei der Berechnung geht man einfach von "normalen" Doppel-Bindungen aus, die im Falle eines aromaten eben mit Einfach-Bindungen im Ring alternieren.



Definition(en): Mesomerie-Energie

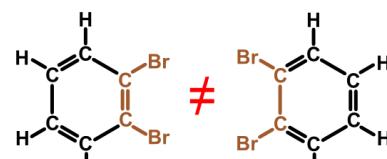
Die Mesomerie-Energie ist die Energie-Differenz, die sich zwischen dem theoretischen und dem tatsächlichen Energie-Zustand einer Verbindung mit Mehrfachbindungen ergibt.

Zwar konnte diese Formel einige Besonderheiten des Benzen's erklären, aber einige chemische Eigenschaften stimmen nicht mit den Erwartungen aus den Formeln überein:

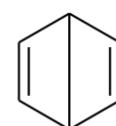
So fehlen Isomere, wenn man an benachbarten Positionen substituiert. Wird z.B. zwei-mal mit Brom substituiert, was bei Benzen seltsamerweise besser funktioniert, als die eigentlich erwartete Addition an den Doppel-Bindungen, dann müsste man mehrere verschiedene Produkte erhalten.

Weiterhin reagiert Benzen schwerer mit Brom (theor. sollte es Addition sein). Praktisch handelt es sich um eine Substitution. Mit Bromwasserstoff reagiert Benzen überhaupt nicht.

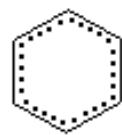
1867 versuchte James DEWAR (1842 – 1923) mit seinem Vorschlag einige ungeklärte Probleme zu lösen. Für einen sechseckigen Ring gab er drei mesomere Formeln an. Die von ihm vorgeschlagene Substanz konnte erst 1962 wirklich hergestellt werden und ist ein vom Benzen abweichender Stoff. DEWAR zu Ehre wurde der Stoff DEWAR-Benzen genannt.



unterschiedliche Produkte
bei Substitution
an benachbarten C-Atomen



THIELE schlug 1899 eine Auflösung der Doppelbindungen vor und verteilte die freien Bindungen gleichmäßig auf den Sechseck-Körper. Die von THIELE vorgeschlagene Partialvalenz-Formel war der entscheidende weiterführende Schritt zur Aufklärung der Verhältnisse im Benzen-Molekül.



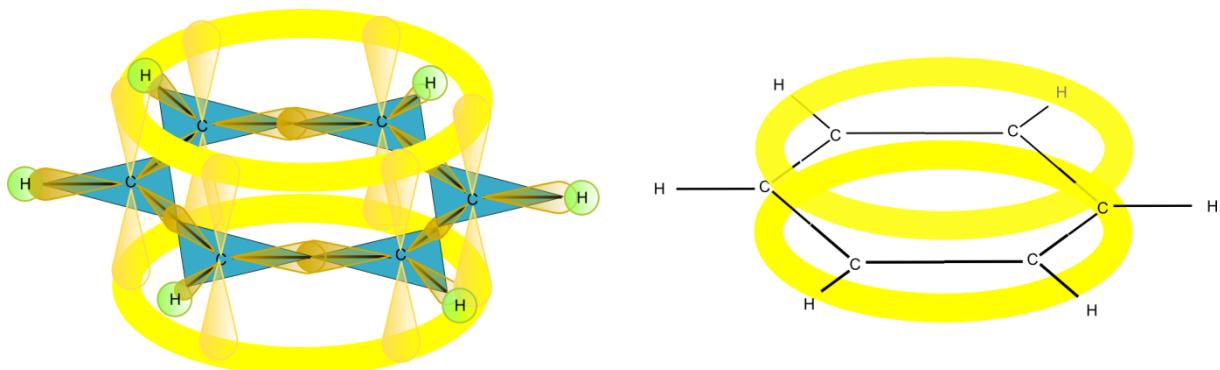
Die Elektronen sind im regelmäßigen C-Sechseck scheinbar gleichmäßig verteilt. Durch spezielle Untersuchungen und Messungen konnte man die Existenz von Elektronen-Wolken ober- und unterhalb der Ringebene nachweisen.

1925 erarbeitete der amerikanische Chemiker R. ROBINSON () dann eine völlig neue Schreibung für den aromatischen Zustand. Die besondere Elektronen-Anordnung wurde in einem – zur aufgeklärten Struktur passenden – Ring in das Kohlenstoff-Sechseck (Cohlenstoff-6er-Ring) eingezeichnet.



Die ROBINSON-Formel ist mitlerweile eines der verbreitesten Sinnbilder für die Chemie geworden.

Heute wissen wir, dass die Elektronen-Wolken von den sechs delokalisierten π -Elektronen gebildet werden. Es entsteht ein Elektronen-Sextett, die den besonderen aromatischen Zustand mit allen chemischen Konsequenzen ausmachen. Die theoretisch zwischen den C-Atomen alternierenden "Bananen"-Bindungen werden zu Ringen.



Allgemein versteht man unter einem aromatischen Zustand heute solche Systeme, die aus planaren und cyclisch angeordneten, vollkonjugierten Polyenen bestehen. Sie besitzen ein Mesomerie-stabilisiertes π -Elektronen-System. Nach Erich HÜCKEL (1896 – 1980) sind solche cyclischen Polyene aromatisch, die mit **$4n+2 \pi$ -Elektronen** ausgestattet sind (**HÜCKELSche Regel**, 1931). Dabei kann n aus der Folge 1, 2, 3, ... usw. stammen. Damit ergeben sich die folgenden π -Elektronen-Zahlen als ein mitbestimmendes Charakteristikum für aromatische Strukturen:

$$2, 6, 10, 14, 18, 22, \dots$$



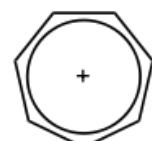
Cyclopropenyl-Kation

Die im Bereich der biologischen Strukturen recht häufig vorkommenden Konstellationen sind fett hervorgehoben.

Auch der unwirklich klingende Sonderfall $n=1$ in der HÜCKEL-Regel mit zwei π -Elektronen ist wirklich bekannt (Cyclopropenyl-Kation). Dieses spielt aber im biochemischen Zusammenhängen keine Rolle.



Cyclopentadienyl-Anion



Cycloheptatrienyl-Kation

Mit dem Cyclopentadienyl-Anion und dem Cycloheptatrienyl-Kation sind noch zwei weitere aromatische Ionen bekannt. Für sie gilt "typische" 6- π -Elektronen-Fall. Diese beiden Ionen sind vorrangig in Reaktions-Abläufen relevant und sind hier nur zum Erläutern des Prinzips erwähnt.

In der organischen Chemie wird neben dem aromatischen Zustand der **anti-aromatische** – quasi als Gegen-Zustand – besprochen. Zu den Antiaromataten zählt man solche Stoffe, die drei Bedingungen für Aromaten erfüllen (cyclische und planare Struktur, konjugierte Doppel-Bindungen),

aber deren π -Elektronenzahl nicht der HÜCKEL-Regel entspricht. Besonders ausgeprägt soll dies nach der HÜCKEL-Näherung für ungünstige Energie-Niveaus bei **$4n \pi$ -Elektronen** sein. Stoffe, die zu dieser Regel passen, sind im Allgemeinen sehr instabil. Ein Beispiel ist das Cyclobutadien.

Bei der Vielzahl organischer Stoffe war das Finden von Ausnahmen sowohl für die Aromatizität als auch für die Nicht-Aromatizität nur eine Frage der Zeit. Z.B. sind für das [10]-Annulen keine aromatischen Eigenschaften nachgewiesen worden. Ähnliches gilt für das [30]-Annulen. Bei ihm passt die HÜCKEL-Regel mit $n=8$.

In der modernen Chemie benutzt man weitere Mess-Verfahren zur Bestätigung einer Aromatizität. So kann man im magnetischen Feld bei Aromaten einen diamagnetischen Ringstrom messen. Auch die zusätzliche Energie-Stabilisierung (deutlich Energie-ärmer als theoretisches Cyclohexatrien, Energievorteil rund 150 kJ / mol) wird als Kriterium für Aromaten verwendet. Der aromatische Zustand ist stabiler als theoretische konjugierte Doppelbindungen an der gleichen Stelle.

Eine abschließende Definition ist bei der Vielzahl von Struktur-Möglichkeiten und Derivate aber nicht möglich. In den meisten Fällen nutzt man heute spektroskopische und magnetochemische Untersuchungen zur Charakterisierung eines Stoffes als möglichen Aromaten.

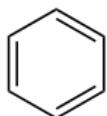
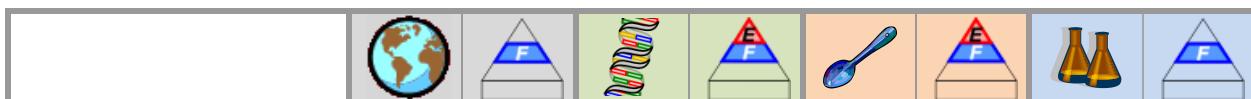
Viele heterocyclische Verbindungen (\rightarrow [3.2.8. sauerstoffhaltige Heterocyclen](#) + \rightarrow [3.3.3. stickstoffhaltige Heterocyclen](#)) zeigen aromatische Eigenschaften.

Definition(en): Arene / Aromaten

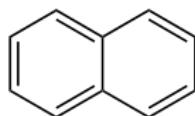
Arene / Aromaten sind Kohlenwasserstoffe, die sich vom Benzen ableiten. Sie besitzen eine bestimmte Anzahl π -Elektronen (HÜCKEL-Regel) bzw. alternierender Doppel-Bindungen in zyklischen Kohlenstoff-Gerüsten.

Aromaten sind Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate, die mindestens eine Baueinheit enthalten, die cyclisch und planar gebaut ist sowie ein π -Elektronen-System mit $4n+2 \pi$ -Elektronen beinhaltet. (n in der HÜCKEL-Regel: 1, 2, 3, ...)

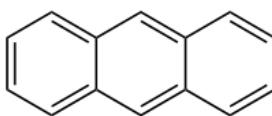
Beispiele für (ein- und mehrkernige) Aromaten:



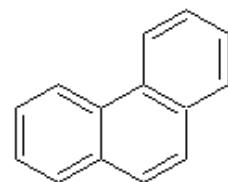
Benzen



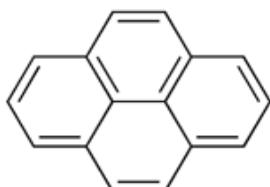
Naphthalen
(Naphthalin)



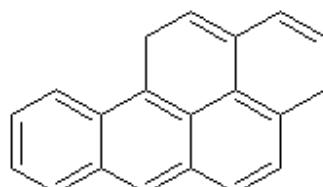
Anthracen



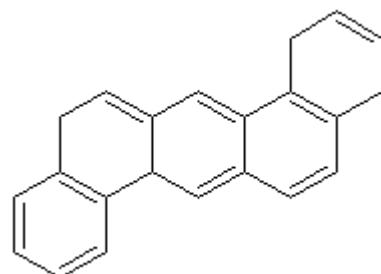
Phenanthracen



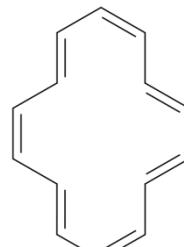
Pyren



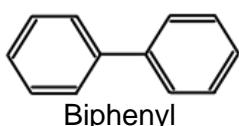
3,4-Benzpyren



Dibenzanthracen

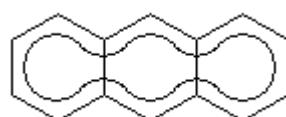
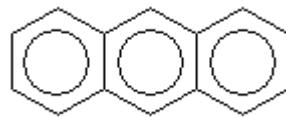
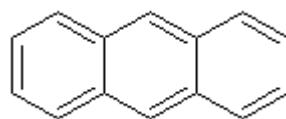


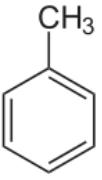
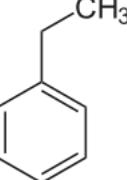
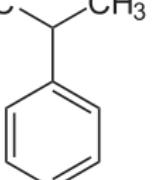
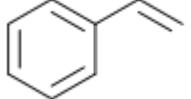
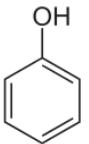
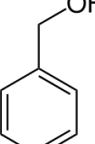
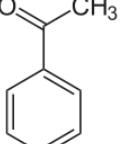
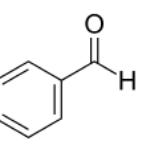
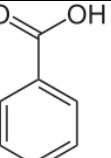
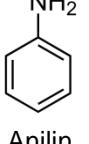
[14]-Annulen



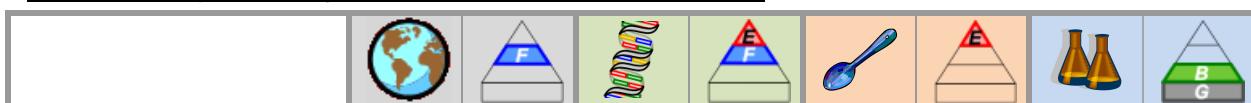
Biphenyl

Neben der KEKULÉ-Schreibweise (Abb. rechts oben) findet man sehr häufig auch Formeln in ROBINSON-Schreibung. Als Beispiel ist der Stoff Anthracen dargestellt. Dabei haben sich zwei Varianten eingebürgert. Einmal werden die aromatischen Ringe einfach einzeln eingezeichnet (Abb. rechts mittig). Etwas realistischer ist die Darstellung (Abb. rechts unten) aller delokalisierten π -Elektronen als ein gemeinsames "Ring"-System. Die einfachen bzw. reinen Aromaten kann man auch als Grundelemente für weitere aromatische Verbindungen verstehen. Durch Substitution eines oder mehrerer H-Atome sind Unmengen weiterer aromatischer Substanzen realisierbar:



 Toluen, Methylbenzen (Toluol, Methybenzol)	 Ethylbenzen	 Cumen, Isopropylbenzen (Cumol, Isopropylbenzol)	
 Styren (Styrol, Vinylbenzol)			
 Phenol	 Benzylalkohol (Phenylmethanol)	 Acetophenon (Methyphenylketon, Hypnon)	 Benzaldehyd
			 Benzoesäure
 Anilin			

2.2.3.2. Eigenschaften der Aromaten / Arene

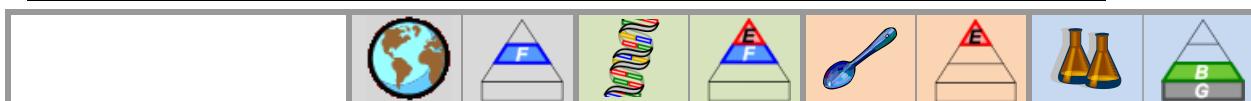


Allgemein sind Aromaten gut in organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ether, Ketone, Ester) löslich und meist auch in jedem Verhältnis mischbar. Recht typisch ist auch eine geringe oder fehlende Wasserlöslichkeit. Bei Benzen liegt sie unter 1%.

Sehr häufig sind die aroamtischen Stoffe auch giftig und z.T. auch krebserregend (cacerogen). Im Umgang sollte man also immer eine besonderer Vorsicht walten lassen.

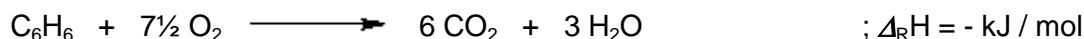
Benzen schädigt Knochenmark, Leber und Nieren; führt zur Senkung der Anzahl roter Blutkörperchen. Es ist als sehr giftig (toxisch) und gilt ebenfalls als krebserregend. Schon bei Zimmertemperatur bilden sich leicht entzündliche Dämpfe, die bei einem günstigen Luft- oder Sauerstoffanteil auch explosionsartig abbrennen können.

2.2.3.2.1. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Aromaten / Arene

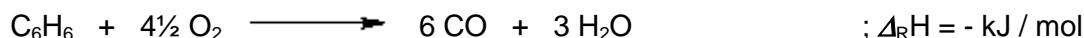


Betrachten werden wir hier vornehmlich Benzen. Prinzipiell lassen sich die Reaktionen auf andere Aromaten 1 : 1 übertragen.

Die Verbrennung liefert uns keine neuen Erkenntnisse:

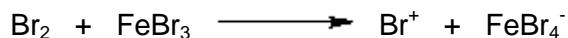


Neben der vollständigen Oxidation ist natürlich auch unvollständige Verbrennungen denkbar. Beispielhaft seien hier zwei Gleichungen angegeben:



Bei der Struktur-Vorstellung sind wir schon darauf eingegangen, dass Benzen keine Additions-Reaktionen zeigt. Dafür sind aber Substitutionen möglich. Der Ablauf ähnelt der elektrophilen Addition bei den Alkenen. Reaktions-Partner sind hierfür vorrangig die verschiedenen Halogene.

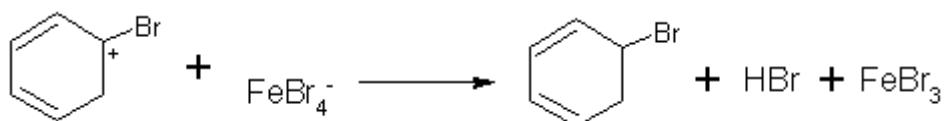
Durch geeignete Katalysatoren (z.B. FeBr₃) kommt es zur heterolytischen Spaltung z.B. von Brom.



Das elektrophile Br⁺-Ion (Bromium-Ion) dockt sofort an einem C-Atom des Benzen's an. Die positive Ladung stabilisiert sich am benachbarten C-Atom (Arenium-Ion) und führt zeitweise zu einem Verlust der Aromatizität (nur noch 4 freie π-Elektronen im Ring).



Das überschüssige Wasserstoff-Atom gibt ein Elektron an das benachbarte positiv geladene C-Atom und dessen Wasserstoff ab und wandert als Proton ab.



Dadurch regeneriert sich der aromatische Zustand am Brom-Benzen. Das Proton reagiert mit dem FeBr_4^- -Ion unter Bildung von Bromwasserstoff und FeBr_3 . Dies steht nun wieder für weitere katalytische Vorgänge zur Verfügung. Die **elektrophile Substitution** (Abk.: S_E) ist die bevorzugte Reaktion der Arene am aromatischen Ring.

Definition(en): elektrophile Substitution; S_E -Reaktion

Elektrophile Substitutionen (S_E) sind Substitutions-Reaktionen, bei denen der Elektronen-liebende Reaktions-Partner (er selbst besitzt eine verringerte Elektronen-Dichte) – auch Elektrophil genannt – an einer Elektronen-reichen Stelle des anderen Reaktions-Partners (dieser ist eher nucleophile / Kern-liebend / hat vergrößerte Elektronen-Dichte) angreift und reagiert.

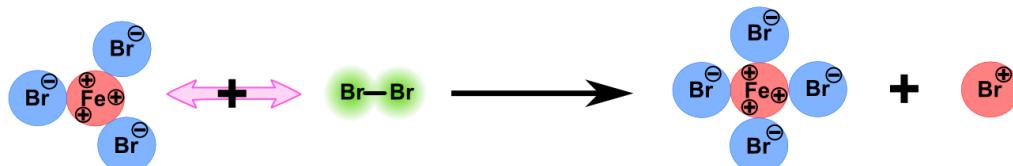
Elektrophile Reaktionen sind Orts-selektiv, da sie an Orte mit hoher Elektronen-Dichte – z.B. Mehrfach-Bindungen – gebunden sind.

Reaktionsmechanismus der elektrophilen Substitution



Induzierung des Dipols und Heterolyse: Die elektrophile Substitution (Abk.: S_E) bedarf zuerst einmal eines Elektrophils. Dies ist in den meisten Fällen ein Kation.

Für die Bromierung von Benzen bietet sich die Verwendung eines Bromenium-Ions an.

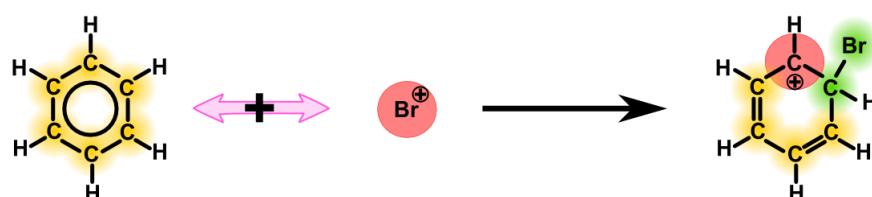


Molekulares Brom reagiert mit Eisenbromid(. Eventuell wurde beim Brom schon eine leichte Depolarisierung der Bindung durch ein Interagieren mit den π -Elektronen des Aromaten induziert)

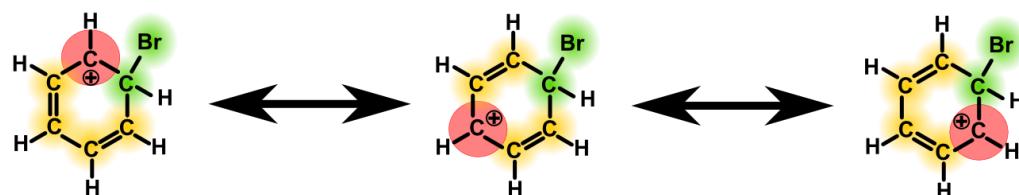
Das drei-wertige Eisen-Ion entzieht dem Brom-Molekül ein Bromid-Ion, d.h. ein Brom-Atom einschließlich des Bindungs-Elektronen-Paares. Das verbleibende Bromenium-Ion (positiv geladenes Brom-Ion) sucht sich nun einen anderen potentiellen Elektronen-Lieferanten.

Da das Brom-Moleköl durch den Katalysator Eisen(III)-bromid in zwei ungleiche Teile gespalten wird, nennen wir diesen Vorgang eine Heterolyse – also das "Auflösen" (lat.: lysis) in "verschiedene" (lat.: hetero) Objekte.

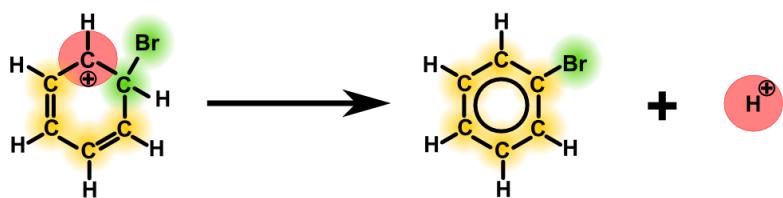
Anlagerung des Elektrophils: Das Kation ist Elektronen-liebend und interagiert mit den π -Elektronen-Ring des Benzens. Im Übergangs-Zustand dieser Reaktion wird der aromatische Zustand aufgelöst. Zwischenzeitlich entsteht ein sogenannter π -Komplex. Das Brom ordnet sich nun zufällig einem Kohlenstoff Atom zu. An einem der beiden benachbarten Kohlenstoff-Atome entsteht dann ein Arenium-Ion.



Das elektrophile Bromenium-Ion interagiert mit dem p -Elektronen-Ring des Arens. Es entzieht diesem Ring ein π -Elektron zur Ausbildung einer (leicht polaren) Atom-Bindung. Stellt man sich die Bindungen im Benzen als Doppel-Bindungen vor, dann wird quasi eine davon für die Anbindung des Bromenium-Ions genutzt. Am einem der benachbarten Kohlenstoff-Atome entsteht dadurch ein Elektronen-Mangel, der sich als Arenium-Ion stabilisiert. In Folge bilden sich mehrere mesomere Grenz-Strukturen. Der Kohlenstoff-Ring erscheint dadurch im Zentrum positiv geladen.



Rearomatisierung: Das Arenium-Ion ist Mesomerie-stabilisiert und wird auch als WHELAND-Komplex bezeichnet. Im nächsten Schritt kommt es nun zur Rearomatisierung des Kohlenstoff-Ringes. Dazu wird das Wasserstoff-Atom am Kohlenstoff-Atom mit dem gerade angelagerten Brom als Wasserstoff-ion (Proton) abgespalten. Es handelt sich hierbei um eine Deprotonisierung.

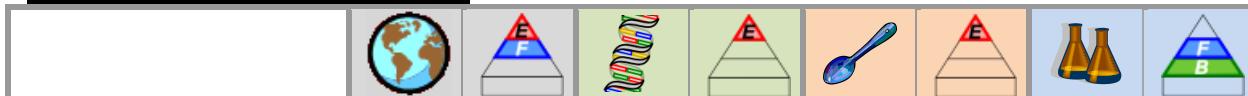


Die Mesomerie-stabilisierte positive Ladung zieht die Bindungs-Elektronen der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung am bromierten Kohlenstoff zu sich. Der damit übrig bleibende Wasserstoff-Kern – praktisch nur noch ein Proton – wird abgespalten. Ziel ist der Energie-günstige aromatische Zustand.

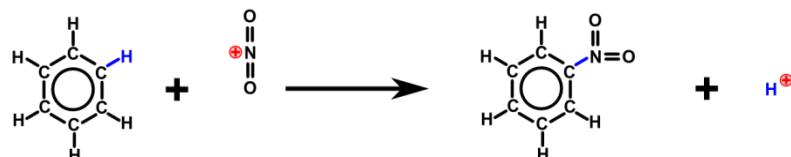
Aufgaben:

1. Erläutern Sie die Chlor-Substitution an Benzol mit Hilfe von chemischen Gleichungen und Struktur-Formeln! (Katalysator Eisen(III)-chlorid)
- 2.

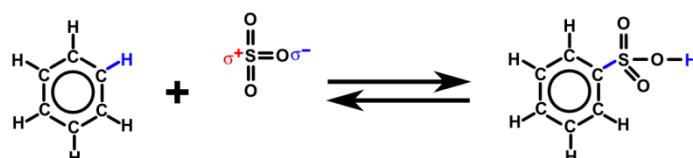
weitere Reaktionen am Benzen



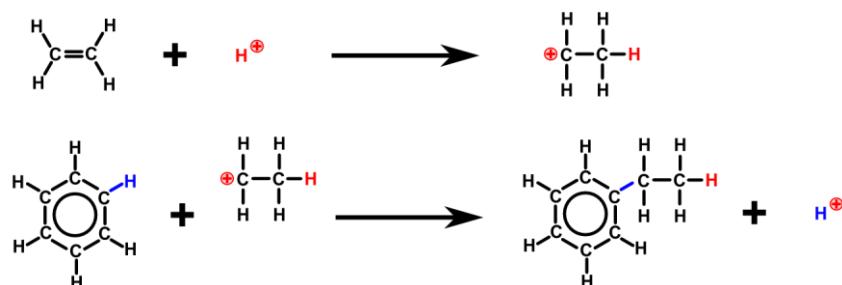
Ganz ähnlich, wie die Bromierung von Benzen läuft auch die Nitrierung. Neben Benzen wird Nitriersäure ($c\text{ HNO}_3 + c\text{ H}_2\text{SO}_4$) verwendet. In der Nitriersäure bildet sich das Nitronium-Ion (NO_2^+ , Nitryl-Kation), das der eigentliche elektrophile Reaktionspartner für das Benzen ist.



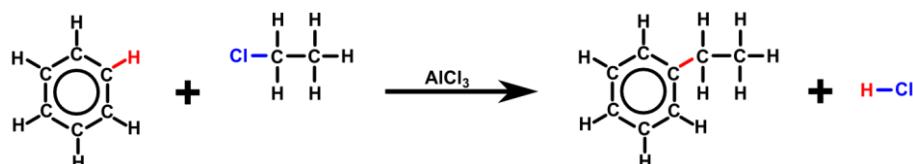
Eine weitere Substitution ist mit rauchender Schwefelsäure möglich. Dies führt zu Benzensulfonsäure.



Bei der sogenannten Alkylierung mit Alkenen arbeitet man ebenfalls mit Säuren, aber nur als Katalysator. Die Alkene bilden unter sauren Bedingungen Carbo-Kationen, die dann mit Benzen eine elektrophile Substitution eingehen.

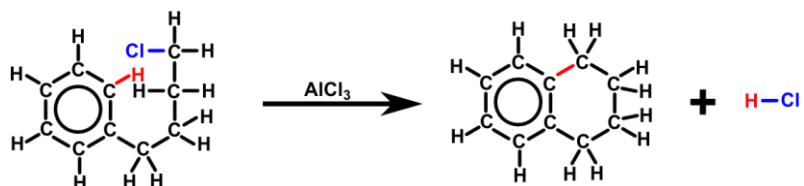


Ein besonderer Fall der Alkylierung ist die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung, bei der es darum geht, Kohlenwasserstoffe als Seitenketten zu etablieren. Die Chemiker Charles FRIEDEL und James Mason CRAFTS verwendeten dazu z.B. Aluminiumchlorid als Katalysator. Die Struktur, die angelagert werden soll, muss an der zukünftigen Kontaktstelle z.B. ein Chlor-Atom beinhalten.



Das Aluminiumchlorid (Katalysator) entzieht zuerst dem Substituenten das Chlor-Atom einschließlich der Bindungs-Elektronen (praktisch also ein Chlorid-Ion). Der entstehende tetraedrische (Koordinations-Zahl 4) Aluminiumchlorid-Komplex ist einfach negativ geladen. Am Substituenten bleibt eine positive Ladung am Kohlenstoff zurück. Dieses Kation nennen wir Carbenium-Ion. Es ist stark elektrophil und greift auf dem schon beschrieben Weg den Elektronenreichen aromatischen Ring an. Das Kation stabilisiert sich mesomer nun am Aren und ein Wasserstoff-Ion (Proton) wird zur Rearomatisierung abgespalten. Das Proton reagiert dann mit dem negativ geladenen Aluminiumchlorid-Komplex zu Chlorwasserstoff. Übrig bleibt das Aluminiumchlorid, was dann wieder als Katalysator tätig werden kann.

Bei geschickter Wahl von Seitenkette und der Position des Halogenides können auch zusätzliche Ringe an das Aren gebildet werden. Ein solches Beispiel ist die Bildung von Tetralin aus.

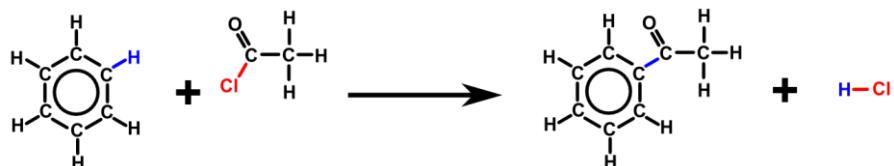


Das substituierte Chlor reagiert mit dem Katalysator Aluminiumchlorid. Dabei wird quasi ein Chlorid-Ion abgespalten und es bildet sich ein Carbenium-Ion an der ursprünglichen Chlor-Position. Das Carbenium-Ion interagiert nun mit dem aromatischen Ring und entzieht diesem ein π -Elektron für die C-C-Bindung zur ursprünglichen Chlor-Position. Dadurch entsteht ein mesomer stabilisiertes Carbenium-Ion am Ring. Letztendlich kommt es zur Abspaltung eines Protons (Wasserstoff-Ions). Das Proton reagiert mit dem negativ geladenen Aluminiumchlorid-Komplex unter Rückbildung des Katalysators und dem Nebenprodukt Chlorwasserstoff.

böse Frage zwischendurch:

Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei der letzten Reaktion? Begründen Sie Ihre Wahl!

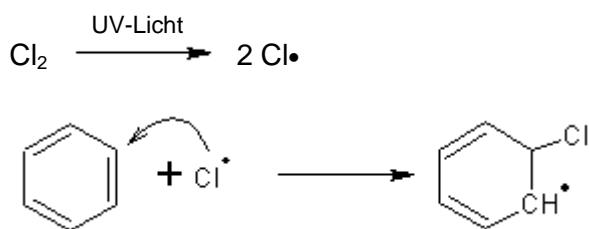
Eine weitere bedeutsame Reaktion ist mit bestimmten Derivaten der Alkansäuren (\rightarrow) möglich.



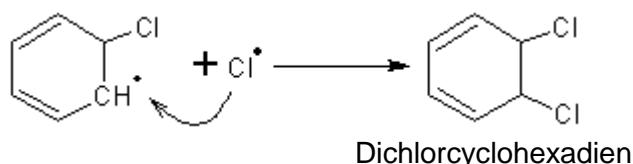
Aufgabe für das gehobene Anspruchsniveau:

1. Stellen Sie den Reaktions-Mechanismus für die obige Reaktion auf! Verwenden Sie Struktur-Formeln! (Katalysator ist Aluminiumchlorid)

Neben der Substitution sind aber auch radikalische Additionen an Benzen möglich. Von biologischer Bedeutung ist die Herstellung von Lindan® - einem Insektizid. In einem Überschuß an Chlor wird das Reaktionsgemisch UV-Strahlung ausgesetzt. Nur mit deren Energie ist eine Überwindung des Energie-Vorteils – den der aromatische Zustand hat – möglich. Chlor wird durch die Strahlungs-Energie in sehr reaktive Radikale gespalten, die dann mit Benzen interagieren.



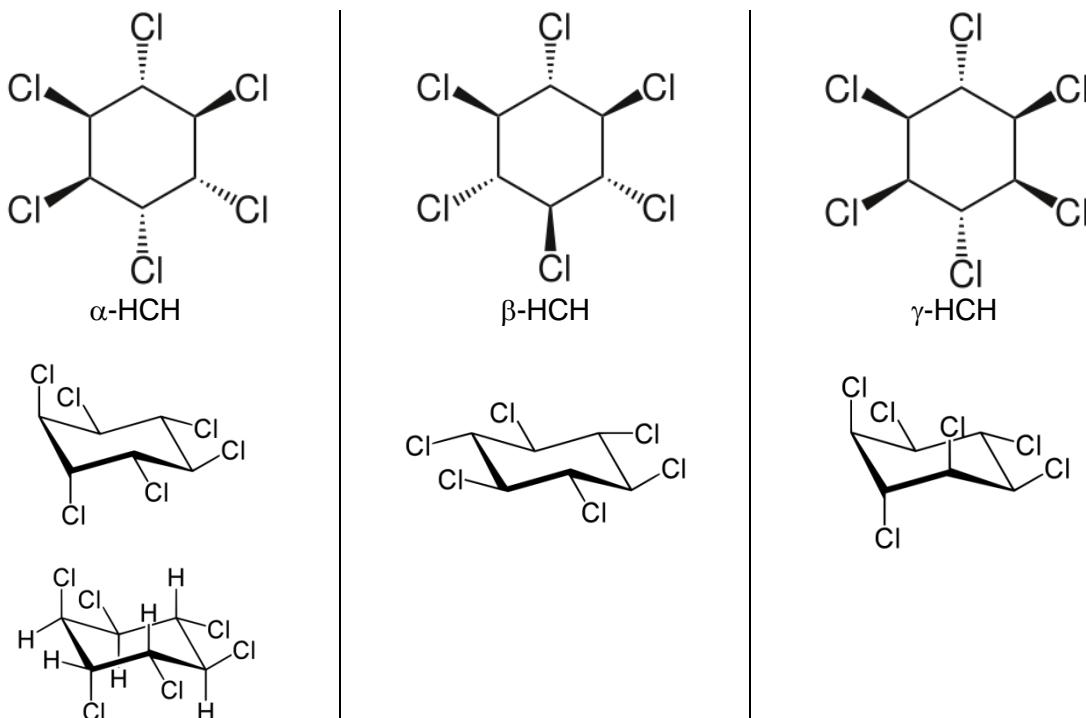
Da die radikalische Anlagerung immer ein π -Elektron bindet, wird das andere (aus der mesomeren Doppel-Bindung) zu einem Radikal am benachbarten C-Atom. Hier kann dann das nächste Chlor-Radikal ankoppeln.



Nach dreifacher Addition entsteht Hexachlorcyclohexan. Als Kürzel hat sich hierfür HCH unter den Chemikern etabliert. Solche Buchstaben-Codes werden für sehr viele organische Substanzen verwendet (Abk. wie: DDT ... Dichlordiphenyltrichlorethan oder DNS ... Desoxyribonucleinsäure kennen Sie ja vielleicht schon). Besonders bei neuen Stoffen mit halsbrecherischen Namen für die es keine Trivialnamen gibt sind die Buchstaben-Codes sehr beliebt.

In der Praxis treten drei Isomere auf, von denen nur das γ -HCH insektizid wirkt.

Hexachlorcyclohexan-Isomere (in verschiedenen Formel-Darstellungen):



Dicke Linien bzw. ausgefüllte Pleilspitzen stellen Bindungen dar, die zum Betrachter hin aus der Bildecke verlaufen. Die Bindungen die hinter der Blattelebene verschwinden würden, sind gestrichelt oder sehr dünn dargestellt. So kommt es gewisser 3D-Effekt zustande.

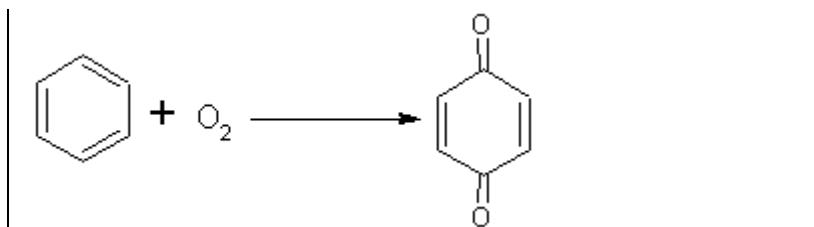
Es muß über spezielle Extraktions-Vorgänge aus dem Reaktionsgemisch herausgelöst werden.

Definition(en): radikalische Addition; A_R -Reaktion

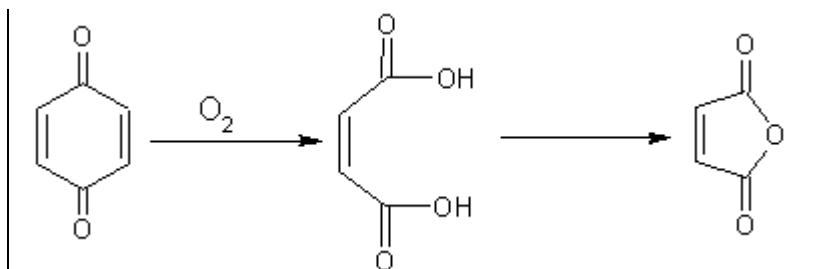
Radikalische Additionen (A_R) sind Additions-Reaktionen, bei denen Elektronen-liebende Reaktions-Partner (hier die Radikal) – welche praktisch Elektrophilen entsprechen – an einer Elektronen-reichen Stelle des anderen Reaktions-Partners (hier die π -Elektronen des Aromaten) angreifen und reagieren. (Hierbei kommt zur Zerstörung des aromatischen Zustandes!)

Mit geeigneten Reaktionspartnern kann es am Benzen auch zu Oxidationen kommen. Wenn die Oxidation am Ring stattfindet, dann kommt es dabei zu Auflösung der Aromazität. Oxidationen am Substituenten haben dagegen kaum Auswirkungen auf die armatischen Eigenschaften des Stoffes.

Betrachten wir die Umsetzung von Benzen in Luftsauerstoff. Die Reaktion benötigt einen speziellen Katalysatoren und recht hohe Temperaturen (500 °C).



Die Reaktion führt zuerst zu einem Chinon (p-Benzochinon) und in weiteren Schritten zur Dicarbonsäure (cis-Butendisäure, Maleinsäure) bzw. dem Anhydrid (Maleinsäureanhydrid).



Wann kommt es denn nun genau zu Substitutionen bzw. Additionen? In der Praxis haben sich dazu zwei Regel etabliert – KKK und SSS.

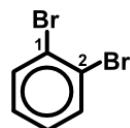
Die KKK-Regel bedeutet Kälte, Katalysator und Kern. Damit wird ausgesagt, dass bei niedrigen Temperaturen und bei Anwesenheit eines Katalysators am Kern substituiert wird.

Anders bei SSS, was für Sonnenlicht, Siedehitze und Seitenkette steht. Hier kommt üblicherweise bei Strahlung und höheren Temperaturen zur radikalischen Substitution (SR) an den Seitenketten der Arene.

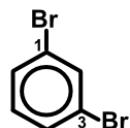
Zweit-Substitution an Aromaten



Beim Substitutionen am Benzol ordnete sich der Substituent meist zufällig einem Kohlenstoff-Atom des Ringes zu. Bei weiteren Substitutionen bzw. andersartigen Reaktionen tritt der Zufall immer mehr in den Hintergrund. Jetzt übernehmen die schon vorhandenen Substituenten dirigierende Funktionen.



ortho-



meta-
-Stellung



para-

Bezeichnung der Positionen ortho, meta und para

Induktions-Effekte

ist bei allen Substituenten vorhanden

+I-Effekt durch Substituenten, die Elektronen eher in Richtung neuer Bindungsstelle drücken durch Atome oder Atom-Gruppen mit eher kleinerer Elektronegativität der Gesamtstruktur

-I-Effekt durch Substituenten, die Elektronen

Mesomerie-Effekte

kann zusätzlich zum I-Effekt eintreten

Substituenten, die Elektronen von der neuen Bindungsstelle abziehen durch Atome oder Atom-Gruppen mit eher größerer Elektronegativität der Gesamtstruktur

+M-Effekt (positiver mesomerer Effekt) durch Substituenten mit freien Elektronen-Paaren erhöhen die Elektronen-Dichte im Ring, verbessern dadurch den elektrophilen Angriff und damit auch die Reaktions-Geschwindigkeit

z.B.: -O^- , -NH_2 , -NR_2 , -OH , -OCH_3 bzw. -OR , -NH-CO-R , -O-CO-R , $\text{-C}_6\text{H}_5$ od.ä., -Br , -Cl , -I , -F verringert die Basen-Stärke (K_B bzw. Erhöhung pK_B) bzw. senkt die Säure-Stärke (pK_S)

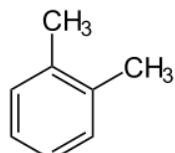
-M-Effekt (negativer mesomerer Effekt) durch Substituenten mit einer starken Elektronegativität, positiven Ladungen oder fehlenden Elektronen-Paaren, entziehen dem Kern π -Elektronen dadurch wird elektrophiler Angriff erschwert und die Reaktions-Geschwindigkeit wird verringert

z.B.: -CO-O-R , -COOH , -CHO , -CO-R , -CN , -CH=CH-COOH , -NO_2 , SO_3H erhöhen die Säure-Stärke (K_S bzw. Verringerung pK_S)

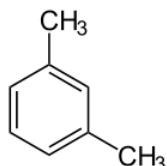
I- und M-Effekt können gleichgerichtet oder konkurrierend sein

Substituenten 1. Ordnung bewirken vorrangig eine Aktivierung und Bindung an der ortho- oder para-Position (direkte oder übernächste Nachbar-Stellung, Position 2 bzw. 4) besonders dann, wenn M- und I-Effekt gleichgerichtet sind und ein positives Vorzeichen haben

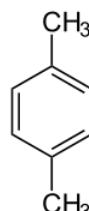
Substituenten 2. Ordnung bewirken vorrangig eine Aktivierung und Bindung an der meta-Position (Position 3, indirekte Nachbar-Stellung)
besonders dann, wenn M- und I-Effekt negative Vorzeichen haben



ortho-Toluene
(o-Toluol)



meta-Toluene
(m-Toluol)



para-Toluene
(p-Toluol)

Erst-Substituent	I-Effekt	M-Effekt	dirigierender Effekt
-COOH, -CN, -NO ₂	-	-	meta
-NR ₃ ⁺	-	/	meta
-OH, -OR, -NH ₂ , -NR ₂ -F, -Cl, -Br, -I	-	+	ortho para
-O ⁻	+	+	ortho para
-R	+	/	ortho para

Definition(en): mesomere Effekte, M-Effekt

Der Einfluss von Fremd-Atomen im Ring (heterocyclisch) oder Atomen- bzw. Atom-Gruppen mit freien Elektronen-Paaren oder Doppel-Bindungen auf die π -Elektronen-Konstellation im aromatischen Ring oder in konjugierten Systemen nennt man mesomere Effekte.

Dadurch kommt es zur Beeinflussung der Positionierung von Substituenten sowie der Reaktions-Geschwindigkeit.

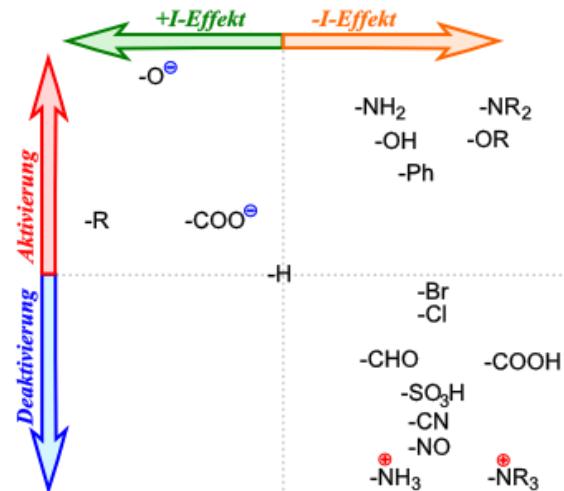
Erst-Substituent	induktions-Effekt mesomerer Effekt	I	M	Reaktivität (im Vergleich zu Benzen)	dirigiert Zweit-Substituenten nach ...
-OH -OR -NH ₂	-I < +M			viel größer	ortho, para
-R	+I			größer	ortho, para
-H	Vergleichsstandard	0	0		
-Cl -Br	-I > +M			kleiner	ortho, para
-NO ₂ -CHO -SO ₃ H -COOH -COOR	-I, -M			viel kleiner	meta

weitere Daten / Informationen zu den Effekten:

Wirkung	? -dirigierend	Substituenten
aktivierend	ortho-, para-	-OH -CH ₃ -NH ₂
de(s)aktivierend	meta-	-NO ₂ -CN -SO ₃ H -CHO -COOH
	ortho-, para	-F, -Cl, -Br, -I

Substituent	ortho- [%]	para- [%]	o- + p- [%]	meta- [%]
-OH	50	50	100	Spuren
-Cl	30	70	100	Spuren
-Br	37	62	99	1
-CH ₃	59	37	96	4
-SO ₃ H	21	7	28	72
-CHO			28	72
-COOH	19	1	20	80
-CN			19	81
-NO ₂	6	<1	7	93

Q: <http://www.guidobauersachs.de/oc/aroma1.html>



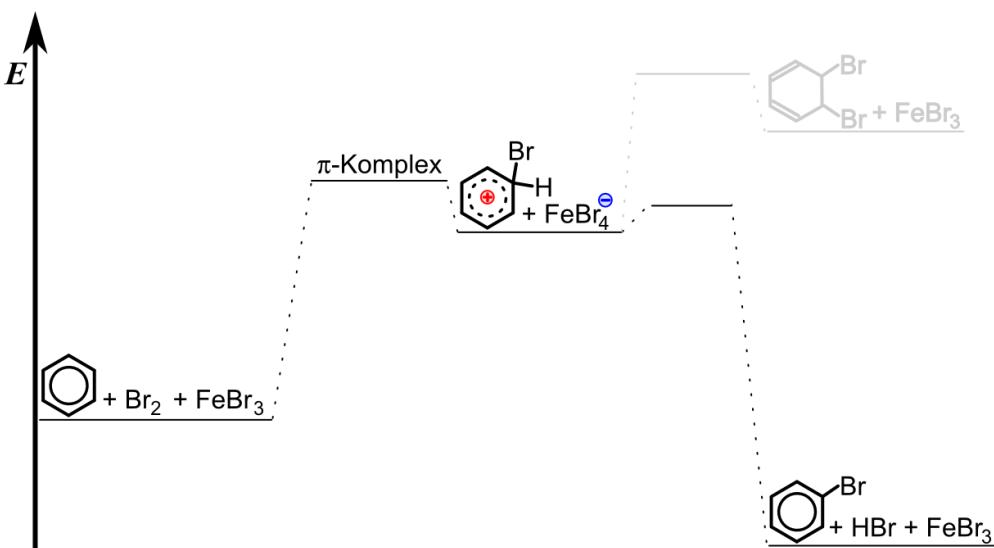
nach Q: www.chemgapedia.de

		Substituent	aktivierend	dirigierend nach
Aktivierung	-NH ₂	stark	ortho / para	
	-NHR			
	-NR ₂			
	-OH			
	-OR			
	-NHCO-R			
	-OCO-R			
	-R			
	=N			
	=CH-CH-R			
Deaktivierung	-H	schwach	meta	
	-F			
	-Cl			
	-Br			
	-I			
	-CHO			
	-CO-R			
	-COOH			
	-COCl			
	-C≡N			

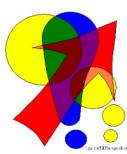
Stoff	Formel	relative Bromierungs-Geschwindigkeit
Bromethen	BrHC=CH ₂	0,032
Ethen	H₂C=CH₂	1
1,2-Dichlorethen	ClHC=CHCl	50
Propen	H ₂ C=CH-CH ₃	96
2,3-Dimethylbut-2-en	H ₃ C-C(CH ₃)=C(CH ₃)-CH ₃	93'000

Aufgaben:

1. Ein Mitschüler behauptet: "Von den Arenen gibt es zwar eine homologe Reihe, die wird aber nicht so gerne aufgestellt, weil die Strukturen immer wieder andere Ring-Formen ergeben." Setzen Sie sich mit der Behauptung auseinander!
2. Von KEKULÉ wurden 216 verschiedene Struktur-Formeln zusammengestellt, die zur Summen-Formel C_6H_6 passen. Wieviele finden Sie?
3. Skizzieren Sie für Lindan die fehlenden Keilschrift-Formeln mit den enthaltenen Wasserstoff-Atomen!
4. Bauen Sie die Lindan-Moleküle mit einem Mokül-Baukasten nach! Überprüfen Sie, ob sie sich durch Drehungen ineinander überführen lassen!
5. Erläutern Sie das nachfolgende Energie-Niveau-Schema für mögliche Reaktionen am Benzene!



6. Erstellen Sie eine Zusammenfassung in Stichpunkt-Form zum Thema Benzene!
7. Erstellen Sie ein MindMap oder ein ConceptMap zum Thema Arene! für die gehobene Anspruchsebene:
8. Erklären Sie warum die Addition von Brom an Ethen 15x schneller abläuft als bei 2,3-Dimethylbut-2-en! Warum ist dann die Addition von Brom an 1,2-Dichlorethen rund 50x schneller als bei Ethen?



Hinweise zu den Gitterstrukturformeln (Minigrafiken):

Q: de.wikipedia.org bzw. commons.wikimedia.org verschiedene Autoren: NEUROtiker, Bryan Derksen, Kamil Filip Ulryk, Dschanz, Cacycle, Leyo, Calvero, Emeldir, ... diverse Graphiken sind vom Autor selbst ((c,p) lsp: dre)

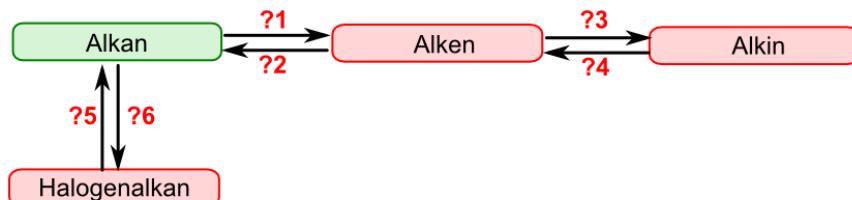
Wegen der im Allg. fehlenden Schöpfungshöhe, der meist als public domain freigegebenen Grafiken und der Sperrigkeit der Quellen-Angaben verzichten wir hier auf einen Einzelnachweis für jede einzelne Abbildung.

komplexe Übungs-Aufgaben (z.B. zur Vorbereitung auf Klausuren usw.)

1. Vergleichen Sie Alkane, Alkene und Alkine in einer geeigneten Tabelle!
2. Wie groß sind die charakteristischen Bindungs-Winkel bei den Alkanen, Alkenen und Alkinen? Welche Konsequenzen resultieren aus den Bindungs-Winkeln für die Molekül-Struktur?
3. Geben Sie alle Struktur-Isomere des Pentens mit einer Strukturformel und dem exakten Namen an!
4. In einem Versuch will man 2,3-Dimethylbut-2-en mit Chlorwasserstoff reagieren lassen. Welche Produkte kann man erwarten? Wenn es mehrere sein könnten, dann machen Sie Aussagen zur Rang-mäßigen Abstufung der Anteile! Sollte nur ein Produkt entstehen können, dann begründen Sie dies!
5. Vergleichen Sie die Alkene mit den Aromaten (Arenen)!
6. In einem Reaktions-Gefäß befindet sich ein Gemisch aus Isomeren von Z/E-Isomeren von Pent-2-en.
 - a) Wieviele verschiedene Isomere sind im Gemisch enthalten? Begründen Sie mit Hilfe von Struktur-Formeln!
 - b) Wieviele verschiedene Isomere findet man nach der Hydrierung aller Ausgangsstoff-Moleküle? Begründen Sie Ihre Meinung!
7. Übernehmen Sie die folgende Tabelle und füllen Sie diese vollständig aus!

	Alkane	Alkene	Alkine	Arene
Beispiel	Ethan	Ethen	Ethin	Benzen
Hybridisierung				
typischer Bindungs-Winkel				
räumliche Anordnung				
Anordnung der π -Elektronen				
funktionelle Gruppe bzw. Struktureinheit				
typische Reaktion(styp)en				
typische Reaktions-Produkte				

8. Geben Sie für die nummerierten Fragezeichen jeweils eine passende chemische Gleichung an! Als Ausgangs-Stoff soll der Alkan Propan verwendet werden!



9. Bestimmen Sie die Reaktions-Typen für die Reaktionen im obigen Schema!
10. Erweitern Sie das Schema um weitere Reaktionen und Stoff-Gruppen und ergänzen Sie fehlende / bekannte Reaktionen!
11. Übernehmen Sie die weiter hinten folgende Systematisierungs-Tabelle und füllen Sie diese aus!

12. Erstellen Sie 20 Lern-Karten im Format A6 (Vorderseite: Frage / Aufgabe; Rückseite: Antwort / Lösung) zum Thema Kohlenwasserstoffe! Tauschen Sie Ihre Karten mit anderen Kursteilnehmern und kontrollieren Sie Ihr Wissen und Können!

13. Isobuten ist eine wichtige Basis-Chemikalie in der Chemie-Industrie. Jährlich wird davon mehr als 1 Mio. Tonnen produziert und weiterverarbeitet.

Isobuten ist ein farbloses, brennbares Gas mit einer größeren Dichte als Luft ($2,6 \text{ kg/m}^3$).



Mit Luft oder reinem Sauerstoff bildet es explosive Gemische. In größeren Konzentrationen wirkt es narkotisierend und erstickend. Eine Verflüssigung ist unter erhöhtem Druck gut möglich.

Ein beliebte Verwendung ist die als Grundstoff für die Kaugummiherstellung. Dazu wird Isobuten polymerisiert.

a) Stellen Sie die Summen- und die vollständige Struktur-Formel auf!

b) Geben Sie den systematischen (IUPAC-)Namen von Isobuten an!

**c) Stellen Sie ein Reaktions-Schema für die Bildung von Polyisobuten auf!
(Das Reaktions-Prinzip und die Ketten-Verlängerung muss erkennbar sein!)**

d) Geben Sie 2 weitere Reaktionen (unterschiedlicher Reaktions-Typen) für Isobuten an! Stellen Sie jeweils eine Beispiel-Gleichung auf und ermitteln Sie den Reaktions-Typ!

e) Bei der vollständigen Oxidation von Isobuten wurden 175 ml CO_2 gebildet. Welches Volumen an Isobuten wurde dabei verbrannt? Geben Sie auch die Masse des Isobuten's an!

für die gehobene Anspruchsebene:

14. ergänzend zur vorlaufenden Aufgabe!

Einen Großteil des Isobuten's gewinnt man durch fraktionierte Destillation von Erdöl. In der "Isobuten"-Fraktion befinden sich noch weitere Isomere von Buten. Um die verschiedenen Bestandteile voneinander zu trennen, bringt man die Fraktion mit Wasser zur Reaktion. Isobuten reagiert dabei 100x schneller als die anderen Isomere. Als Katalysator verwendet man hier Schwefelsäure. Das vorrangig gebildete 2-Methylpropan-2-ol wird anschließend durch Erhitzen wieder in Isobuten und Wasser gespalten.

In modernen Anlagen setzt man heute Zeolithe zur Trennung der verschiedenen Bestandteile der Isobuten-Fraktion ein. Zeolithe sind kristalline, grobporige, schwamm-artige Feststoffe (Alumosilikate), die sich durch selektives Adsorptions-Verhalten auszeichnen.

a) Geben Sie mindestens 2 andere Isomere des Buten's als Struktur-Formel an (außer Isobuten!) und benennen Sie diese exakt!

b) Geben Sie die Reaktionen für die chemische Abtrennung des Isobuten's aus der Isobuten-Fraktion an!

c) Erläutern Sie, aufgrund welcher strukturellen Eigenschaft(en) Isobuten besonders gut in bestimmten Zeolithen eingelagert wird! (Gehen Sie dabei vergleichend auf andere Isomere des Buten's ein!)

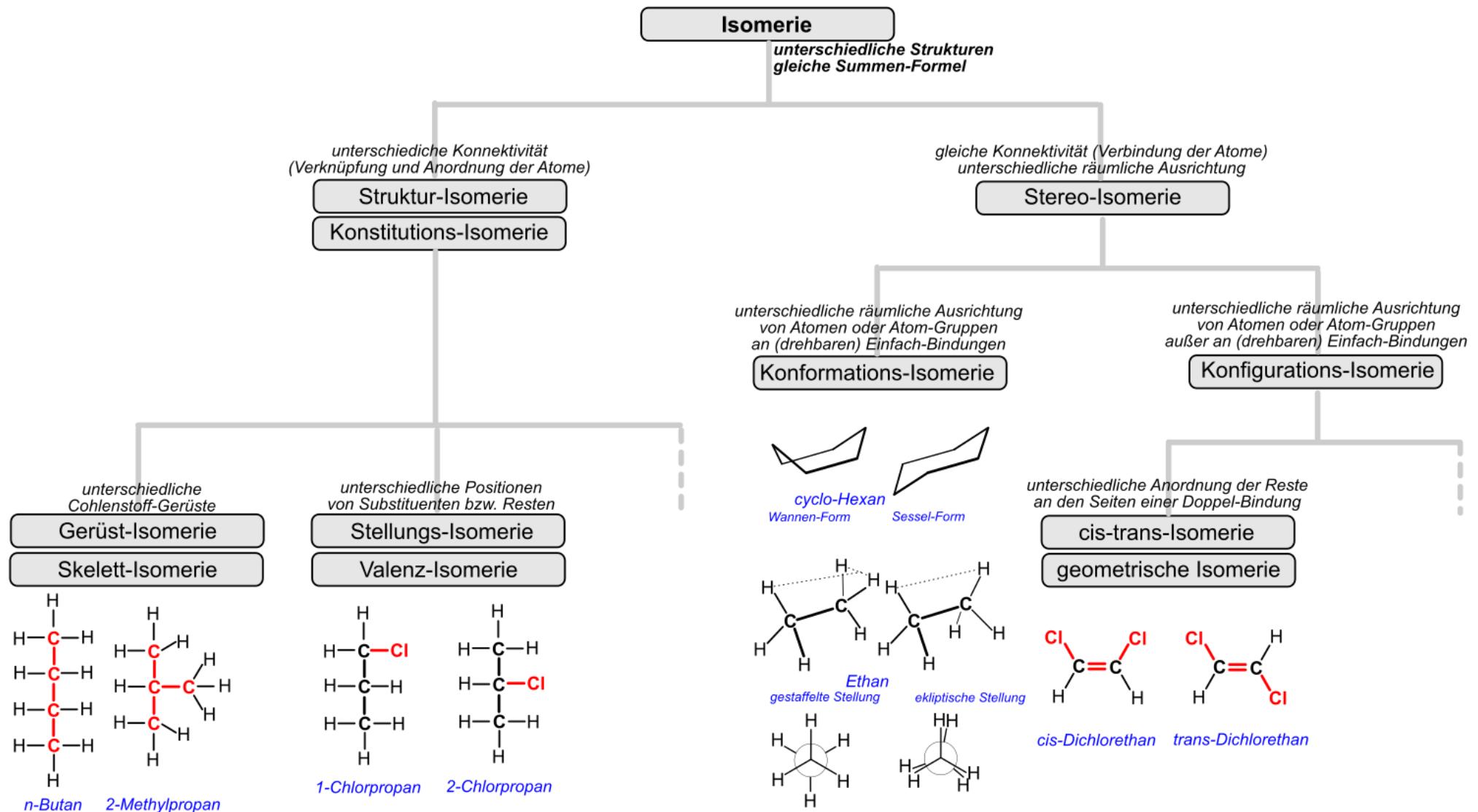
d) Ein verschlossener Glas-Kolben mit einem Eigengewicht von 56 g enthält statt Luft Isobuten. Umwieviel Prozent ist der Kolben schwerer / leichter im Vergleich zur Luft-Füllung?

Übersicht / Vergleich / Systematisierung / Gegenüberstellung Kohlenwasserstoffe

	Alkane	Alkene	Alkine	Arenen
allg. Summenformel				
Namens-Endung				
C-C-Bindungen				
Struktur Isomerie				
Eigenschaften (allg.)				
- physikalische				
- Tendenz in homol. Reihe				
- gemeinsame phys. E.				
- chemische (typische Reaktionen)				

	Alkane	Alkene	Alkine	Arene
- Besonderheiten				
- gemeinsame chem. E.				
- Nachweise Hinweis-Reaktionen				
natürliche Vorkommen				
Herstellung				
Verwendung				
bekannte Vertreter				
Verwendung spez. Vertreter				
Beispiel C3	Propan	Propen	Propin	C6: Benzen
Bau, Formel				
Eigenschaften				
Verwendung				

Isomerie-Arten (für Kohlenwasserstoffe und Halogen-Derivate)



Literatur und Quellen:

- /1/ WÜNSCH, Prof. Dr. Karl-Heinz; MIETCHEN, Doz. Dr. Ralf; EHLERS, Dr. Dieter:
Organische Chemie – Grundkurs.- Berlin: Dt. Verl. d. Wissenschaften; 1986; 5. be-
richt. Aufl.
ISSN 0233-0806
- /2/ FITTKAU, Dr. Siegfried:
Organische Chemie.-Jena: G. Fischer Verl.; 1984; 5., überarb. Aufl.
- /3/ BOTSCHE, Walter; HÖFLING, Erich; MAUCH, Jürgen:
Chemie und Versuch, Theorie und Übung.- Frankfurt am Main: Verl. M. Diesterweg;
Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg: Verl. Sauerländer; 1984; 2., neubearb. Aufl.
ISBN 3-425-95421-0
ISBN 3-7941-2522-3
- /4/ HÄUSLER, Karl:
Chemie kompakt – Formeln, Regeln, Gesetze.-München: R. Oldenburg Verl.; 1994;
1. Aufl.
ISBN 3-486-88567-7
- /5/ SCHLEIP, Alfred; KÖHLER, Georg:
Fundamentum CHEMIE – Sekundarstufe I – Lehr- und Arbeitsbuch.-Bonn: Ferd.
Dümmlers Verl.; 1994
ISBN 3-427-43101-0
- /6/ LÜTHJE – GALL - REUBER:
Verf.: THOMAS, Dr. Wolfgang; QUANTE, Marion; QUANTE, Uwe; HEFELE, Gerd:
Lehrbuch der Chemie – Organische Chemie.-Frankfurt am Main: Verl. M. Diesterweg;
1983
ISBN 3-425-050496-6
- /7/ WHITE, Emil H.:
Grundlagen der Chemie für Biologen und Mediziner.-Stuttgart: Kosmos – Gesell. d.
Naturfreunde; Franckh'sche Verlagshandlung; 1973.- 3. verbesserte Aufl.
ISBN 3-440-03981-1
- /8/ Chemie – Lehrbuch für Klasse 9
(TEICHMANN, Jochen; OBST, Heinz; ARNDT, Barbara); Hrsg.: TEICHMANN;
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1980; 11. Aufl.
- /9/ Chemie – Lehrbuch für Klasse 8
(ARNDT, Barbara; LANGE, Peter; OBST, Heinz; TEICHMANN, Jochen);
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1985; 6. Aufl.
- /10/ Organische Chemie – Lehrbuch für die Oberschule 9. und 10. Klasse
(HRADETZKY, Albert; WOLFFGRAMM, Horst; RENNEBERG, Werner);
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1967
- /11/ Schüler-DUDEN: Die Chemie
Mannheim: Bibliogr. Inst. & F. A. Brockhaus; überarb. Aufl.
ISBN

-
- /12/ HAFNER, Lutz:
Biochemie – Materialien für den Sekundarbereich II – Chemie.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1993
ISBN 3-507-10604-3
- /13/ HAFNER, Lutz:
Einführung in die Organische Chemie – Unter besonderer Berücksichtigung der Biochemie – Materialien für den Sekundarbereich II – Chemie.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1976; 2. Aufl.
ISBN 3-507-10600-0
- /14/ OEHMICHEN, Jobst:
Chemie für Landwirte.-Alfeld-Hannover: Verl. M. & H. Schaper; 1989.-2. überarb. u. erw. Aufl.
ISBN 3-7944-0147-6
- /15/ ANDERS, A.; DEIBNER, H.; PAAR, F.; SCHWARZER, J.; SINDEL, G.:
Chemie – Fachschule Technik.-Troisdorf: Bildungsverl. EINS (Stam); 1994.-2. Aufl.
ISBN 3-8237-0039-1
- /16/ HACKL, Manfred; VOLKMANN, Hans; ...:
Chemie für Fachoberschulen – Ausgabe B.-Stuttgart, Dresden: Klett Verl. f. Wissen u. Bildung; 1993.-1. Aufl.
ISBN 3-12-804300-0
- /17/ JÄCKL, Manfred; RISCH, Karl (Hrsg.):
Chemie heute – Sekundarbereich II.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1991
ISBN 3-507-10618-3
- /18/ KIRSCH, Wolfgang; MANGOLD, Marietta; SCHLACHTER, Brigitte; TSCHIEDEL, Martina:
Abitur clever vorbereitet – Chemie (Schülerhilfe).-Potsdam: tandem Verl.
ISBN 978-3-8427-0361-2
(für Schüler sehr zu empfehlen; die Chemie kurz gefasst; Kosten-günstig)
- /1/ :
ISBN
- /1/ :
ISBN

/A/ Wikipedia
<http://de.wikipedia.org>

Die originalen sowie detailliertere bibliographische Angaben zu den meisten Literaturquellen sind im Internet unter <http://dnb.ddb.de> zu finden.

Abbildungen und Skizzen entstammen den folgende ClipArt-Sammlungen:

/A/ 29.000 Mega ClipArts; NBG EDV Handels- und Verlags AG; 1997

/B/

andere Quellen sind direkt angegeben.

Alle anderen Abbildungen sind geistiges Eigentum:

/I/ lern-soft-projekt: drews (c,p) 2006-2020 lsp: dre
für die Verwendung außerhalb dieses Skriptes gilt für sie die Lizenz:



CC-BY-NC-SA



Lizenz-Erklärungen und –Bedingungen: <http://de.creativecommons.org/was-ist-cc/>
andere Verwendungen nur mit schriftlicher Vereinbarung!!!

verwendete freie Software:

Programm	Hersteller:
Inkscape	inkscape.org (www.inkscape.org)
CmapTools	Institute for Human and Machine Cognition (www.ihmc.us)
ChemSketch	ACD Labs (Advanced Chemistry Development, Inc.) (www.acdlabs.com)

- (c,p)1998 - 2020 lern-soft-projekt: drews -■
- 18069 Rostock; Luise-Otto-Peters-Ring 25 -■
- Tel/AB (0381) 760 12 18 FAX 760 12 11 -■