

Kapitel 5: Eigenschaften und Reaktionen von Kohlenwasserstoffen

Inhalt

<u>Kapitel 5: Eigenschaften und Reaktionen von Kohlenwasserstoffen.....</u>	<u>1</u>
<u>Inhalt.....</u>	<u>2</u>
<u>Oxidationszahlen bei organischen Verbindungen.....</u>	<u>3</u>
<u>Aufgaben zur Bestimmung von Oxidationszahlen:.....</u>	<u>4</u>
<u>Viskosität.....</u>	<u>5</u>
<u> Vergleich von Viskositäten verschiedener Flüssigkeiten.....</u>	<u>5</u>
<u>Was sind die molekularen Ursachen der verschiedenen Viskositäten?.....</u>	<u>6</u>
<u>Zusatzinformationen zu Van der Waals-Kräften.....</u>	<u>7</u>
<u>Die Entstehung von Van der Waals-Bindungen.....</u>	<u>8</u>
<u>Löslichkeit.....</u>	<u>9</u>
<u> Gründe für den apolaren Charakter der Alkane.....</u>	<u>9</u>
<u>Flecken und ihre Entfernung.....</u>	<u>11</u>
<u>Brennbarkeit der Alkane.....</u>	<u>12</u>
<u>Halogenierung.....</u>	<u>13</u>
<u> Bromierung von Hexan (theoretischer Versuch).....</u>	<u>13</u>
<u> Mechanismus der Radikalischen Substitution:.....</u>	<u>14</u>
<u>Energetische Betrachtung der radikalischen Substitution.....</u>	<u>16</u>
<u> Berechnung der Gesamtenergie der Reaktion:.....</u>	<u>16</u>
<u>Halogenalkane.....</u>	<u>17</u>
<u> Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen.....</u>	<u>17</u>
<u> Verbot der FCKWs.....</u>	<u>17</u>
<u> Nomenklatur der Halogenalkane.....</u>	<u>18</u>
<u>Die elektrophile Addition.....</u>	<u>19</u>
<u> Mechanismus der elektrophile Addition am Beispiel des Ethanol:.....</u>	<u>19</u>
<u> Beispiele für Additionsreaktionen</u>	<u>20</u>
<u>Zwei Carbokationen - Carbiniumion und Carboniumion.....</u>	<u>20</u>
<u>Die Eliminierung.....</u>	<u>21</u>
<u>Wiederholungsaufgaben.....</u>	<u>22</u>
<u>☺☺☺☺☺☺☺ 50 richtig lustige Fragen zur Testvorbereitung ☺☺☺☺☺☺☺.....</u>	<u>23</u>

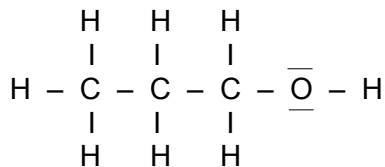
Oxidationszahlen bei organischen Verbindungen

Die Oxidationszahlen sind „gedachte“ Ladungen. Man verwendet sie vor allem an Elementen in Verbindungen, welche selbst keine erkennbare Ladung haben.

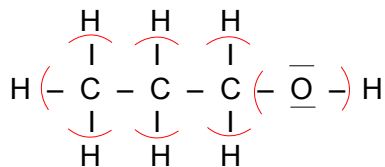
Die Oxidationszahl eines Elementes zeigt die Ladung, welches das Atom hätte, wenn die Bindungselektronen dem jeweilig elektronegativeren Partner zugeordnet werden.

Regeln zum Bestimmen der Oxidationszahlen bei organischen Verbindungen:

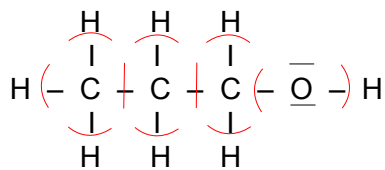
1. Valenzstrichformel zeichnen:



2. Die Bindungselektronen dem jeweils elektronegativerem Element zuordnen:



3. Sind die Elektronegativitäten zwischen zwei Elementen gleich, so wird das Bindungselektronenpaar beiden (also geteilt) zugeordnet:



4. Nun wird noch gezählt, wie viel Elektronen das jeweilige Atom berühren. Diese Anzahl wird mit der jeweiligen „normalen“ Anzahl im ungeladenen Zustand (ablesbar aus der Hauptgruppen-Nummer im PSE) verglichen. Die Differenz entspricht der Oxidationszahl mit umgekehrten Vorzeichen.

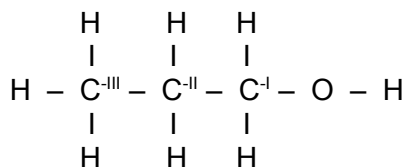
normal:

C = 4. HG □ 4 Valenzelektronen

H = 1. HG □ 1 Valenzelektron

O = 6. HG □ 6 Valenzelektronen

hier:



Alle H haben kein Valenzelektron ⇒ Oxidationszahl = I (da durch den Mangel eines negativen Elektrons alles +I positiver wird)

Das erste C hat 7 anstelle von 4 Elektronen ⇒ -III

Das zweite C hat 6 anstelle von 4 Elektronen ⇒ -II

Das dritte C hat 5 anstelle von 4 Elektronen ⇒ -I

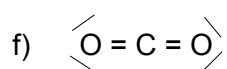
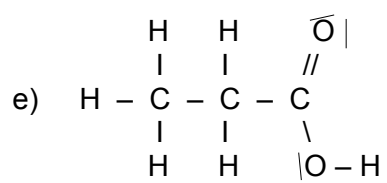
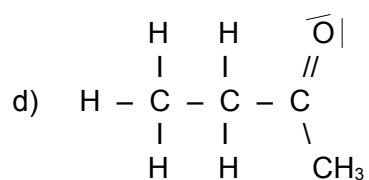
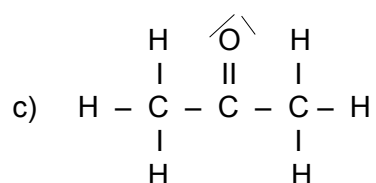
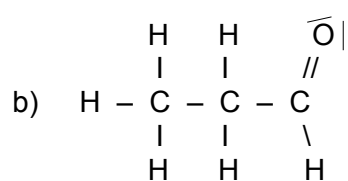
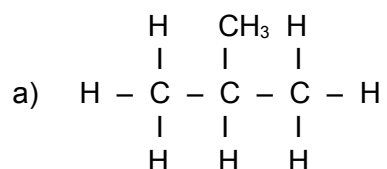
Sauerstoff hat 8 anstelle von 6 Elektronen ⇒ -II

Aufgaben zur Bestimmung von Oxidationszahlen:

1. Bestimme alle Oxidationszahlen in folgenden Verbindungen:

a) Methanol b) Heptan c) 2,2 Dimethyl-Propan d) Ethanol e) 2Chlor-Butan f) 3-Hydroxy, 3 Methyl-Hexan

2. Bestimme alle Oxidationszahlen in folgenden Verbindungen:



Viskosität

In diesem Kapitel lernst Du einiges zu Eigenschaften und Verwendung von Alkanen. Zuerst soll eine besondere Eigenschaft von Flüssigkeiten untersucht werden.

Dazu werden in einem Experiment 5 Flüssigkeiten nach der Fallgeschwindigkeit einer Metallkugel untersucht. Eine Reihenfolge der Geschwindigkeit soll bestimmt werden.

Benzin > **Wasser** > **Diesel** > **Pflanzenöl** > **Paraffin**
 C_8H_{18} > H_2O > z.B.: $C_{14}H_{30}$ > z.B.: $C_{30}H_{62}$ > z.B.: $C_{22}H_{46}$

Wie kann man aber unterschiedlichen Messergebnisse erklären?

⇒ **Flüssigkeiten unterscheiden sich in ihrer „Zähigkeit“. Diese physikalische Eigenschaft nennt man Viskosität. Je höher die Viskosität dabei ist, desto dickflüssiger ist die Substanz.**

Informationen zur Viskosität

- Der Begriff „Viskosität“ hat seinen Ursprung im lateinischen Wort für Mistel „viscum“, da früher aus ihren Beeren zäher Vogelleim hergestellt wurde
- Physiker unterschieden zwischen Newton'schen Flüssigkeit und nicht-Newton'sche Flüssigkeiten, wie Margarine oder Vanilleeis.
- Bei Alkanen hat Nonan eine Viskosität ähnlich der von Wasser
- ihre Maßeinheit ist $N \cdot s / m^2$ (mPa/ s)
- Der Fall der Kugel ist abhängig von der nach oben gerichtete Auftriebskraft F_A , der nach unten gerichtete Gewichtskraft F_G , der nach oben gerichtet Reibungskraft F_R
- Paraffin wird als Schmiermittel z.B. in Waffenöl und Vaseline benutzt

Vergleich von Viskositäten verschiedener Flüssigkeiten

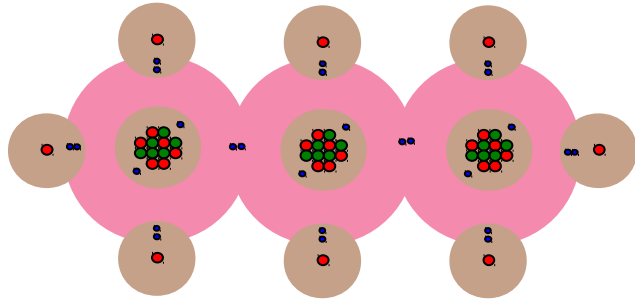
Flüssigkeit	Viskosität [N·s/ m ²]
Pentan	0,23
Hexan	0,32
Heptan	0,41
Oktan	0,54
Nonan	0,71
Dekan	0,92
Petroleum	0,65
Wasser	1,00
Ethanol	1,19
Quecksilber	1,50
Traubensaft	2-5
Blut (37°C)	4-25
Kaffeesahne	ca. 10
Olivenöl	ca. 102
Honig	ca. 104
Paraffinöl	110 - 230
Bitumen	ca. 1010
Glycerin	1480
Asphalt	100000

Was sind die molekularen Ursachen der verschiedenen Viskositäten?

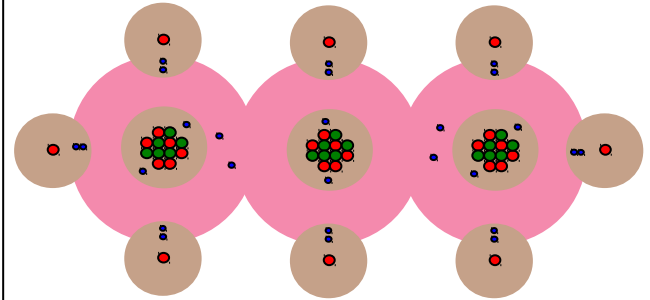
Beim Fallen einer Kugel durch verschiedene Flüssigkeiten sieht man deutlich eine Zunahme der Viskosität bei langkettigen Molekülen.

⇒ Langkettige Moleküle haften scheinbar besser zusammen, so dass eine fallende Kugel einen größeren Widerstand beim Fallen hat.

a) Idealfall - völlig symmetrische Verteilung der Elektronen (Bsp.: C_3H_6)



b) Normalfall - asymmetrische Verteilung der Elektronen

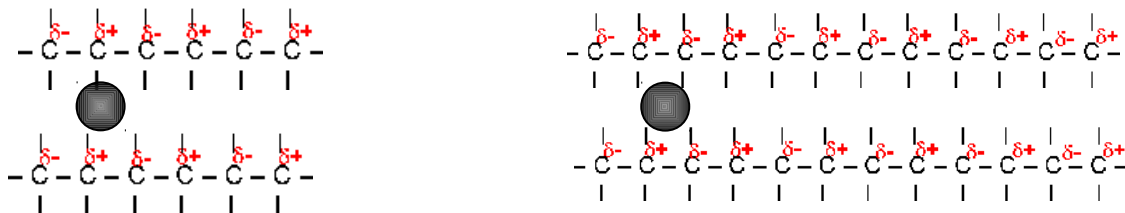


⇒ δ^- δ^+ δ^-
 ⇒ **kurzeitige Dipole bilden sich, es kommt zur zwischenmolekularen Anziehung!**

Elektronen bewegen sich zwischen den Atomen, was zu einer momentanen, ungleichmäßigen Ladungsverteilung im Molekül führt. Es bilden sich temporäre Dipole. Man spricht auch von asymmetrischen Ladungsverteilungen. Als Folge kommt es zu Wechselwirkungen mit anderen Molekülen, das heißt der Pluspol eines Dipols induziert beim Nachbarmolekül einen Minuspol. So entsteht dort ein induzierter Dipol.

Ursache für die Zunahme der Viskosität bei langkettigen Molekülen sind die mit steigender Kettenlänge zunehmenden „Van der Waals-Kräfte“. Sie bilden sich besonders bei langen und unverzweigten Alkanketten aus

Der Einfluss der VdW-Kräfte ist durch eine einfache Modellvorstellung leicht zu erkennen:



Die Metallkugel muss bei kurzkettigen Alkanen viel weniger Bindungen aufspalten, sie fällt schneller ⇒ die Flüssigkeit hat eine geringere Viskosität

Ursache für die unterschiedlichen Viskositäten sind zwischenmolekulare Kräfte in einer Flüssigkeit. Besonders die Van der Waals-Kräfte sind ausschlaggebend. Ihre Ursache sind kurzzeitige Dipole

Aufgaben

1. Warum spricht man bei Viskosität auch von der „inneren Reibung“?
2. Nenne hoch viskose Flüssigkeiten des Alltags
3. Stelle einen Viskositätsvergleich bei Isomeren Alkanen an (z.B. n-Pentan & iso-Pentan)
4. Aceton hat eine Viskosität von nur 0,33. Kannst Du Ursachen erkennen, die mit seinem Aufbau zu tun haben?
5. Erkläre mit Hilfe von Zeichnungen Van der Waals-Kräfte und ihre Wirkung besonders auf Flüssigkeiten langkettiger Kohlenwasserstoffe
6. Wiederhole die Einflussfaktoren auf die Viskosität einer Flüssigkeit

Zusatzinformationen zu Van der Waals-Kräften

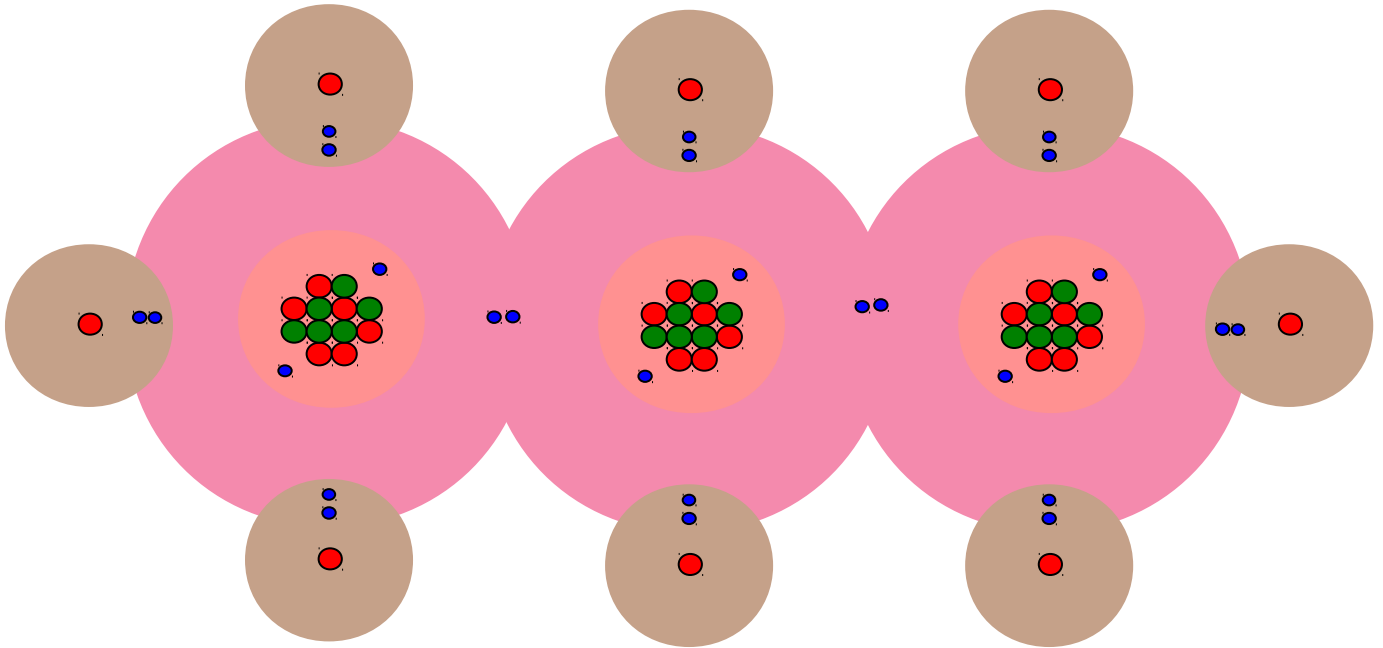
- Benannt nach dem Physiker Johannes Diderik van der Waals
- im Vergleich zur Atombindung und Ionenbindung sind sie nur eine schwache Bindungskraft
- sie treten immer auf (!), man bemerkt sie aber meist nur in Flüssigkeiten, die keine Ionenbindungen haben.

Das bedeutet, einfach ausgedrückt, dass sich zu einem bestimmten Zeitpunkt wesentlich mehr Elektronen auf der einen Seite des Atoms befinden als auf der gegenüberliegenden Seite. Die daraus entstehende elektrische Anziehung ist schwach und hat nur eine geringe Reichweite.

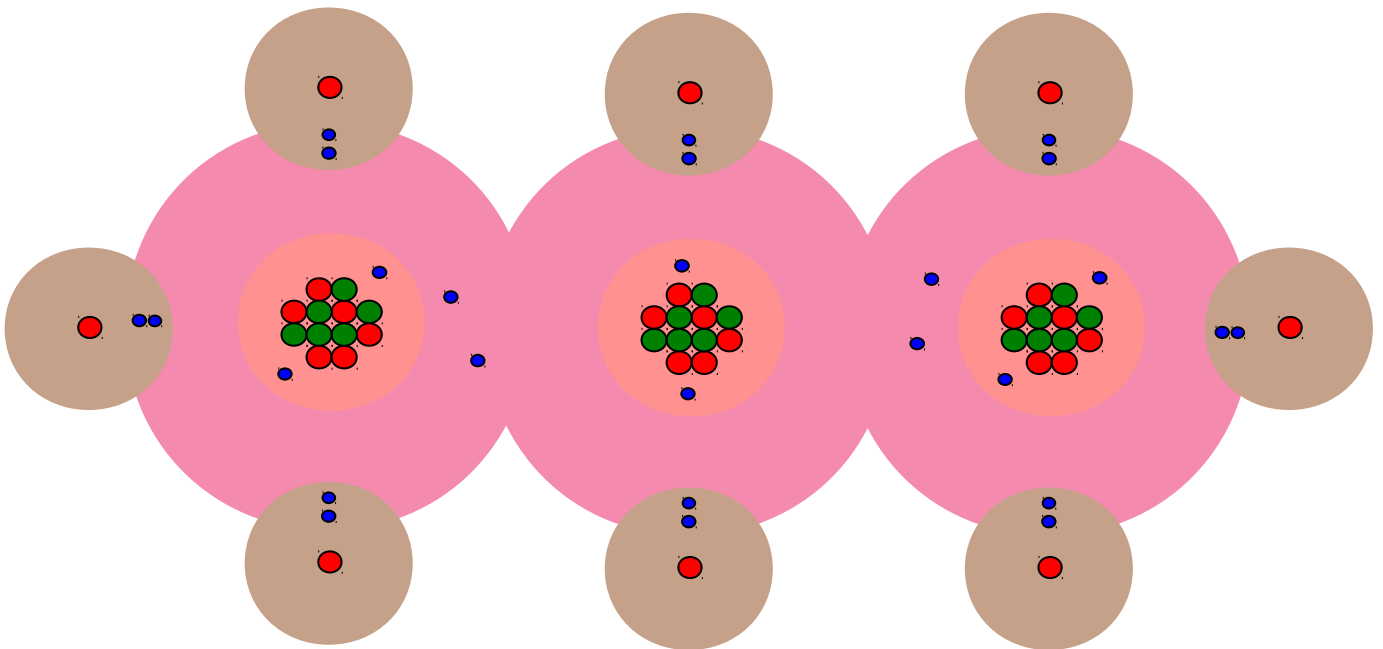
- Das Zustandekommen von Van-der-Waals-Bindung ist sehr vom Abstand der Moleküle abhängig. Zwei Atome beziehungsweise Moleküle müssen sich also sehr nahe kommen, bevor es zu einer Wechselwirkung kommt.
- Diese Annäherung ist umso schwieriger, je verzweigter die Moleküle sind und je stärker sie sich bewegen. Mit anderen Worten: die Viskosität nimmt ab, je höher die Temperatur ist, also je mehr kinetische Energie die Moleküle haben. Mit steigender Temperatur reißen Van-der-Waals-Bindungen auf. Dies ist bei nicht ionogenen Flüssigkeiten in der Regel der Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Zustand.
- Anschauliche Auswirkung der Van-der-Waals-Kräfte - Geckos (Reptilien), nutzen die Van-der-Waals-Kräfte, um an senkrechte Flächen zu klettern. Sie haben dazu Haftballen unter ihren Füßen mit sehr vielen feinen Härchen. Durch jedes kleine Härchen kommt es ein wenig zur Anziehung mit, also zur Wechselwirkung mit der glatten Oberfläche. Durch die hohe Anzahl der Härchen, reicht diese Kraft aus, Geckos sogar kopfüber unter Glas laufen zu lassen.
- Das längste Experiment: Der Physiker der Universität Queensland in Brisbane, Australien Thomas Parnell (1881-1948), startete 1930 ein Experiment mit dem „Feststoff“ Pech (Rückstand bei der Teerdestillation), welches sogar mit einem Hammer zertrümmert werden kann. Vor 70 Jahren füllte er einen Trichter mit Pech. Er wollte zeigen, dass es bei Raumtemperatur eigentlich (sehr!) zähflüssig ist. (Ca. 100 000 000 000 viskoser als Wasser). Schon 1938 tropfte der erste Tropfen aus dem Trichter. (1947, 1954, 1962, 1970, 1979, 1988 und 2000 weitere. Für ca. 2012 wird der nächste erwartet.
Webcam mms://drop.physics.uq.edu.au/PitchDropLive

Die Entstehung von Van der Waals-Bindungen

a) Idealfall - völlig symmetrische Verteilung der Elektronen (Bsp.: C₃H₆)



b) Asymmetrische Verteilung der Elektronen



δ^-

δ^+

δ^-

Löslichkeit

Aus der achten und der zehnten Klasse kennst Du schon ein paar Eigenschaften von Flüssigkeiten. Dazu gehört auch die Löslichkeit. Während Du damals die Löslichkeit von Feststoffen, wie Salzen in Wasser untersucht hast, wirst Du diesmal etwas über die Löslichkeit von Alkanen lernen.

V: Mische Fett und Wasser im RG. Anstelle des Fetts können auch Flüssigkeiten wie Öl, Benzin, Paraffin untersucht werden. Teste auch die Löslichkeit der Stoffe untereinander.

B: Bei vielen Flüssigkeitgemischen sieht man deutlich 2 Phasen im RG. Ein Einfärben der wässrigen (zur Identifizierung) mit KMnO_4 oder Tinte ist leicht möglich.

S: Alle flüssigen Alkane sind (wie sehr viele organische Lösungsmittel) unpolar, also Wasser abstoßend (=hydrophob). Mischt man Alkane mit Wasser, ergibt sich für einen kurzen Zeitraum eine „**Emulsion**“ - nach wenigen Sekunden entmischt sich aber alles in zwei **Phasen**. Die Alkane schwimmen dabei immer oben, da sie in der Regel eine geringere Dichte als Wasser haben.

**Als so genannte Fett liebende Lösungsmittel, lösen sich Alkane gut untereinander.
Auch Fette und Öle können sie lösen (=lipophil).**

Gründe für den apolaren Charakter der Alkane

Die C-H Bindung der Alkane ist durch die geringe Differenz der Elektronegativitäten nur gering Polar. Zusätzlich fallen die ohnehin schwachen Partialladungen durch den symmetrischen Bau des Alkans in einem Punkt zusammen.

⇒ das Dipolmoment aller gesättigter Kohlenwasserstoffe ist somit immer null!

⇒ Alkane sind unpolar (hydrophob (=wasserfeindlich) und gleichzeitig lipophil (=fettliebend))

⇒ sie lösen sich nur in unpolaren Lösungsmitteln und mischen sich nicht mit polaren Lösungsmitteln wie z.B. Wasser.

Beispiele für Gemische apolarer Flüssigkeiten aus dem Alltag:

- das 1:50 Zweitakter Gemisch für Mofas
- Fleckentfernung von Fett- und Schmierflecken der Fahrradkette mit Waschbenzin, usw.

**Alkane, wie andere Kohlenwasserstoffe auch, lösen Fette gut.
Sie eignen sie sich somit gut, als Fleckentferner.
Waschbenzin und Terpentin werden aus diesem Grunde im Haushalt verwendet.**

Definitionen:

polar: Wasser liebend - hydrophil	entspricht: Fett abstoßend - lipophob
apolar/ unpolar: Wasser abstoßend - hydrophob	entspricht: Fett liebend - lipophil

Hydrophile Stoffe lösen sich gut in hydrophilen Lösungsmitteln, lipophile lösen sich gut in lipophilen Lösungsmitteln.

Vereinfacht kann man sagen, dass sich Stoffe, besonders gut in Lösungsmitteln ähnlichen Aufbaus auflösen (das führte zur weit verbreiteten (aber nicht ganz richtigen) Aussage: „Gleiches löst sich in Gleichem“).

Aufgaben

1. Erkläre mit eigenen Worten, wie sich hydrophile von lipophilen Flüssigkeiten unterscheiden.
2. Wie erklärst du Dir das „Nichtmischen“ und die Phasenbildung, wenn man versucht hydrophile von lipophilen Flüssigkeiten miteinander zu vermischen?
3. Erkläre genau, welche molekularen Grundlagen dazu führen, dass eine Verbindung, welche polare Bindungen hat (wie z.B. CCl_4) dennoch apolar ist.
4. Hähnchen verschmierte Finger lassen sich kaum nur mit Wasser reinigen. Warum?
5. Wie kannst Du die fettigen „Hähnchen-Finger“ am Besten reinigen?
6. Es gibt Folienstifte, die mit Wasser abgewaschen werden können. Andere Folienstifte hingegen sind permanent. Kannst Du etwas zu den Inhaltsstoffen dieser Stifte sagen?
7. Nagellack wird mit dem fast unpolarem Aceton entfernt. Was verrät uns das über Nagellack?
8. Welche Funktion hat ein Verdauungsschnaps nach fetthaltigem Essen?

Zusatzinformationen:

- Eine Emulsion ist ein fein verteiltes Gemisch zweier verschiedener, sich normalerweise nicht mischender Flüssigkeiten wie z.B. Öl und Wasser. Man findet sie dauerhaft in Speiseeis und Cremes.
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Emulsion>

Flecken und ihre Entfernung

Wenn man erstmal die einfachen Regeln der Löslichkeit kennt - und weiß, mit welcher Art von Stoff man es zu tun hat (besonders seine Polarität sollte man wissen), dann weiß man oft auch, wie man z.B. Flecken aus Kleidung entfernen kann.

Fleckbestandteil	Entfernung
Bier	Ein Lappen mit Waschbenzin oder Alkohol befeuchten und reiben, dann mit Waschmittellösung reinigen
Blut	in kaltem Wasser einweichen und dann mit etwas Waschmittelpulver und einem nassen Tuch reiben
Cola	Waschen mit Waschmittel
Farbe auf Ölbasis & Lacke	Waschbenzin, besser Terpentin, auf einen Lappen geben und immer wieder mit neuer, sauberer Stelle reiben
Fett- & Schmierflecken	kleinere Flecken mit Waschmittel, größere mit Spiritus, Waschbenzin
Kaugummi	Kleidungsstück ins Eisfach legen und später mechanisch entfernen. Evtl. mit Waschbenzin versuchen
Kugelschreiber	Spiritus oder Aceton auf einen Lappen und immer wieder mit neuer, sauberer Stelle reiben
Rotwein	erst über Nacht Salz auf den frischen Fleck streuen, dann mit Waschbenzin versuchen - später dann Waschmittellösung versuchen - viel Glück ;-)
Obstsaft	wie Rotwein
Schuhcreme	Lappen mit Waschbenzin getränkt nehmen und reiben, später mit Waschmittel reinigen.
Wachs	evtl. mit Waschbenzin und Lappen versuchen
Weißwein	sofort mit warmen Wasser auswaschen.

Das Lösungsmittel muss zum Fleck passen. Es sollte ähnlichen Charakter (polar/ apolar) haben. Bei Kleidung sollte man grundsätzlich aufpassen, dass nicht saubere Bereiche um den Fleck mit dem heraus gelöstem Schmutz verschmutzt werden.

Brennbarkeit der Alkane

Spiritus

Benzin

Diesel

Alkane sind brennbar. Auch viele Alkene und Alkine sind leicht entzündlich. Kürzerkettige Kohlenwasserstoffe sind in der Regel „leicht flüchtig“, ihre Dämpfe sind besonders leicht entzündlich. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt allerdings die Entzündungstemperatur zu.

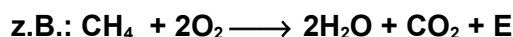
Alkandämpfe entzünden sich beim

1. Benzinrinnenversuch
2. Zigarette Rauchen beim Tanken.
3. Vorglühen des Dieselmotors

Vergleicht man die Alkane der homologen Reihe, so sieht man, dass die Flamme oranger und lichtstärker wird. Auch der Russanteil nimmt zu. Letzteres ist ein Indiz auf eine unvollständige Verbrennung. Würde sich ein höherer Sauerstoffanteil in Reaktionsnähe befinden, würden auch diese Alkane rückstandsfrei verbrennen.

Derartige Überlegungen sind bei der guten Ausnutzung von Benzin und Diesel im Verbrennungsmotor wichtig. Das Luft-Brennstoffgemisch ist bei optimaler Einstellung des Vergasers so gut, dass die innere Energie des Treibstoffes optimal genutzt wird und keine Rußpartikel als Abgase entstehen.

Bei der Verbrennung von organischen Verbindungen entstehen immer Wasser und Kohlenstoffdioxid:

**Aufgaben**

1. Stelle die Reaktion der Verbrennung von Heptan, Oktan, Ethanol (=Spiritus: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und Zucker ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) auf.
2. Warum haben fossile Energieträger (wie Erdgas, Diesel, Benzin usw.) für den Menschen eine so hohe Bedeutung? Gibt es keinen Ersatz für sie?
3. Erkläre die Funktionsweise des Benzinmotors. Erkläre mit Hilfe der folgenden Begriffe: Benzin-Luftgemisch, Verdichtung, Kolben, Zündkerze, Oktanzahl,
4. Im Verbrennungsmotor entstehen als Nebenprodukt immer auch Stickoxide wie NO und NO_2 . Kannst Du erklären warum?

Halogenierung

Bromierung von Hexan (theoretischer Versuch)

V: In ein Reagenzglas oder einen Erlenmeyerkolben werden ca. wenige Milliliter eines Alkans (z.B. Pentan) gefüllt. Es werden aus einer Pipette wenige Tropfen Brom zugefügt. Der Kolben wird im dunklen Abzug beobachtet und dann mit dem Tageslichtprojektor beleuchtet.

Nach Ende der Reaktion werden die Dämpfe mit feuchtem Indikatorpapier gemessen. Mit einem Tropfen der Flüssigkeit wird eine Beilsteinprobe durchgeführt.

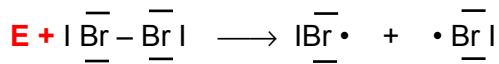
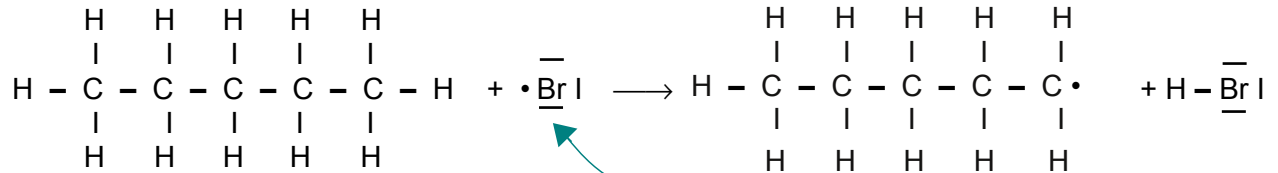
B: Die Flüssigkeit wird durch das Brom leicht gelb gefärbt und entfärbt sich unter Lichteinfluss. Das Indikatorpapier färbt sich in den entstehenden Dämpfen leicht rot.

Zusatzversuche:

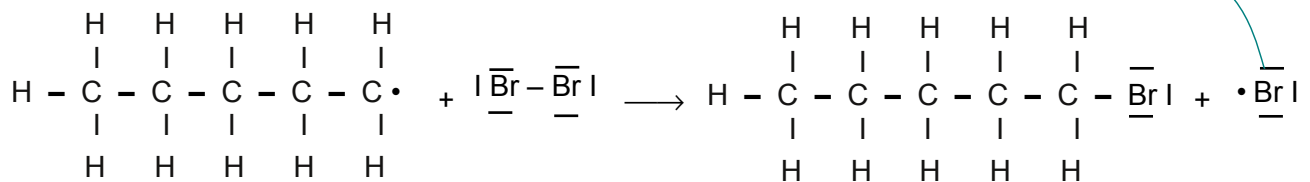
Der Indikatorstest zeigt das Entstehen einer Säure an

Die Beilsteinprobe ist positiv \Rightarrow Halogene sind in der organischen Verbindung enthalten!

S: Durch Licht wird Brom in einzelne Atome gespalten. Diese Bromatome ersetzen (=substituieren) Wasserstoffatome im Alkan.

Mechanismus der Radikalischen Substitution:**1. Start durch homolytische Spaltung und der resultierenden Entstehung der Bromradikale****2a. Das Bromradikal entreißt dem Pentan ein H-Radikal und bildet so ein Pentanradikal**

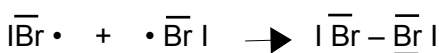
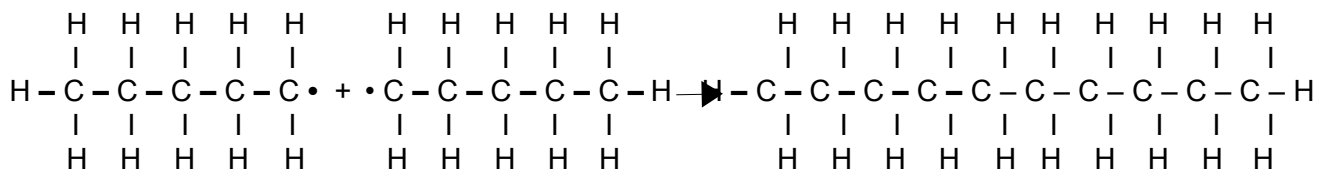
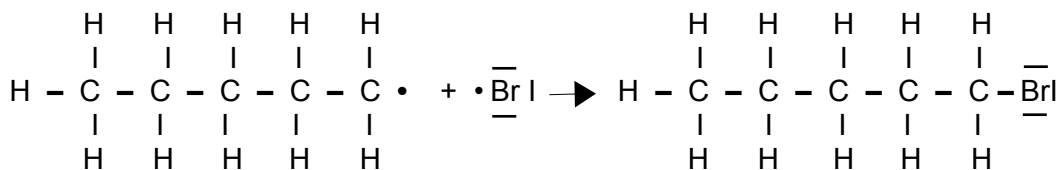
weitere Pentanmoleküle reagieren

2b. Das Pentanradikal spaltet weitere Brommoleküle zu weiteren Bromradikalen**2c. Das Bromradikal reagiert mit einem weiteren Pentan (siehe 2a)**

⇒ radikalischer Kettenmechanismus bzw. radikalische Substitution

3. Abbruch der Kettenreaktion:

- es liegt kein Pentan oder Brom mehr vor.
- es reagieren zwei Radikale (zwei Bromradikale oder zwei Pentanradikale) miteinander.
Dies ist statistisch wahrscheinlicher, je länger die Reaktion abläuft, da dann mehr Radikale in der Flüssigkeit zu finden sind. Es gibt eine große Vielzahl möglicher Produkte. Mehrfach halogenierte Alkane sowie Ketten mit 5, 10, 15 usw. Kohlenstoffatomen entstehen, welche wiederum mehrfach halogeniert sein können.



⇒ Es gibt viele weitere Möglichkeiten, wie sich Radikale verbinden können!

Aufgaben

1. Erkläre, warum sich Brom in Alkanen überhaupt auflöst?
2. Erstelle den Reaktionsmechanismus mit Chlor und Hexan
3. Warum spricht man überhaupt von einem Reaktionsmechanismus?
4. Was sind Halogenalkane, welche bekannten gibt es und wofür werden/ wurden sie eingesetzt.

Zusatzinformationen:

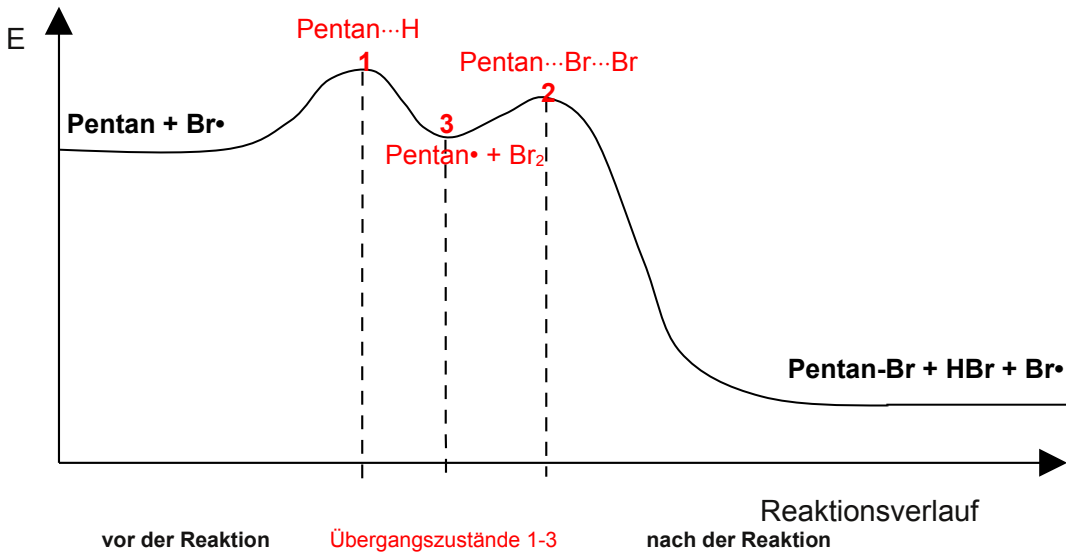
- Die Beilsteinprobe ist ein Halogennachweis. Dazu wird die zu analysierende Substanz auf ein ausgeglühtes Kupferblech getropft und in die Brennerflamme gehalten. Färbt sich die Flamme grün, ist dies ein Nachweis für Halogene, da Verbindungen vom Typ $\text{Cu}(\text{Halogen})_2$ eine grüne Flammenfarbe haben. Da hierbei Dioxine entstehen können sollte der Versuch im Abzug durchgeführt werden.
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Beilsteinprobe>
- Zur Spaltung von Brom in Radikale ist Energie notwendig

Zusatzinformationen:

- <http://de.wikipedia.org/wiki/Reaktionsmechanismus>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Radikalische_Substitution
- http://de.wikipedia.org/wiki/Radikalische_Addition
- http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrophile_Substitution
- http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrophile_Addition
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Eliminierung>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Nukleophile_Substitution
- http://de.wikipedia.org/wiki/Nukleophile_Addition

Energetische Betrachtung der radikalischen Substitution

Die Reaktion verläuft in mehreren Schritten. Man spricht von Zwischenschritten, bzw. Übergangsstufen. Jedem Schritt ist natürlich dann auch ein Abschnitt im Energiediagramm zuzuordnen.



Berechnung der Gesamtenergie der Reaktion:

Auch die Spaltung einzelner Bindungen kann betrachtet werden. Da Du aus der 10. Klasse schon weißt, dass das Zustandekommen von neuen Bindungen Energie freisetzt, ist es nur logisch, dass auch der gegenteilige Prozess, die Bindungsspaltung Energie benötigt.

Dies ist leicht vorstellbar: Will man zwei verbundene Gegenstände trennen, z.B. zwei Legosteine, so muss man etwas Energie aufbringen, um die Bindung zu lösen.

Energiebedarf bei der Spaltung einer

C-H Bindung: 440 kJ/ mol
H-H Bindung: 436 kJ/ mol
N-H Bindung: 391 kJ/ mol
O-H Bindung: 463 kJ/ mol

F-F Bindung (homolytisch): 159 kJ/ mol
Cl-Cl Bindung (homolytisch): 242 kJ/ mol
Br-Br Bindung (homolytisch): 193 kJ/ mol
I-I Bindung (homolytisch): 151 kJ/ mol

Freierwerdende Energie bei der Bildung einer¹

H-F Bindung: -565 kJ/ mol
H-Cl Bindung: -432 kJ/ mol
H-Br Bindung: -365 kJ/ mol
H-I Bindung: -151 kJ/ mol

C-F Bindung: -465 kJ/ mol
C-Cl Bindung: -360 kJ/ mol
C-Br Bindung: -290 kJ/ mol
C-I Bindung: -240 kJ/ mol

Diese Energien werden auch Bildungsenthalpien genannt.

Die Gesamtenergie einer radikalischen Substitution kann man nun leicht berechnen:

$$E_{\text{Spaltung der C-H Bindung des Pentans}} + E_{\text{Bildung der H-Br Bindung}} + E_{\text{Spaltung von Br}_2} + E_{\text{Bildung der Pentan-Br Bindung}} = E_{\text{Ges}}$$

$$440 \text{ kJ/mol} + (-365 \text{ kJ/mol}) + 193 \text{ kJ/mol} + (-298 \text{ kJ/mol}) = -30 \text{ kJ/mol}$$

Aufgaben:

1. Berechne die Energie der Chlorierung von Ethan
2. Berechne die Energie der Iodierung von Methan
3. Warum sind radikalische Substitutionen im Labor besonders gefährlich? Berechne die freierwerdende Energie an einem beliebigem Beispiel

¹ Achtung: freierwerdende Energien bekommen ein negatives Vorzeichen! Benötigte Energien ein positives!
22.05.2011

Halogenalkane

Als Halogene bezeichnet man die Elemente der 7. Hauptgruppe (F, Cl, Br, I, At). Die ersten vier Elemente dieser HG reagieren z.B. durch eine radikalische Substitution mit Alkanen (aber auch z.B. in Additionen mit Alkenen). Bei diesen Reaktionen entstehen einfach oder mehrfach substituierte Halogenalkane.

Da die Halogenatome innerhalb der Verbindungen wesentlich die Eigenschaften der Alkane verändern/ bestimmen, spricht man auch von einer **funktionellen Gruppe**.

Halogenalkane sind einerseits wichtige Zwischenprodukte für weitere chemische Synthesen, andererseits werden sie aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften auch als Endprodukte eingesetzt. Gerade mehrfach halogenierte Alkane sind schlecht brennbar und fanden früher oft Verwendung in Löschmitteln.

Manche Halogenalkane, wie z.B. CCl₄, stehen im Verdacht Krebs erzeugend zu sein!

Bekanntere Verbindungen sind:

CHCl₃ Chloroform (=Trichlormethan), süßlich riechende Flüssigkeit, früher als Narkosemittel eingesetzt)

CHI₃ Iodoform, leicht gelbe, charakteristisch riechende Flüssigkeit, Verwendung zur Desinfektion

CCl₄ Tetrachlorkohlenstoff (=Tetrachlormethan), eine nicht brennbare Verbindung von süßlichem Geruch (Lösungsmittel, Feuerlöschmittel).

Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen

Enthalten Alkane sowohl Fluor und Chlor als funktionelle Gruppe, spricht man auch von FCKWs (=Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen). Manchmal werden sie auch, um den der exakten Nomenklatur gerecht zu werden CFKW genannt. Sie würden vor ihrem Verbot oft als Treibgase in Spraydosen oder Kältemittel verwendet werden. FCKWs sind sehr beständig, unbrennbar und sind meist ungiftig.

CF₂Cl₂ leicht zu verflüssigendes Gas, Einsatz früher als Kühlflüssigkeiten in Kühlschränken.

Verbot der FCKWs

Aufgrund schädlichen Wirkung auf die Ozonschicht unserer Atmosphäre, welche alle Lebewesen in einer Höhe von 12-20km vor aggressiven UV-Strahlen schützt, wurden FCKWs 1995 weltweit verboten. Die chemische Stabilität macht diese Gase in der Atmosphäre nur schwer abbaubar (mittlere Verweildauer je nach Produkt zwischen 44-180 Jahre). Aus diesem Grunde wird die Ozonschicht auch in den kommenden Jahren weiter abnehmen, da sich nach wie vor große FCKW-Mengen in ihr befinden.

Eine andere Möglichkeiten der Halogenierung:

Elektrophile Substitution von Ethanol: $C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$

Zusatzinformation

<http://de.wikipedia.org/wiki/Halogenkohlenwasserstoffe>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Halogenalkane>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Fluorchlorkohlenwasserstoffe>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Tetrachlormethan>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Trichlorfluormethan>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Ozonloch>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Ozonschicht>

Nomenklatur der Halogenalkane

1. Die Nomenklatur entspricht den Regeln der üblichen Nomenklatur der Alkane (d.h. zuerst längste Kette suchen, alphabetisches Sortieren der Reste usw...)
2. Der Name des Halogens (Fluor, Chlor, Brom, Iod) wird vor den Namen (evtl. mit di, tri, tetra usw...) vorangestellt. Die Nummer wird entsprechend den Regeln zur Bestimmung von Verzweigungen bei Alkanen angegeben. Also z.B. „2 Chlor-Propan“
3. Bei Halogensubstituenten und Verzweigungen (z. B. Ethyl- und Chlor-Verzweigungen in einem Molekül) wird das Halogen als „funktionelle Gruppe“ zuerst genannt.

Aufgaben

1. Leite aus Formeln und Namen die Regeln für die Nomenklatur der Halogenalkane ab!

<u>1,1,3-Trichlor-Propan</u> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{Cl} \\ \qquad \qquad \\ \text{Cl} \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	<u>1-Chlor-3-Methyl-Butan</u> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	<u>3 Brom, 1,1-Dichlor, 1-Fluor-Propan</u> $\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br} \\ \\ \text{F} \end{array}$
---	--	---

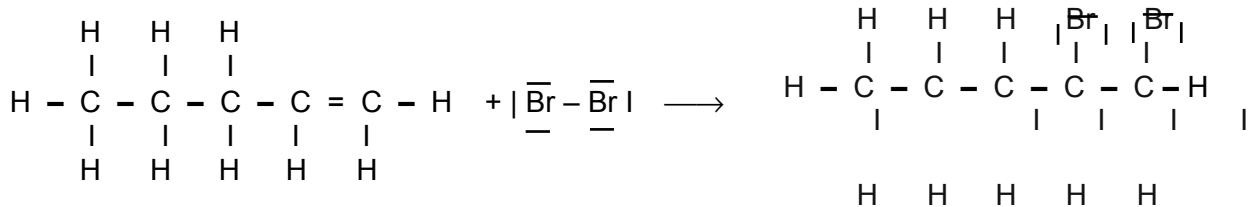
2. Zeichne die folgenden Verbindungen (mit allen freien Elektronenpaaren):
 - a) 3,4 di Brom, 1Fluor Hepen (3)
 - b) 2 Chlor, 4 Ethyl, 3 Methyl-Heptan
 - c) 4 Brom, 2,2,4, Triiod Nonan
 - d) 4 Brom (2,5)-Oktdien
3. Welches Alkan hat eine molare Masse von 58g/mol? Welche Masse hätte dies Alkan als 2fach mit Fluor substituiertes? (Welches Alken hat die Masse von 84 g/mol?)
4. a) Erstelle den Reaktionsweg einer Chlorierung von Propan. Wie viel verschiedene Produkte sind denkbar? Zähle mindestens 8 auf!
 b) Erstelle ein passendes Energiediagramm und erkläre die Begriffe exotherm und endotherm.
 c) Warum sind die Übergangprodukte nicht isolierbar?
5. Die Bromierung von Pentan funktioniert besonders gut, wenn das Reaktionsgemisch lange belichtet wird. Erkläre, warum bei einer kurzen Belichtungsdauer die Produktausbeute geringer ist.
6. a) Wenn der Versuch nur mit rotem Licht oder nur mit blauem Licht bestrahlt wird, gibt es einen Unterschied in der Ausbeute. Erkläre.
 b) Wie müsste die Ausbeute der beiden Versuche im Vergleich mit weißem Licht sein?

Die elektrophile Addition

V: Zu einem Alken wird etwas Brom oder Bromwasser gegeben.

B: Es findet eine Entfärbung statt.

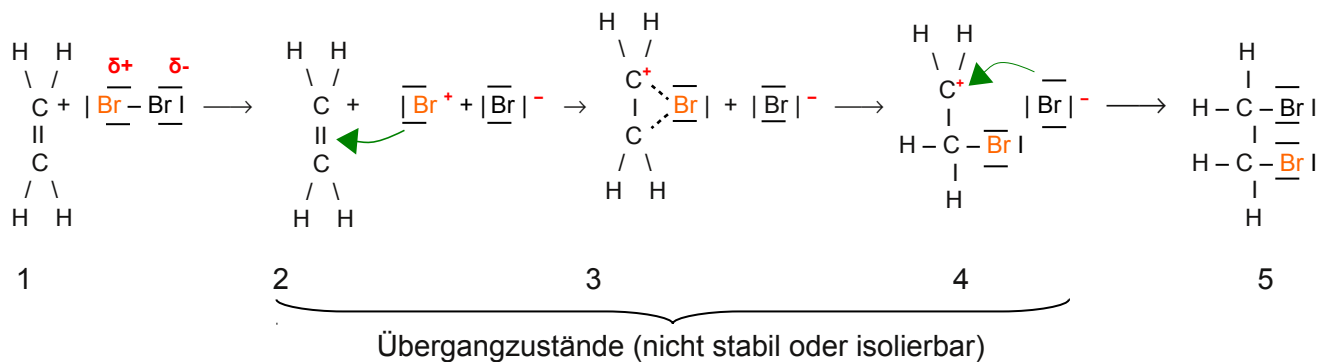
S: Diese sehr typische und schnell verlaufende Nachweisreaktion für Mehrfachbindungen ist keine Substitution, da man nach der Reaktion keine Doppelbindungen mehr vorfindet. Vielmehr wird die Doppelbindung aufgespalten und es werden Bromatome an das Kohlenstoffgerüst addiert. Man spricht von einer Additionsreaktion. Da nun kein freies (gelbes) Brom mehr im Reaktionsgefäß vorhanden ist, entfärbt sich die Lösung.



Zum Verständnis des genauen Ablaufs wird der Einfachheit halber nicht von Penten ausgegangen, sondern von Ethen. Grundsätzlich ist dieser Mechanismus aber an allen Alkenen gleich!

Mechanismus der elektrophilen Addition am Beispiel des Ethanol:

- 1) Kurzzeitige Dipole beim Brom sorgen für eine Anziehung zwischen dem elektropositiveren Bromatom und der Doppelbindung, welche ja eine geballte „Ladung“ von Elektronen auf wenig Raum darstellt und somit minimal negativ geladen ist.
- 2) Als Folge wird das Brommolekül heterolytisch gespalten (in Br^+ und Br^-).
- 3) **Das positivere Bromion** wird von der Doppelbindung angezogen und bildet einen Übergangskomplex mit dem Ethen. Die Doppelbindung wird dabei aufgespalten.



4) Es bildet sich eine feste Bindung zwischen dem unteren Kohlenstoff und dem **Bromion**, da die Doppelbindung sozusagen wie ein Fensterladen „aufklappt“. In der Folge ist das obere C-Atom allerdings nur noch dreibindig und somit positiv geladen (=Carbeniumion). Die fehlende Bindung bringt das zweite (negative) Bromion mit.

5) Kohlenstoff und Brom vereinigen sich. Es ist ein Alkan entstanden. Die Doppelbindung ist nicht mehr vorhanden. Ihre Elektronen sind nun ein Teil der Bindungen zu einem Bromatom.

Hinweise:

- Additionen finden an Doppelbindungen und Dreifachbindungen statt.
- Auch H_2 , Halogenwasserstoffe (z.B. HCl), H_2O und ähnliche Stoffe, können Additionen auslösen
- Man spricht von einer elektrophilen Reaktion, da diese durch elektrostatische Ladungen (positive und negative Ladungen) induziert wird und Ladungen auch im weiteren Reaktionsverlauf eine Rolle spielen.
- Das Hauptmerkmal der elektrophilen Addition ist der Angriff eines „Elektrophilen“, also eines positiv geladenen Teilchens.
- Dem gegenüber gibt es noch die nukleophile Substitution. Hier greift ein negatives Teilchen die positive Ladung des Nukleus (=Atomkerns) der Kohlenwasserstoffkette an.
- Typische nukleophile Angriffe gehen von Sauerstoff (z.B. bei einer Hydratisierung), Stickstoff (bei der Addition von Aminen NH_2), dem Carbo(An)ion oder Schwefel aus

Beispiele für Additionsreaktionen

- Hydrierung: Addition von Wasserstoffionen
- Halogenierung: Addition von Halogenenionen
- Hydrohalogenierung: Addition von HF, HCl, HBr oder HI
- Hydratisierung: Addition von Wasser
- Sulfonierung: Addition von Schwefeltrioxid (SO_3)²⁻
- Addition von Schwefelsäure

Aufgaben:

1. Welche Produkte entstehen bei der Reaktion von 2-Buten mit HCl?
2. Würde man stattdessen 3-Hexen nehmen, wäre das Ergebnis dann vergleichbar?
3. Führe eine Addition an 1-Hexenol durch. Wie viel verschiedene Produkte erhält man?
4. Erkläre das Energiediagramm der Addition
5. komplexere Additionen: Isobuten Toluol und Hexen mit HCl, HBr

Zusatzinformationen

http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrophile_Addition

http://de.wikipedia.org/wiki/Nukleophile_Addition

Zwei Carbokationen - Carbeniumion und Carboniumion

Als Carbokationen bezeichnet man positiv geladene Kohlenstoffatome in Kohlenwasserstoffmolekülen.

Man unterscheidet man zwischen **Carbeniumionen** mit drei Substituenten und **Carboniumionen** mit fünf Bindungen.

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Carbeniumion>

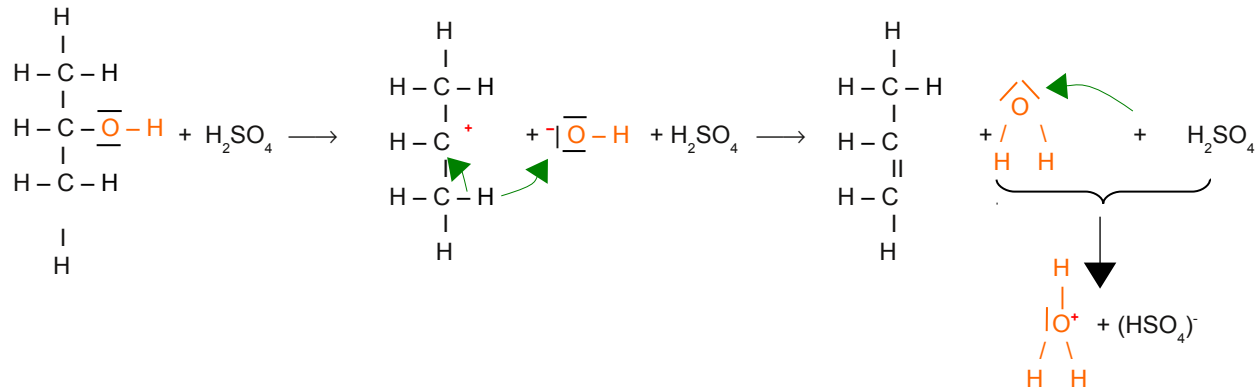
<http://de.wikipedia.org/wiki/Carbokation>

Die Eliminierung

Die Eliminierung ist ein weiterer Reaktionsmechanismus organischer Substanzen. Bei der Eliminierung wird aus einem Alkan ein Alken, es findet also die Bildung von Mehrfachbindungen statt.

Ein einfaches Beispiel ist die Eliminierung von Alkoholen. So ist es leicht, mit Schwefelsäure aus Propanol Propen zu bilden.

Mechanismus der Eliminierung:



Der Mechanismus ist relativ leicht verständlich. Die Schwefelsäure löst die Reaktion aus, da sie eine recht hohe Affinität zu Laugen (also Hydroxiden ($=\text{OH}^-$)) hat. Die alkoholische Hydroxidgruppe trennt sich mit dem Elektronenpaar vom Alkan und hinterlässt einen dreibindigen Kohlenstoff. Das Molekül gleicht es dadurch aus, dass es ein Wasserstoffatom ohne Elektron (also ein Proton) abspaltet und diese Bindung dazu nutzt, eine Doppelbindung zu bilden. So haben wieder alle Kohlenstoffe in der Verbindung Edelgaskonfiguration. Ein Alken ist entstanden.

Das freigewordene Proton sowie ein Proton der Schwefelsäure verbinden sich gemeinsam mit der Hydroxidgruppe. Sie bilden H_3O^+ . Aus der Schwefelsäure wurde der Säurerest Hydrogensulfat.

Tipp: Bei heterolytischen Spaltungen bekommt in der Regel der elektroneivere Bindungspartner das Bindungselektronenpaar zugeteilt.

Aufgaben

Erstelle eine Übersicht über die drei Dir nun bekannten Reaktionsmechanismen. Erkläre jeden Mechanismus schrittgenau und nenne jeweils mögliche Ausgangsstoffe (=Edukte) und mögliche Produkte.

Wiederholungsaufgaben

1. Leite aus den folgenden Formeln & Namen die Regeln für die Nomenklatur der Halogenalkane ab:

<u>1,1,3-Trichlor-Propan</u> $\begin{array}{cccc} \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{Cl} \\ & & & & & & \\ & & \text{Cl} & & \text{Cl} & & \end{array}$	<u>1-Chlor-3-methyl-Butan</u> $\begin{array}{cccc} \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & \text{Cl} & & \end{array}$	<u>3 Brom, 1,1 DiChlor, 1 Fluor Pentan</u> $\begin{array}{cccc} \text{Cl}_2\text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{Br} \\ & & & & & & \\ & & \text{F} & & & & \end{array}$
--	---	---

2. Zeichne die folgenden Verbindungen (mit allen freien Elektronenpaaren):

- a) 2,3 di Brom, 1Fluor Hexen (3) b) 2 Chlor, 4 Ethyl, 3 Methyl Heptan
 c) 4 Brom, 2,2,4, Triiod Nonan d) 4 Brom Oktdien (2, 5)

3. Welches Alkan hat eine molare Masse von 58g/mol? (Welches Alken hat 84 g/mol?)

4. a) Erstelle den Reaktionsweg einer Chlorierung von Propan. Wie viel verschiedene Produkte sind denkbar?

- b) Erstelle ein passendes Energiediagramm und erkläre die Begriffe exotherm und endotherm.
 c) Warum sind die Übergangprodukte nicht isolierbar?

5. Die Bromierung von Pentan funktioniert besonders gut, wenn das Reaktionsgemisch lange belichtet wird. Erkläre, warum bei einer kurzen Belichtungsdauer die Produktausbeute geringer ist.

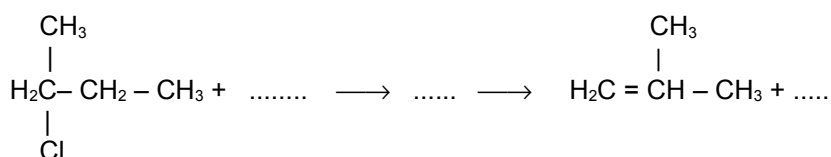
6. Wenn der Versuch nur mit rotem Licht oder nur mit blauem Licht bestrahlt wird gibt es einen Unterschied. Erkläre.

7. Erstelle eine Übersicht über die drei Dir nun bekannten Reaktionsmechanismen. Erkläre jeden Mechanismus schrittgenau und nenne jeweils mögliche Ausgangsstoffe (=Edukte) und mögliche Produkte.

16. Welche Gefahr geht von den Dämpfen kohlenstoffhaltiger Lösungsmittel (z.B. Benzin oder Alkohol) aus?
17. Vervollständige die Tabelle

Stoffklasse	funktionelle Gruppe	Endung	Beispiel
Alkan	C-C		
Alken			
Alkin			
Alkohol			
Carbonsäure			
Halogenalkane			

18. Erstelle eine Übersicht über die drei Dir nun bekannten Reaktionsmechanismen. Erkläre jeden Mechanismus schrittgenau und nenne jeweils mögliche Ausgangsstoffe (=Edukte) und mögliche Produkte.
19. Erstelle den genauen Mechanismus der Bildung von 1-Chlor-Hexan aus Hexan. Achte darauf, keine Fehler zu machen! Lerne an diesem Beispiel ordentlich und gewissenhaft zu zeichnen! Jede vergessene Bindung bedeutet ein Hanuta für den Nachbarn!
20. Gib eine Methode an, nach der aus 1-Butanol Buten entsteht
21. Wie kann man Brombutan herstellen? Nenne verschiedene Wege
22. Formuliere die Iodierung von Ethan. Nenne mindestens drei mögliche Abbruchreaktionen
23. Formuliere einen chemischen Syntheseweg zur Herstellung von Ethanol. Wie wird Alkohol eigentlich üblicherweise hergestellt?
24. Nenne Verwendungszwecke von Carbonsäuren und Aldehyden.
25. Wozu wird Glycerin, Aceton, Ethanal, Ameisensäure und Octan verwendet?
26. Nenne eine Methode zur Darstellung von Ethan-1,2-diol (=Glycol)
27. Beschreibe den Reaktionsmechanismus und die Reaktionsbedingungen der folgenden Reaktion:



28. Vervollständige die Reaktionsgleichung (und gib Pfeile über die sich bewegenden Atome an und benenne Edukte und Produkte: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \dots$
29. Welche zwischenmolekularen Kräfte gibt es? Beschreibe sie und ordne sie hinsichtlich ihrer zunehmenden Wirkungsstärke
30. Vergleiche die zwischenmolekularen Kräfte von Methanol und Oktanol.
31. Ordne Wasser, Methanol und Diethylether nach Molekülmassen und vergleiche deren Siedepunkte. Kann man diesen Widerspruch erklären?
32. Beurteile die Löslichkeit folgender Substanzen in Wasser: Methansäure, 1-Octanol, Ethansäuremethylester, 2-Propansäure
33. Was versteht man unter Viskosität? Erkläre und nenne Beispiele.
34. Inwiefern hat der räumliche Bau eines Moleküls Einfluss auf dessen polaren Charakter? Begründe am Beispiel von CCl_4 , CO_2 und HF .
35. Welche Art von Bindung liegt im Chloroform-Molekül (HCCl_3) vor?
36. Erkläre, warum sich Alkane nicht in Wasser, sehr wohl aber in Öl und Fett lösen. Benutze dazu die folgenden Begriffe: Hydrophob, hydrophil, lipophob, lipophil, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, räumlicher Bau und Abstoßung.
37. Erkläre das Zustandekommen von zwei Phasen beim Mischen von Alkanen mit Schwefelsäure.
38. Was erwartest Du, wenn man Kochsalz in Benzin gibt und kräftig rührt? Begründe.
39. Wie entstehen Van-Der-Waals-Kräfte? Welchen Einfluss haben Sie und wie entstehen sie?
40. „Die unterschiedliche Entzündbarkeit der flüssigen Alkane entspricht der homologen Reihe und ist von den Massen und den Van-der-Waals-Kräften abhängig“. Stimmt diese Aussage? Begründe!
41. Welche Faktoren bestimmen Smp und Sdp? Begründe mit Hilfe des Teilchenmodells und der Brownsch'schen Molekularbewegung. In welcher Form spielt die zugeführte Energie dabei eine Rolle?

42. Nenne und vergleiche die Eigenschaften von Alkanen, Alkinen und Alkenen erst allgemein und dann am Beispiel von Ethan, Ethen und Ethin.
43. Was sind Halogenalkane für Stoffe. Beschreibe die Stoffklasse.
44. Nenne die Summenformeln von Paraffin, Aceton, Ether (Diethylether), Glycerin.
45. Lerne die Formeln der Säuren „Chlorwasserstoff“, „Bromwasserstoff“, „Iodwasserstoff“ und „Schwefelwasserstoff“.
46. 0,0396g einer unbekannte organischen Substanz verbrennen zu 0,0390g Wasser und 0,0469g Kohlenstoffdioxid. Wie lautet die Verhältnisformel der Verbindung?
47. Erkläre mit eigenen Worten, wie sich hydrophile von lipophilen Flüssigkeiten unterscheiden.
48. Wie erklärst du Dir das „Nichtmischen“ und die Phasenbildung, wenn man versucht hydrophile von lipophilen Flüssigkeiten miteinander zu vermischen?
49. Erkläre genau, welche molekularen Grundlagen dazu führen, dass eine Verbindung, welche polare Bindungen hat (wie z.B. CCl_4) dennoch apolar ist.
50. Hähnchen verschmierte Finger lassen sich kaum nur mit Wasser reinigen. Warum und wie kannst Du die fettigen „Hähnchen-Finger“ am Besten reinigen?