

Einführung in die Chemie II
(Organische Chemie)
Prof. Christl

LaTeX 2_ε-Umsetzung: Leonard Burtscher

25. April 2002

1 Definition

Unterscheidung zwischen anorganischer und organischer Chemie ist historisch bedingt. Schlüsselversuch (F. Wöhler, 1828): Synthese von Harnstoff aus Ammoniumcyanat ($NH_4^+CNO^- \xrightarrow{\Delta T} O = C - (NH_2)_2$).

A. Kekulé (1858): Strukturformeln für die Verbindungen und Einteilung in anorganische Chemie (Chemie der Nicht-Kohlenstoffverbindungen) und organische Chemie (Chemie der Kohlenstoffverbindungen). Diese Unterscheidung ist sinnvoll wegen der Sonderstellung des Kohlenstoff-Atoms auf der Erde (Leben basiert auf C , sehr viele C -Verbindungen). Binäre Verbindungen gibt es mit Abstand am meisten mit Kohlenstoff (> 5000). Die Chemie der Kohlenstoffderivate zählt ebenfalls zur organischen Chemie.

2 Analyse, Bindung, Struktur

Einteilung reiner Stoffe: 5 Prototypen (alle möglichen Übergänge zwischen diesen Prototypen sind möglich).

- **Metalle:** glänzen, hoher Siedepunkt, unlöslich in Wasser, reagieren aber tlw. sehr heftig mit Wasser, beste elektrische Leiter
- **Salzartige Stoffe:** hohe Siedepunkte, unterschiedliche Löslichkeit in Wasser, Elektrolyse möglich bei Lösungen mit diesen Stoffen
- **Flüchtige Stoffe:** Durchsichtig, niedriger Schmelz-/Siedepunkt, elektrische Isolatoren
- **Diamantartige Stoffe:** unlöslich, hohe Schmelz-/Siedepunkt, große Härte, elektrische Isolatoren
- **Makromolekulare Stoffe:** Keine definierten Schmelzpunkte, da Gemische (wie Nylon), nicht flüchtig, oft unlöslich, Zersetzung bei hoher Temperatur

Stoffe der organischen Chemie sind zwischen den flüchtigen und den molekularen Stoffen angesiedelt.

Experimente:

- $NaCl$ nicht leicht verflüssigbar, $C_6H_{12}O_6$ schon.
- Viele organische Verbindungen brennen.

Drastische Unterschiede in den Eigenschaften signalisieren verschiedene Arten der Bindung zwischen den Teilchen, Erklärung anhand des

- Periodensystems der Elemente,
- Bohr'schen Atommodells.

→ Lewis-Regel (siehe "Einführung in die Chemie I").

Alkan-Verbindungen problemlos erweiterbar (Methan, Ethan, Propan, ...), ungünstig bei z.B. Bor-Verbindungen ($(BH_2)_n$, $(NH_2)_n$).

2.1 Räumlicher Bau der Moleküle

van't Hoff / Le Bel (1884): Beim C-Atom mit vier Bindungspartnern (Liganden) weisen die Bindungen vom C-Atom aus nach den Ecken eines Tetraeders.

Erklärung: Wellenmechanik von Erwin Schrödinger (1926)

Im Atom befinden sich die Elektronen auf diskreten Energieniveaus, denen bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zugeordnet werden.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten werden durch Atomorbitale (AOs) beschrieben. Dadurch werden Energie und räumlicher Bereich der Elektronen festgelegt.

Parameter:

- Hauptquantenzahl $n \in \{1(K), 2(L), 3(M), \dots\}$
- Nebenquantenzahl $l \in \{0, 1, 2, \dots, (n-1)\}$
- magnetische Quantenzahl $m \in \{-l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l\}$
- Spinquantenzahl $s = \pm \frac{1}{2}$
- Orbitaltyp

n	l	m	s	Orbitaltyp	räumliche Form
1	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	l	Kugel
2	1	-1, 0, +1	$\pm\frac{1}{2}$	p_x, p_y, p_z	Hantel
3	2	...	$\pm\frac{1}{2}$	d(s)	komplex
4	3	...	$\pm\frac{1}{2}$	d(f)	komplex

Pauli-Prinzip: In einem Atom unterscheiden sich zwei Elektronen in mindestens einer Quantenzahl. Orbitale haben Vorzeichen (\neq Ladung!), Addition (Superposition) von Orbitalen mit gleichen Vorzeichen.

Die Elektronen des Kohlenstoffatoms werden in einem sp^3 -Hybridorbital mit 25% s-Charakter und 75% p-Charakter dargestellt. Das Methan hat dann zusätzlich noch vier s-Orbitale von den vier H-Atomen.

σ -Bindung / 109 °C Bindungswinkel.

Ersatz eines H-Atoms durch eine OH-Gruppe oder Ersatz eines H-Atoms durch einen Kohlenwasserstoffrest führt zu einem Alkohol-Molekül.



2.2 Bestimmung der Struktur von Molekülen

- **Summenformel:** vorhandene Elemente und Verhältnis der Atome, Molmasse
- **Konstitution:** Reihenfolge
- **Konfiguration:** räumliche Anordnung
- **Konformation:** räumliche Anordnung, die durch Rotation verändert wird

2.2.0.1 Bestimmung der Struktur

- Isolation und Reinigung eines Stoffes \rightarrow reine Verbindung
- qualitative Elementanalyse \rightarrow vorhandene Elemente
- quantitative Elementanalyse \rightarrow Verhältnis der vorhandenen Elemente
- Molmassenbestimmung \rightarrow Summenformel
- Spektroskopische Methoden \rightarrow Struktur

2.2.0.2 Isolierung reiner Substanzen

- reine Verbindung (gleiche Moleküle)
- reine Elemente (Atome gleicher Ordnungszahl, Isotopengemisch!)

2.2.0.3 Experimente Destillation eines Gemisches aus Ethanol (Siedpunkt 78 °C) und Sudanrot (nicht flüchtig).

Charakterisierung flüssiger Stoffe erfolgt durch

- Siedepunkt (bei best. Druck)
- Brechungsindex (bei best. Temperatur)

Kristallisation (Trennung) eines Gemisches aus

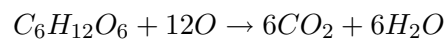
- Chromoxid (Cr_2O_3): in Wasser nicht löslich
- Benzoesäure: in heißem Wasser löslich
- Methylenblau: auch in kaltem Wasser löslich

Charakterisierung von Feststoffen erfolgt durch den Schmelzpunkt.

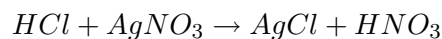
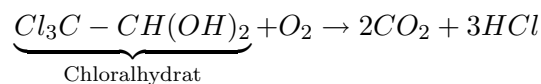
2.2.0.4 Qualitative Elementanalyse Vorgehensweise: Verbrennung (u.U. unter bestimmter Atmosphäre), Nachweis der Verbrennungsprodukte
Nachweisverfahren:

- CO_2 über $Ba(OH)_2$ -Lösung (=Baryt-Wasser) (führt zu $BaCO_3 \downarrow$)
- HCl über $AgCl \downarrow$
- NO_2/NO_3 über $H_2O \rightarrow HNO_3$
- Beilsteinprobe (Grünfärbung der Flamme wegen $CuCl$) Chloressigsäure: $ClCH_2CO_2H$

Experimente: Verbrennung von Glucose



Chlor-Nachweis nach Schöniger:



2.2.0.5 Quantitative Elementanalyse Gewichtsprozente \rightarrow Atomverhältnis und mithilfe der Molmassen zur Summenformel

Spektroskopische Methoden zur Untersuchung der Molekülstruktur UV / VIS-Spektroskopie (UV und visuell) IR-Spektroskopie NMR-Spektroskopie (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance, dt.:

kernmagnetische Resonanzspektroskopie, med. Anwendung: Magnetische Resonanztomographie)

Physikalische Wirkungsweise diese Spektroskopiemethoden UV / VIS: Anregung von

Valenzelektronen IR: Anregung der Atomschwingungen (Variation der Länge der Bindungen,

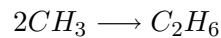
Winkel) NMR: Anregung der Atomkerne mit Kernspin-Quantenzahl $\neq 0$.

Zitat des Tages: „UV ist noch kürziger als sichtbares Licht!“

3 Alkane (Paraffine)

Paraffin von lat. PARUM AFFINIS: wenig reaktiv.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe (keine Mehrfachbindungen, alle C-Atome haben vier Liganden)



Zwei Methylradikale vereinigen sich zu einem Ethan-Molekül.

Homologe Reihe der Alkane: Glieder unterscheiden sich durch eine CH_2 -Gruppe.

Nomenklatur: Name besteht aus Stamm + Endung „an“: Methan, Ethan, Propan, Butan, ... Ab fünf C-Atomen griechische Zahlen als Stammwort: Pentan, Hexan, Heptan, ...

Von den Kohlenwasserstoffen abgeleitete Reste $[C_nH_{(2n+1)}]$ heißen:

- H_3C- Methyl
- $H_3C - H_2C-$ Ethyl
- ...

(Konstitutions-)Isomere haben die gleiche Summenformeln, aber unterschiedliche Strukturen und damit unterschiedliche Eigenschaften.

Der Name besteht aus vier Teilen: Substituenten (Wo? Wie viele? Was?) + längste C-Kette (Name der Kette). Zum Beispiel:

Neopentan: 2,2-Di-methyl-propan.

Zählweise so, dass möglichst kleine Zahlen auftauchen (also von der Seite aus zählen, die dem Substituenten am nächsten ist).

3.0.1 Eigenschaften der Alkane

Moleküle sind völlig unpolar, daher:

- a) nur geringe Wechselwirkungen der Moleküle untereinander (van der Waals-Kräfte)
- b) niedrige Schmelz- und Siedepunkte, niedrige Dichten ($\rho = 0,6 - 0,8 \frac{g}{cm^3}$ im flüssigen Zustand).
- c) löslich nur in unpolaren Lösungsmitteln (unlöslich in Wasser)

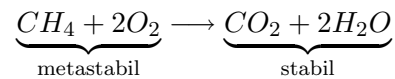
Substitutionsgrad: primär (1 Ligand) sekundär (2 Liganden) tertiär (3 Liganden) quartär (4 Liganden)

3.0.2 Methan CH_4

Vorkommen:

- Erdgas (50-80% Methananteil)
- Sumpfgas (Produkt anaerober Zersetzungsprozesse)
- Grubengas in Bergwerken (insb. Kohlebergwerken)
- Atmosphäre (1,3 ppm), klimawirksam!

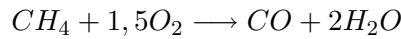
1 Rind produziert 200g Methan pro Tag! Weltbevölkerung_{Rinder} $\approx 10^9$.

3.0.2.1 Reaktionen von Methan Verbrennung (vollständig):

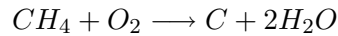
$\Delta H_V^\circ = -840,3 \text{ kJ/mol}$ (stark exotherm)

ΔH_V° : Verbrennungswärme unter Standardbedingungen (300K, 1024hPa)

Unvollständige Verbrennungen (unter O_2 -Mangel):



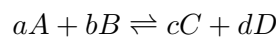
(in schlechten Motoren; Abhilfe: Kat.)



(es entsteht Ruß)

Enthalpieniveaus: $CH_4 + 2O_2$ liegt enthalpisch höher als $CO_2 + 2H_2O$, aber für die Reaktion ist es notwendig, dass zunächst ein aktivierter Zustand erreicht wird (Aktivierungsenergie E_a durch Zündung).

3.0.2.2 Thermodynamik $\Delta H_V^\circ =$ Reaktionsenthalpie ist einer von zwei Faktoren, die die Lage des Gleichgewichts der betreffenden Reaktion bestimmen.

3.0.2.3 Chemisches Gleichgewicht**3.0.2.4 Massenwirkungsgesetz** Gleichgewichtskonstante K:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$[A]$ = Konzentration von A in mol/l

Zusammenhang von K mit der Triebkraft einer Reaktion (Freie Reaktionsenthalpie ΔG):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- ΔH : Reaktionsenthalpie
- ΔS : Entropie
- T : Absolute Temperatur (in K)

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}}$$

R: Allg. Gaskonstante ($R = 8,315 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$)

3.0.2.5 Kinetik E_a ist maßgeblich für die Reaktionsgeschwindigkeit. Arrhenius-Gleichung, 1889:

$$k_{\text{Hin}} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A heißt *präexponentieller Faktor*. Eine Zündung führt nicht unbedingt zur Explosion \rightarrow Explosionsgrenzen (EG).

Molekül	untere EG	obere EG
H_2	4,0	75,6
CH_4	4,4	15,0
Benzin	$\approx 0,6$	≈ 8

EG in % brennbares Gas in Luft

Inhaltsverzeichnis

1	Definition	2
2	Analyse, Bindung, Struktur	3
2.1	Räumlicher Bau der Moleküle	3
2.2	Bestimmung der Struktur von Molekülen	4
2.2.0.1	Bestimmung der Struktur	4
2.2.0.2	Isolierung reiner Substanzen	4
2.2.0.3	Experimente	4
2.2.0.4	Qualitative Elementaranalyse	5
2.2.0.5	Quantitative Elementaranalyse	5
3	Alkane (Paraffine)	6
3.0.1	Eigenschaften der Alkane	6
3.0.2	Methan CH_4	6
3.0.2.1	Reaktionen von Methan	7
3.0.2.2	Thermodynamik	7
3.0.2.3	Chemisches Gleichgewicht	7
3.0.2.4	Massenwirkungsgesetz	7
3.0.2.5	Kinetik	7