

4. Organische Chemie

Chemie der Kohlenstoffverbindungen

4.1 Grundlagen

4.1.1 Bindungsverhältnisse

Meist Atombindung (kovalente Bindungen) mit Polarisierung

CH₄ (Methan)

H: 1s C: 1s² 2s²2p²

Beschreibung der Hybridorbitale (gemeinsame Orbitale C-H), die aus Atomorbitalen durch Kombination entstehen

1 s- Orbital + 3 p- Orbitale des C- Atoms → 4 sp³- Hybridorbitale



C Atom hat 4 sp³ Hybrid- Atomorbitale (tetraedrisch)

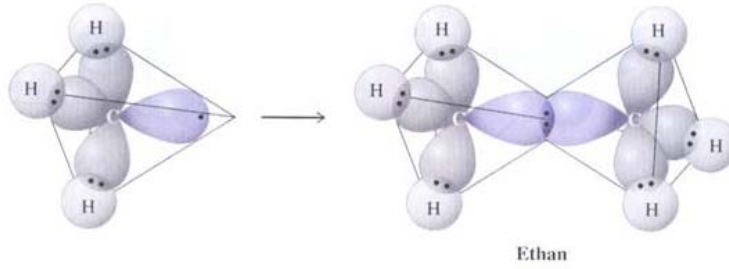
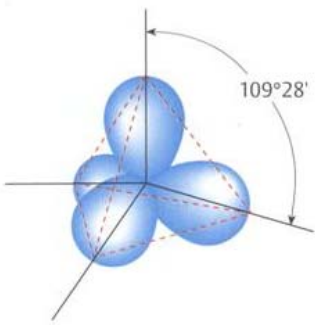
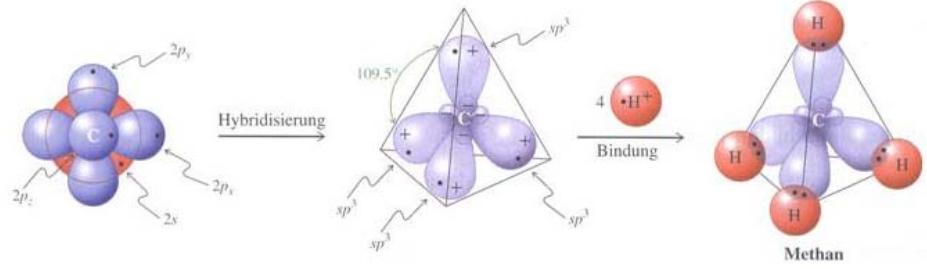
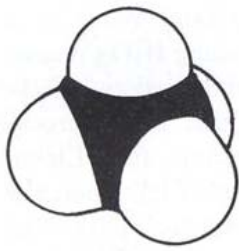
AO = Atomorbitale MO = Molekülorbitale

Hybridisierung: Kombination (mathematische Operation) von verschiedenen (AO) zu neuen, gleichwertigen Atomorbitalen; Gesamtladungsdichte bleibt erhalten.

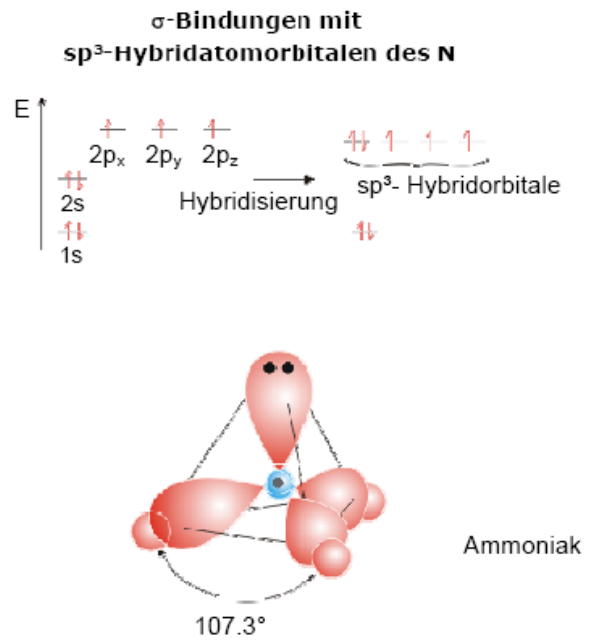
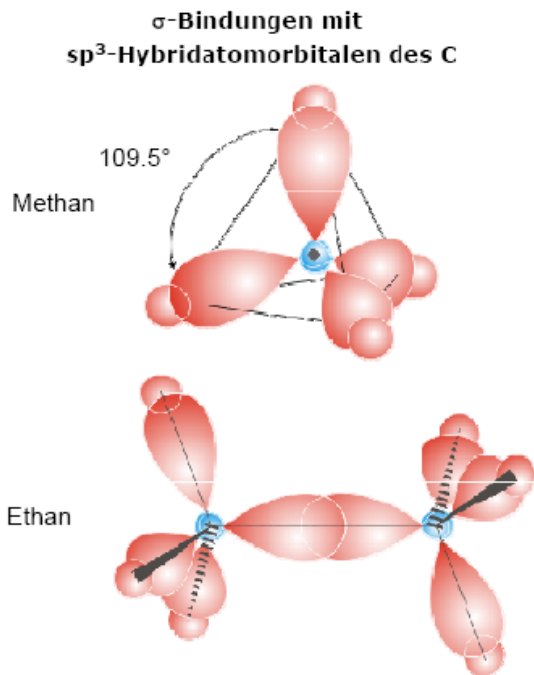
CH₄: 4 · sp³-AO + s-AO → σ- Bindung (MO)

(C) (H) Molekülorbital

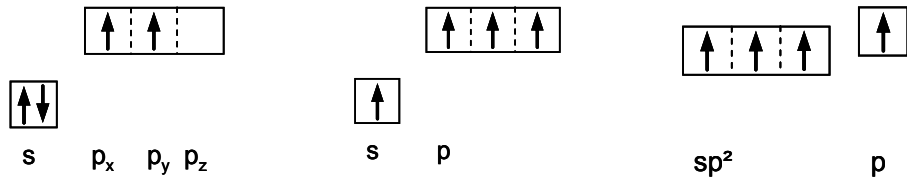
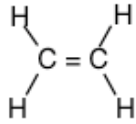
σ- Bindung besteht aus 2 Elektronen in einem Orbital mit zylindrischer Symmetrie um die Kernverbindungsachse, z.B. C-H-Bindungen im CH₄, H₂, H₂O (O-H)



Kalottenmodell von Methan und die Ausbildung der sp^3 -Hybridorbitale (oben) und Bindungsverhältnisse im Ethan (unten)



C₂H₄: Ethen (Ethylen)



1s- Orbital + 2p- Orbitale

→

3 sp²- Hybrid-AO



je 2 C-H- Bindungen aus $sp^2 + s \rightarrow \sigma$ - Bindung

(C) (H)

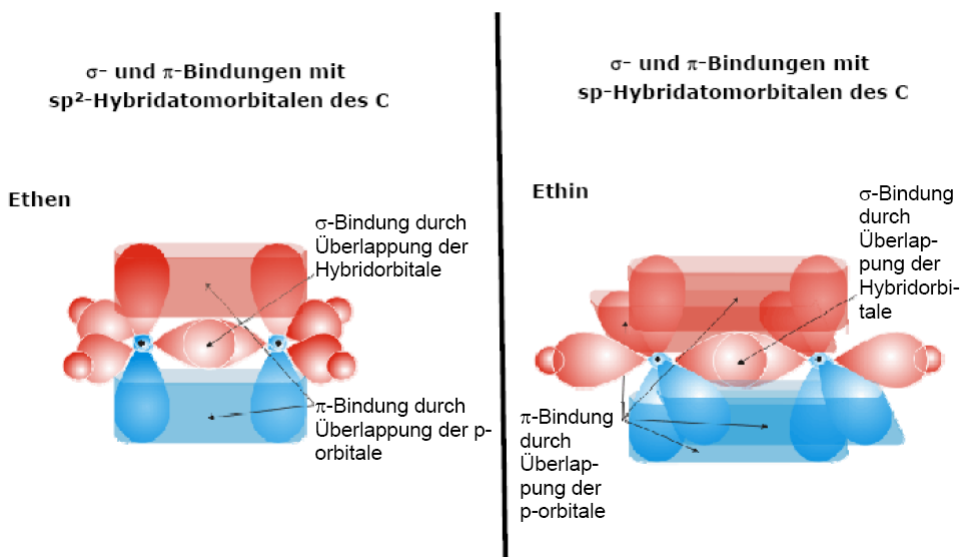
C-C-Bindung aus $sp^2 + sp^2 \rightarrow \sigma$ - Bindung

$p + p \rightarrow \pi$ - Bindung

π - Bindung besteht aus 2 Elektronen, die ein Orbital besetzen, das 2 Orbitallappen auf jeder Seite der Kernverbindungsachse aufweist.

C₂H₂ Ethin (Acetylen) H — C \equiv C — H

im C: 1 s- Orbital + 1 p- Orbital \rightarrow 2 sp- Hybrid- AO (linear)



je C: 1·C-H-Bindung aus sp - Hybrid- AO + s $\rightarrow \sigma$ - Bindung

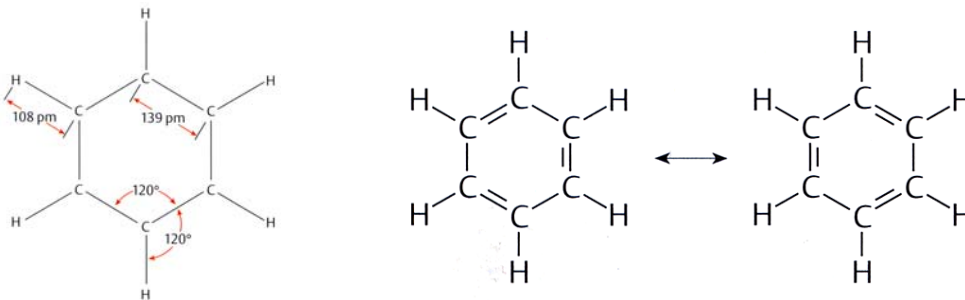
1·C-C-Bindung aus sp - Hybrid- AO + sp - Hybrid- AO $\rightarrow \sigma$ - Bindung

2· C-C-Bindung aus p - Atomorbital + p - Atomorbital \rightarrow 2· π - Bindung

	Anzahl gemeinsamer Elektronenpaare	Bindungen	C-C-Bindungsabstand
Einfachbindung	1	σ	154 pm
Zweifachbindung	2	σ, π	133 pm
Dreifachbindung	3	σ, π, π	120 pm

C_6H_6 : (Benzol)

Röntgenstrukturanalyse \Rightarrow regelmäßiges Sechseck aus C-Atomen; Bindungswinkel 120° , Bindungslänge: 140 pm

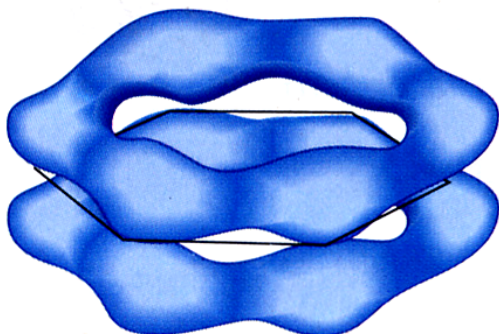
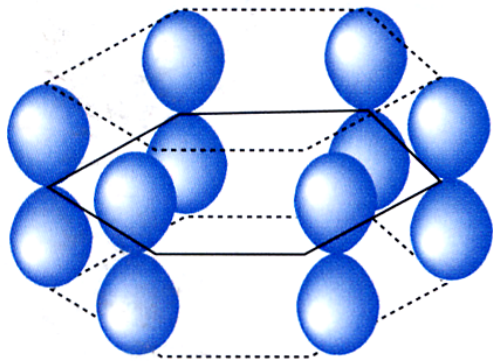


Bindungen: (C ist sp^2 -hybridisiert, d.h. $3 \cdot sp^2 + 1 p$ -AO)

C-H-Bindung: $sp^2 + s \rightarrow \sigma$ -Bindung

C-C-Bindung: je $2 \cdot (sp^2 + sp^2) \rightarrow \sigma$ -Bindung

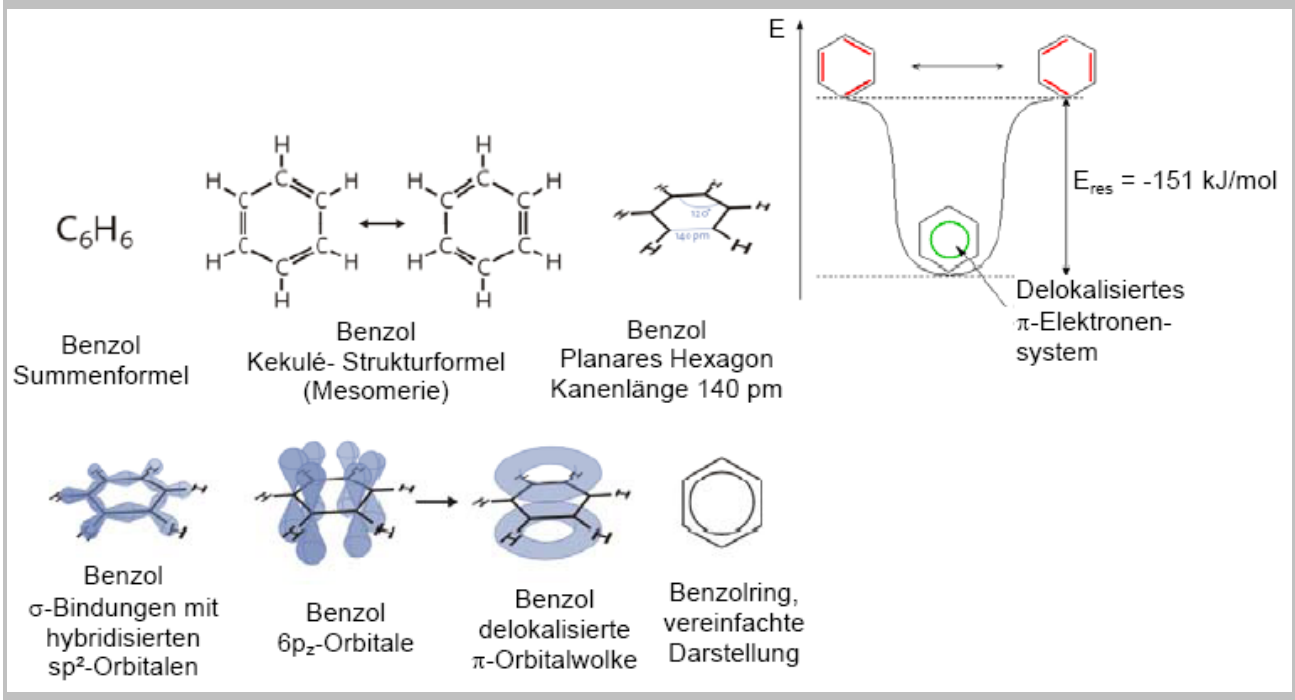
verbleiben insgesamt 6 p-AO \rightarrow 6 delokalisierte π -MO



*Das π -Bindungssystem des Benzols; σ -Bindungen sind durch schwarze Striche angedeutet.
Aus: C. E. Mortimer, Basiswissen der Chemie*

Moleküle mit derartigen Bindungen (delokalisierte MO) werden Aromaten genannt.

Hückel- Regel: Stabilisierung von Ringsystemen durch insgesamt $(4n+2)$ π - Elektronen, die delokalisierte π - MO bilden.



4.1.2 Formelschreibweise

Substanzformel: Atomzahlverhältnisse

CH₂O: Traubenzucker C₆H₁₂O₆

Essigsäure C₂H₄O₂

Summenformel: (Molekularformel, Bruttoformel) Anzahl der Atome im Molekül

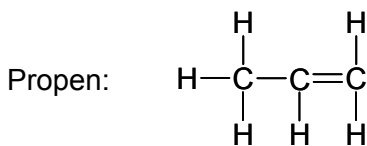
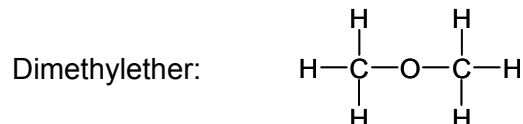
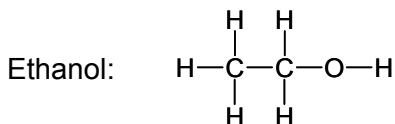
C₂H₆O: Ethanol C₂H₅OH

Dimethylether (CH₃)₂O

Isomerie: Substanzen gleicher Summenformel aber unterschiedlicher Struktur (Strukturisomerie, Konstitutionsisomerie, Kettenisomerie, Stellungsisomerie, Tautomerie) oder räumlicher Anordnung (Stereoisomerie)

Lewis- Formeln: (Strukturformel) gegenseitige Verknüpfung der Atome aber keine räumliche Anordnung

C₂H₆O:



Skelettformel: nur Bindungen und Nicht C- und H-Atome sowie funktionelle Gruppen

Beispiele:

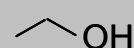
Propen:



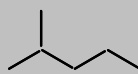
Dimethylether:



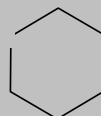
Ethanol:



2-Methylpentan:



Cyclohexan:



4.1.3 Spektroskopie zur Konstitutionsaufklärung

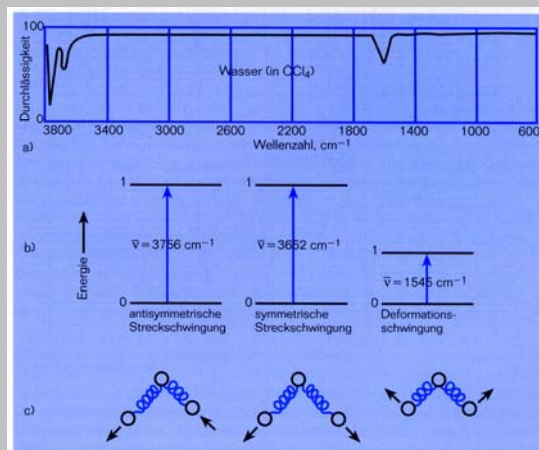
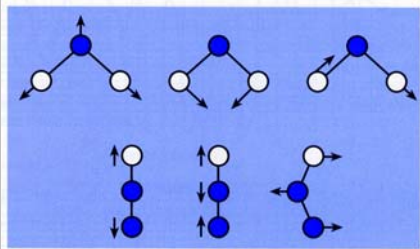
- Energien der Moleküle gequantelt \Rightarrow nur bestimmte Energien können aufgenommen werden
- Die Absorption von Licht- (elektromagnetischer) Strahlung wird ausgenutzt
- wegen Dämpfungseffekten zeigen Moleküle Bandenspektren (keine Linien)

Veränderung der	durch Energieabsorption von Quanten der	Energiedifferenzen (Energie der absorbierten Strahlung in kJ pro mol Quanten)	Wellenlängen der zugehörigen elektromagnetischen Strahlung
Elektronenenergie	ultravioletten und sichtbaren Strahlung	665–150	180–800 nm
Schwingungsenergie	infraroten Strahlung	60–8	2–15 μm
Rotationsenergie	Mikrowellen	0,012–0,0012	1–10 cm
Energie von Atomkernen in einem Magnetfeld (Spinumkehr)	Radiowellen	um 10^{-5}	3–7 m

Rotationsspektren \Leftrightarrow Bindungslängen, Trägheitsmomente

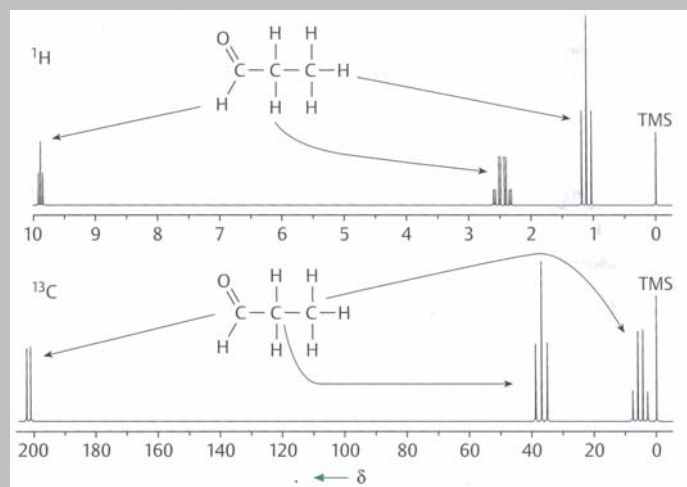
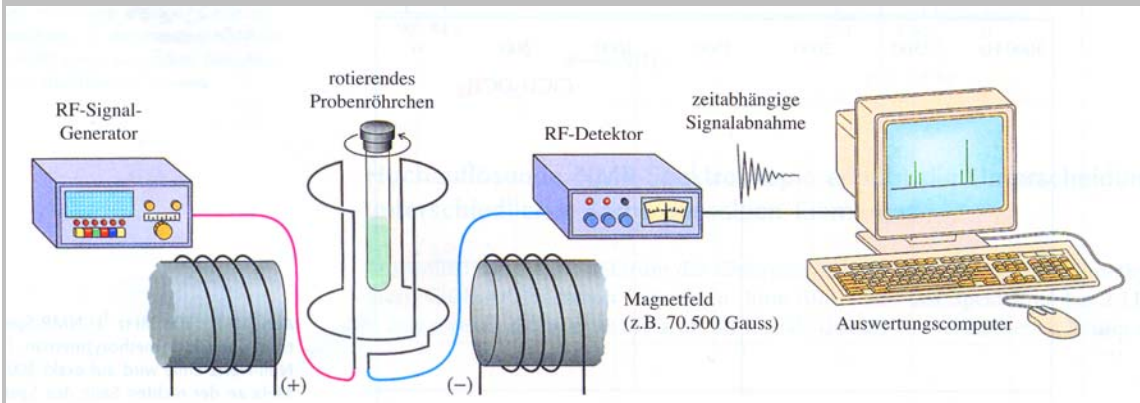
Schwingungsspektren \Leftrightarrow Bindungen und schwingende Massen \Leftrightarrow Fingerabdruck des Moleküls

Molekülschwingungen und Infrarotspektren (von Wasser)



Infrarotspektrometer (links oben), Schwingungsmöglichkeiten dreiatomiger Moleküle (links unten) und IR-Spektren und Molekülschwingungen von Wasser (rechts oben)

NMR- Spektroskopie (Kernspinresonanz): Detektion des magnetischen Moments von Atomkernen (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P und anderer) durch die Ausrichtung der magnetischen Kernmomente im starken äußeren Magnetfeld



NMR- Spektrometer (oben, schematisch) und NMR- Spektrum von Propanal (unten)

Massenspektroskopie siehe Kapitel 1.

4.1.4 Trennung und Destillation

Physikalische Grundlagen der Trennung:

1) Verteilung der Gemische auf 2 verschiedene Phasen:

⇒ Destillation, Zonenschmelzen, Chromatographie

2) unterschiedliche Teilchengröße bzw. Teilchendichte:

⇒ Filtration, Sedimentation

Versuch: Destillation von Wein

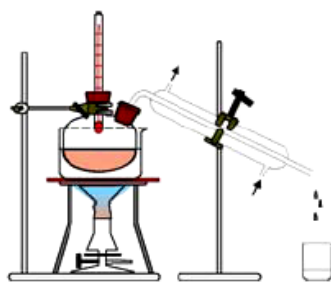
In einer Destillationsapparatur (linke Seite der Abbildung unten) wird Rotwein vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Man erkennt, dass in der Vorlage eine farblose Flüssigkeit aufgefangen wird und dass die Temperatur des Dampfes der Siedetemperatur von Ethanol entspricht. Der Alkohol des Rotweins wird abdestilliert.

Destillation:

- Abtrennung aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte
- Stoffe können sich zersetzen; daher oft bei niedrigem Druck (Siedepunkt sinkt) durchgeführt
- häufige Ausführung: Fraktionierkolonnen (schwerer flüchtige Dampfanteile kondensieren wieder), angewandt bei eng beieinander liegenden Siedepunkten

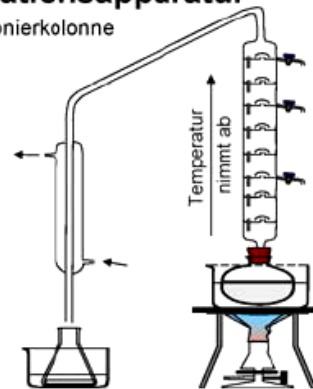
Destillationsapparaturen

Destillationsapparatur
einfach



Stofftrennung
durch langsames Steigern der Temperatur. Wenn der Siedepunkt eines Stoffes erreicht ist, hält man die Temperatur konstant bis kein Stoff mehr überdestilliert. Dann Temperatursteigerung zur Gewinnung des Stoffes mit dem nächst höheren Siedepunkt.

Destillationsapparatur
mit Fraktionierkolonne



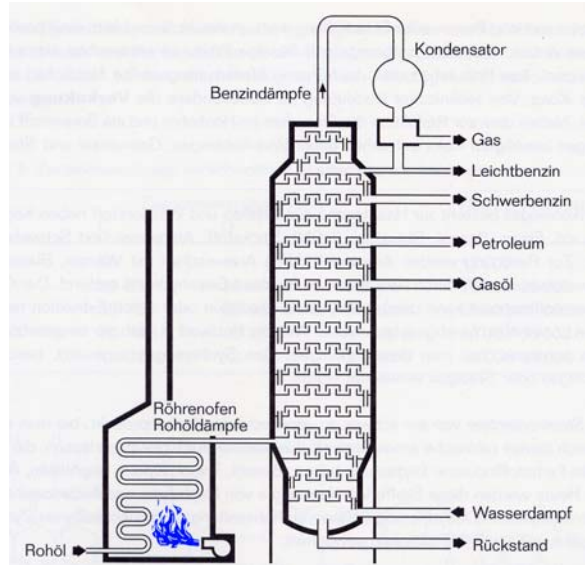
Stofftrennung
kein langsames Steigern der Temperatur. Das zu trennende Gemisch wird konstant beheizt. Die Stofftrennung erfolgt in der Fraktionierkolonne von selbst. Die Stoffe mit ähnlichen Siedepunkten sammeln sich auf den sogenannten Glockenböden und können von Zeit zu Zeit abgelassen werden.

Einfache Destillation (links) und Destillation mit Fraktionierkolonne (rechts)

Wichtige Anwendungen der Destillation:

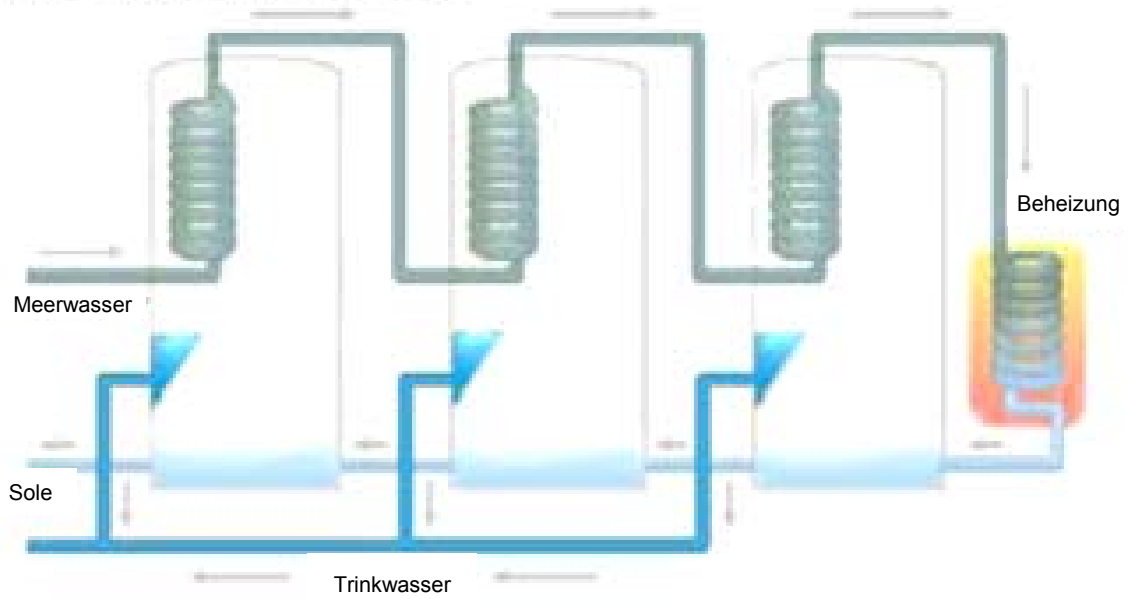


Destillationsapparatur bei der Whiskeyherstellung



Erdöldestillation in Raffinerie

Entsalzungsanlage



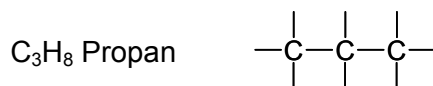
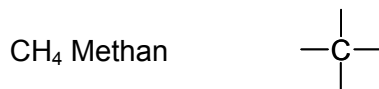
4.2 Kohlenwasserstoffe

Die einfachsten organischen Verbindungen bestehen aus C und H

4.2.1 Alkane (Paraffine)

- nur Einfachbindung, keine funktionelle Gruppe
- reaktionsträge
- mineralische Vorkommen (Erdöl, Erdgas, Ölsand, ...)

Homologe Reihe (Verbindungen, die sich jeweils um eine CH₂-Gruppe unterscheiden):



C₄H₁₀ Butan

C₅H₁₂ Pentan

Allgemeine Summenformel: C_nH_{2n+2}

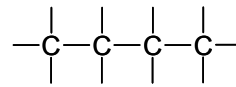
Schmelz- und Siedepunkte nehmen mit der Kettenlänge zu

Formel	Name	Smp. (°C)	Sdp. (°C)
CH ₄	Methan	-184°	-164°
C ₂ H ₆	Ethan	-172°	-89°
C ₃ H ₈	Propan	-190°	-42°
C ₄ H ₁₀	Butan	-135°	-0,5°
C ₅ H ₁₂	Pentan	-129°	36°
C ₆ H ₁₄	Hexan	-94°	69°
C ₇ H ₁₆	Heptan	-90°	98°
C ₈ H ₁₈	Octan	-59°	126°
C ₉ H ₂₀	Nonan	-54°	151°
C ₁₀ H ₂₂	Decan	-30°	174°
C ₁₁ H ₂₄	Undecan	-26°	196°
C ₁₂ H ₂₆	Dodecan	-10°	216°
C ₁₃ H ₂₈	Tridecan	-6°	230°
C ₁₄ H ₃₀	Tetradecan	5,5°	251°
C ₁₅ H ₃₂	Pentadecan	10°	268°
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecan	18°	280°
C ₁₇ H ₃₆	Heptadecan	22°	303°
C ₁₈ H ₃₈	Octadecan	28°	317°
C ₁₉ H ₄₀	Nonadecan	32°	330°
C ₂₀ H ₄₂	Eicosan	36°	
C ₂₅ H ₅₂	Pentacosan	53°	
C ₃₀ H ₆₂	Triacontan	66°	
C ₄₀ H ₈₂	Tetracontan	81°	

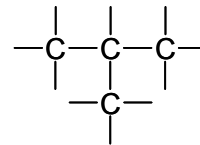
Konstitutionsisomere



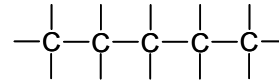
unverzweigt (n-Butan)



verzweigt (iso-Butan)

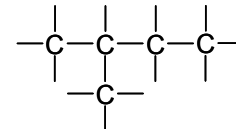


unverzweigt (n-Pentan)

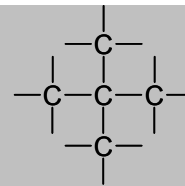


verzweigt

2 Methylbutan (iso-Pentan)



2,2-Dimethylpropan (neo-Pentan)

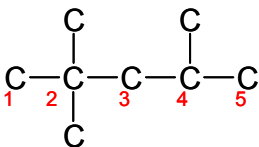


Benennung: ab n=5: griechisches Zahlwort + „an“

Alkyl (C_nH_{2n+1}): durch Abspaltung von H entstehende Gruppe; „Stammname“ + „yl“

CH_3 : Methyl, C_2H_5 : Ethyl

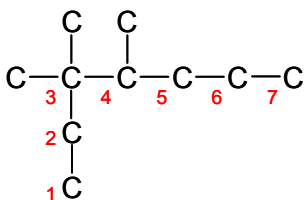
Beispiel:



1) Aufsuchen der längsten Kette: **-pentan**

2.) Nummerierung und Einfügen der Namen der Seitenketten, beginnend am kurzen Ende: **2,2,4-**

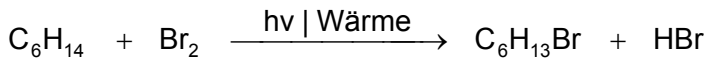
Trimethylpentan



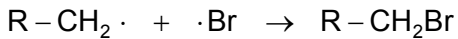
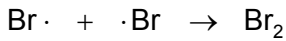
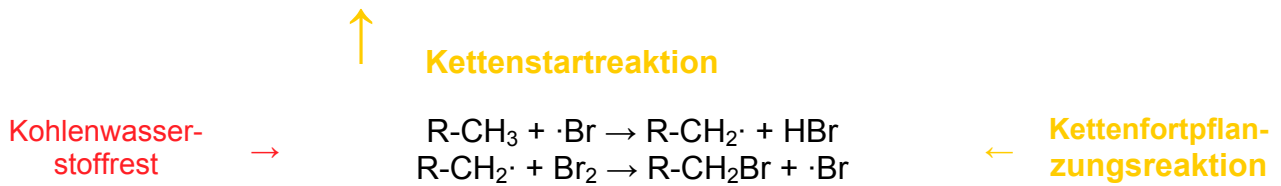
3,3,4-Trimethylheptan; Nummerierung an kurzem Ende bezüglich der Seitenkette beginnen

Eigenschaften:

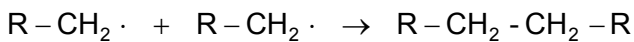
- $C_1 - C_4$ gasförmig, $C_5 - C_{16}$ flüssig, C_{17+} fest (wachsartig)
- unpolar, nicht mischbar mit Wasser
- hydrophob (wasserfeindlich), lipophil (fettliebend)
- **Substitution**, z.B. von H durch Halogenatome



elementar: $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}\cdot + \cdot\text{Br}$ • Radikale (unges\u00e4ttigtes Valenzelektron)



Kettenabbruch



- **Verbrennung** → $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit zum Teil explosionsartiger Z\u00fcndung, gro\u00dfe W\u00e4rmefreisetzung (⇒ Energiequelle)
- **ohne O_2** f\u00fchrt Erhitzung zum **Cracken/Pyrolyse** (Zersetzung in kleinere Molek\u00fclen (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) und H_2 sowie zum Aufbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und von Russpartikeln).

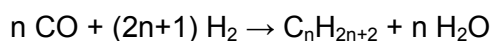
Wichtige Vertreter:

Methan (CH_4), Hauptbestandteil des Erdgases (dazu C_2H_6 , C_3H_8 und andere).

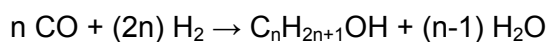
Verwendung:

- Energieerzeugung: $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta_{\text{RH}} = -802 \text{ kJ/mol}$
- Synthesegas: $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ $\Delta_{\text{RH}} = -36 \text{ kJ/mol}$
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ $\Delta_{\text{RH}} = +206 \text{ kJ/mol}$
 Synthesegas (wichtig f\u00fcr NH_3 -Produktion)

- Fischer-Tropsch-Synthesen:



z. B. synthetischer Kraftstoff



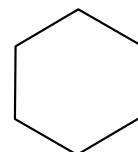
z. B. Methanol

- C_2H_6 (Ethan) → C_2H_4 (Ethen) → Polyethylen
- C_3H_8 (Propan) → C_3H_6 (Propen) → Polypropylen
- Benzin: C_7 - C_{10} -KW (Kohlenwasserstoffe)
- Diesel/ Heiz\u00f6l: C_{12} - C_{18} - Alkane
- Cycloalkane:

Cyclopropan $\text{c-C}_3\text{H}_6$

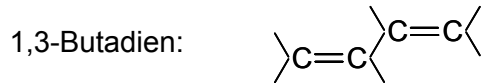
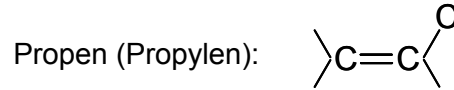
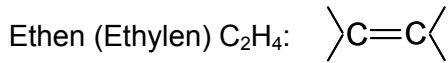


Cyclohexan $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$

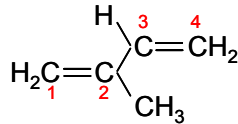


4.2.2 Alkene (Olefine)

C_nH_{2n} , Doppelbindung, ungesättigte Verbindungen



2-Methyl-1,3-butadien
(Isopren):



Additionsreaktionen: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$

Eliminierung: $C_2H_5OH \xrightarrow{\text{Katalysator}} C_2H_4 + H_2O$

4.2.3 Alkine

C_nH_{2n-2} Dreifachbindung

Ethin (Acetylen) $HC\equiv CH$

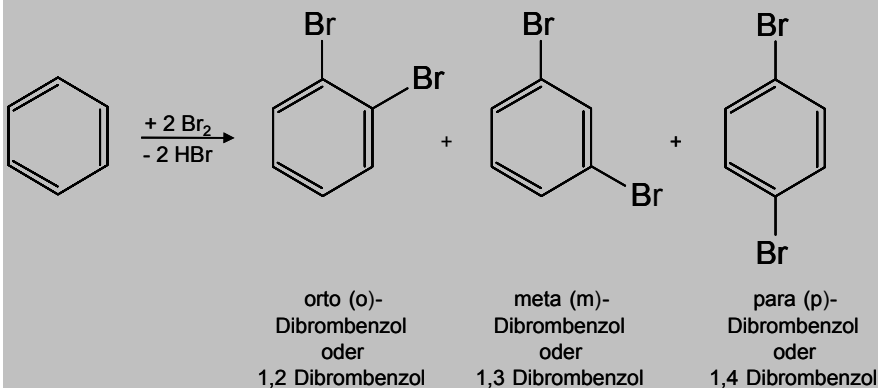
Anwendung: Sauerstoff/ Acetylenbrenner (autogenes Schweißen und Schneiden) 3100 °C

4.2.4 Aromatische KW

- Zyklisch konjugiertes delocalisiertes Elektronensystem (π - Orbitale), durch Hückel- Regel ($Z_{\text{Elektronen}} = 4n + 2$ mit $n \in N_0$) beschreibbar
- besonders stabil

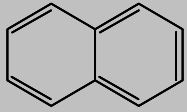
Beispiel: Benzolring

Substitution (Dibrombenzol):

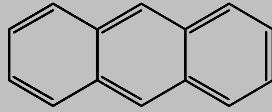


Es bildet sich ein Isomerengemisch aus ortho-, meta- und para- Dibrombenzol; die Summe aller drei Isomere ist 1 Mol.

Wichtige Aromaten:

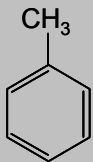


Naphtalin



Anthracen

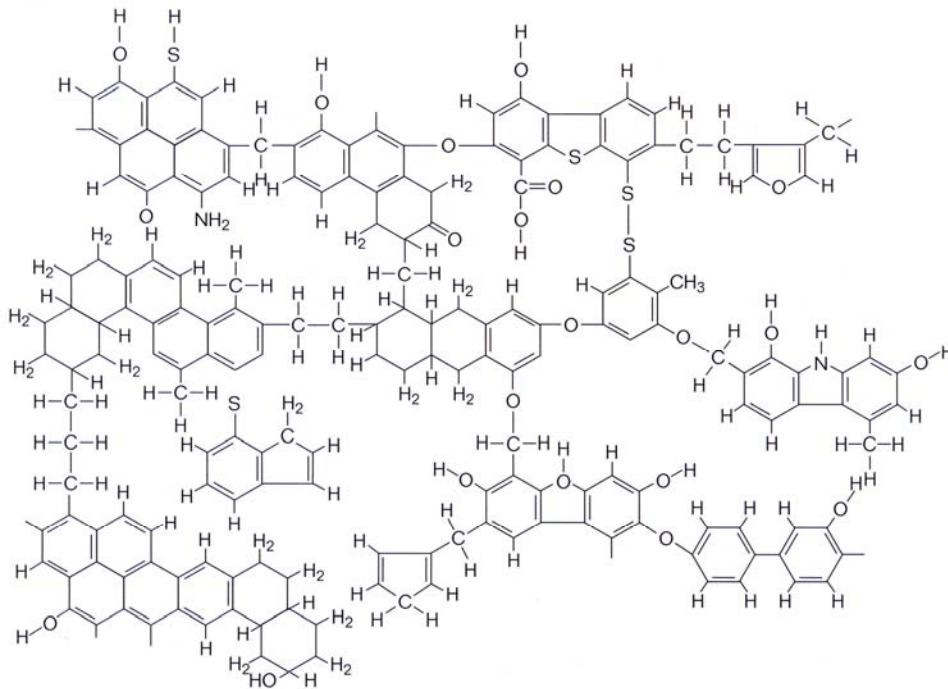
Toluol (Toluen, Methylbenzol, Methylbenzen, Phenylmethan):



4.2.5 Kohle

Versuch: Kohlestück zum Zeigen

- Durch Zersetzung von Pflanzen unter Hitze, Druck und Luftabschluss entstanden
Strukturelemente von Kohle

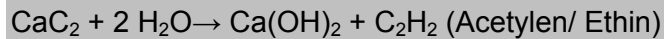
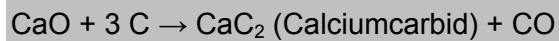


	Zusammensetzung (%)			Heizwert (kJ · kg ⁻¹)
	C	O	H	
Holz	50	44	6	17 000
Torf	55–65	30–40	5,5 bis 7	20 000–25 000
Braunkohle	65–75	20–30	5 bis 6	25 000–29 000
Steinkohle	75–90	5–18	4 bis 6	29 000–33 000
Anthrazit	>90	2– 3	2 bis 3	33 000–37 000

- heute hauptsächlich zur Strom- und Wärmeerzeugung verwendet

- Chemie- Grundstoff (Höhepunkt 1960)

über **Carbidsynthese**:



4.2.6 Erdöl

Petrochemie

- Schwere, stark riechende Flüssigkeit aus Paraffinen, Cycloalkanen, Aromaten, S-Verbindungen
- elementare Zusammensetzung (Massen%): C 85-90; H 10-14; O 0-2; N 0-1.2; S 0,1-7
Metalle in Spuren
- Nutzung nach Fraktionierung:
 - a) für Kraftstoffe, die in der Raffinerie durch Destillation bereitgestellt werden

Hauptfraktion	Teilfraktion Siedebereich (°C)	Name	Verwendung
Rohbenzin	40– 70	Petrolether	Reinigungsmittel (Fleckenwasser), Lösemittel
	70–100	Leichtbenzin	Lösemittel; zum Cracken in Ethen u.a.
	100–120	Autobenzin	Treibstoff
	120–150	Ligroin	Lösemittel
Petrol	150–250	Leuchtpetrol	Beleuchtung
		Kerosin	Treibstoff für Düsenflugzeuge
Gasöl	250–300	Dieselöl	Treibstoff für Dieselmotoren
		Heizöle	Ölfeuerungen; thermische Kraftwerke
Schmieröl	300–350	Schmieröle	Motoren- und Maschinenöle
Rückstand	über 360	Paraffin	Kerzenherstellung; Gewinnung von Fettsäuren
		Bitumen	Strassenbelag
		Petrolkoks	Elektroden für Schmelzelektrolyse



- b) für die Chemieindustrie über Naphta in „Steamcracker“

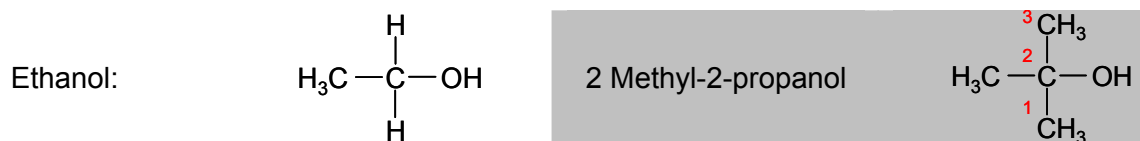
4.3 Sauerstoffhaltige Verbindungen

funktionelle Gruppe: Atomgruppen von Elementen, die die Reaktivität des gesamten Moleküls bestimmen

—OH	Hydroxylgruppe	Alkohole, (Phenole)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Aldehydgruppe	Aldehyde
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C=O} \end{array}$	Carbonylgruppe	Ketone
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Carboxylgruppe	Carbonsäuren
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Ethergruppe	Ether
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Anhydridgruppe	Anhydride
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \\ \text{O—} \end{array}$	Estergruppe	Ester
—O—O—	Peroxygruppe	Peroxide
—O—OH	Hydriperoxygruppe	Hydroperoxide

4.3.1 Alkohole

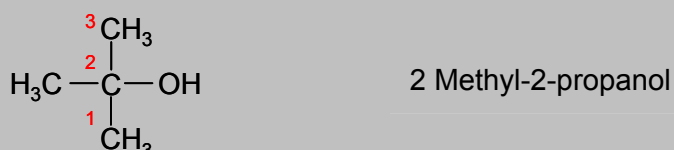
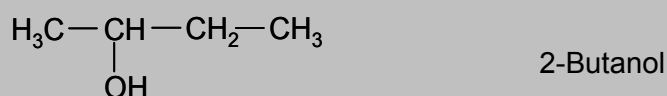
Funktionelle Gruppe: -OH **Name:** Stammnamen (Name der längsten C-Kette mit funktioneller Gruppe) + „ol“



Begriff: primär: C- Atom mit OH- Gruppe mit einem weiteren C- Atom verbunden (Beispiel: Ethanol)

sekundär: mit zwei (z. B. 2-Butanol - sekundärer Alkohol)

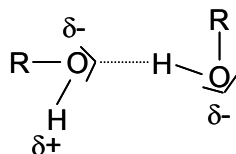
tertiär: mit drei weiteren C- Atomen verbunden (Beispiel: 2 Methyl-2-propanol)



Eigenschaften:

- (C₁₋₅-Alkohole): hydrophil, da die polare OH-Gruppe bestimmend ist, farblos, leicht beweglich, charakteristischer Geruch

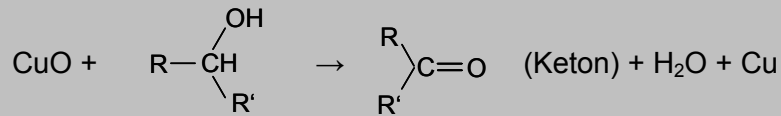
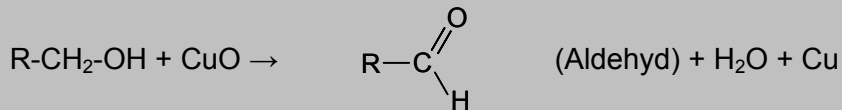
- bilden Wasserstoffbrücken:



Schmelz- und Siedepunkte ausgewählter Alkohole:

Formel	Trivialname	Rationeller Name	Smp. (°C)	Sdp. (°C)
H ₃ COH	Methylalkohol	Methanol	- 97°	65°
H ₃ CCH ₂ OH	Ethylalkohol	Ethanol	- 114°	78°
H ₃ CCH ₂ CH ₂ OH	Propylalkohol	1-Propanol	- 126°	97°
H ₃ CCH(OH)CH ₃	Isopropylalkohol	2-Propanol	- 90°	82°
H ₃ CCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	<i>n</i> -Butylalkohol	1-Butanol	- 90°	117°
H ₃ C H ₃ C-CH-CH ₂ -OH	Isobutylalkohol	2-Methyl-1-propanol	- 108°	108°
H ₃ CCH ₂ CHOH	sek. Butylalkohol	2-Butanol	- 89°	100°
H ₃ C H ₃ C-C-CH ₃ OH	tert. Butylalkohol	2-Methyl-2-propanol	+ 25°	83°
H ₃ CCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	<i>n</i> -Amylalkohol	1-Pentanol	- 79°	138°
H ₃ C H ₃ C-CH-CH ₂ -CH ₂ OH	Isoamylalkohol	3-Methyl-1-butanol	- 117°	131°
H ₃ C(CH ₂) ₄ CH ₂ OH	<i>n</i> -Hexylalkohol	1-Hexanol	- 52°	156°
H ₃ C(CH ₂) ₅ CH ₂ OH	<i>n</i> -Heptylalkohol	1-Heptanol	- 35°	174°
H ₃ C(CH ₂) ₆ CH ₂ OH	<i>n</i> -Octylalkohol	1-Octanol	- 16°	194°
H ₃ C(CH ₂) ₇ CH ₂ OH	<i>n</i> -Nonylalkohol	1-Nonanol	- 5°	214°
H ₃ C(CH ₂) ₈ CH ₂ OH	<i>n</i> -Decylalkohol	1-Decanol	+ 7°	231°
H ₂ C-CH ₂ OH OH	Glycol	1,2-Ethandiol	- 17°	197°
H ₂ C-CH-CH ₂ OH OH OH	Glycerin	1,2,3-Propantriol	+ 18°	290°

Reaktionen:



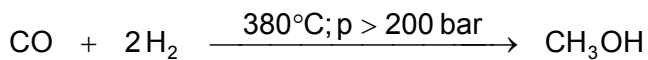
an Luft **vollständige Oxidation**: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

geringe O₂-Zufuhr: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 3 \text{H}_2$ (partielle Oxidation)

Wichtige Alkohole:

- **Methanol: CH₃OH** stark giftig! (Dosis von 25g wirkt tödlich - vorher Augenschäden)
wichtiger organischer Grundstoff für
 - Essigsäure $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
 - Formaldehyd (HCHO)
 - Lösemittel

Herstellung:



- **Ethanol** („Alkohol“) **C₂H₅OH**; gesundheitsschädigend

Verwendung:

- Genussmittel (alkoholische Getränke)

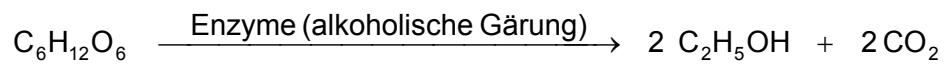
Alkoholgehalt einiger alkoholischer Getränke:

	Gehalt (Vol.-%)		25 cm ³ Alkohol sind enthalten in
	Messung	Mittel	
Bier	3–8	5	5 dl
Most, Obstwein	4–7	6	4 dl
Wein	7–14	10	2–3 dl
Süßwein	16–20	18	140 cm ³
Bitter, Liköre	20–50	25	50–100 cm ³
Branntwein	40–77	50	35– 60 cm ³

- Acetaldehyd (CH₃CHO)
- Essigsäure (CH₃COOH)

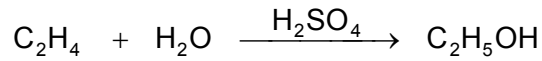
Herstellung:

- Biochemisch (aus Traubenzucker):



$$\Delta_{\text{R}}H = -109 \text{ kJ/mol}$$

- technisch:



- **Glykol (1,2-Ethandiol)** $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ farblos, giftig

Verwendung:

- hauptsächlich für Frostschutzmittel („Glysantin“);
- PET- Herstellung

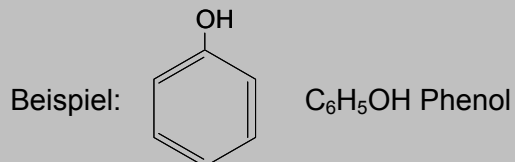
- **Glycerin (1,2,3-Propantriol)** $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

vorkommend in Fetten und ölen

⇒ wird verwendet für Nitroglycerin (explosiv), mit Kieselgur (SiO_2)

⇒ Dynamit (Nobel 1866)

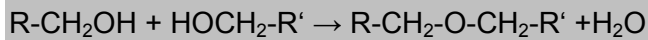
- **Phenole:** OH-Gruppe an aromatischen Ring gebunden



Vorkommen in Pflanzen (Nelkenöl, Vanille)

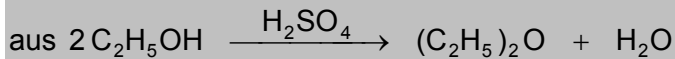
4.3.2 Ether R-O-R' (Alkoxyalkane)

Gewinnung z. B. aus Alkoholen:



wichtige Ether:

Diethylether (C₂H₅)₂O CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃ (Ether)



Verwendung:

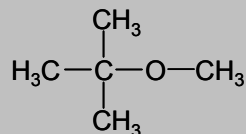
- früher als Narkotikum
- heute als Lösungsmittel, Siedepunkt 35°C; explosiv

Dimethylether (DME) (CH₃)₂O leicht narkotisierend, ungiftig

Verwendung:

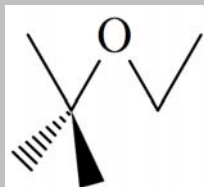
- Lösungsmittel
- als Dieselmotorkraftstoffersatz denkbar
- verbrennt sauber, ohne Rußbildung, Ce 55-60

Methyl-tert-butylether (MTBE) C₅H₁₂O



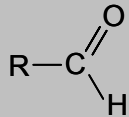
Verwendung: Antiklopffmittel beim Ottomotor

Ethyl-tert-butylether (TEBE)



Wie MTBE aus Bioethanol gewinnbar, mittlerweile in Deutschland vorherrschendes Antiklopffmittel wegen Gewinnung aus Bioethanol

4.3.3 Aldehyde



Stammname + „al“

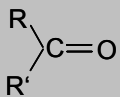
Formaldehyd (Methanal) HCHO

- giftig, farblos, stechend riechend
- Sdp. -21°C , wasserlöslich
- „Formalin“ 38% wässrige Lösung
- **Verwendung** Desinfektion, Kunstharze

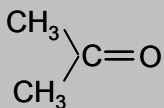
Acetaldehyd (Ethanal) CH_3CHO

⇒ wichtiges Zwischenprodukt der Chemischen Industrie für Acrolein, Benzaldehyd, Vanillin, Citral

4.3.4 Ketone



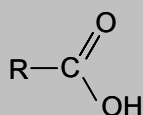
z.B. aus Alkoholen Stammname +“on“



Aceton (Propanon):

flüssig, Lösungs- und Extraktionsmittel, reizend, leicht entzündlich

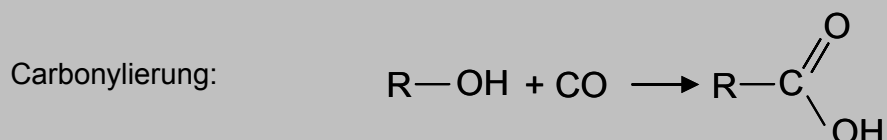
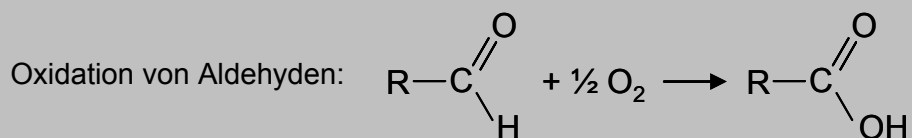
4.3.5 Carbonsäuren und Derivate



Carboxylgruppe Stammname + „säure“ z. B. Ethansäure

Häufig werden die Trivialnamen verwendet! Z. B. Essigsäure

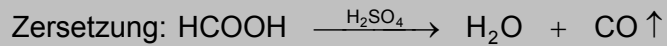
Herstellung:



wichtige Vertreter:

Ameisensäure (Methansäure) HCOOH

technisch herstellbar nach der Gleichung

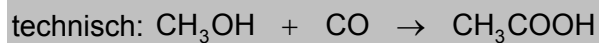
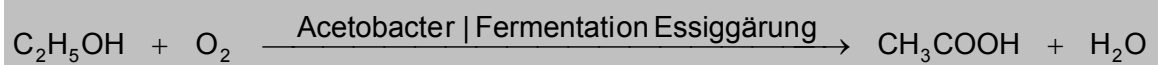


wird verwendet zum Beizen, Imprägnieren, als Antirheumatikum

Essigsäure (Ethansäure) H₃C-COOH

Herstellung:

biologisch:



Verwendung:

- Speiseessig (5% CH₃COOH), Lebensmittelzusatz (E260)
- Biosynthesen
- Esterherstellung
- Hilfsstoff in chemischer Industrie

Buttersäure C₃H₇COOH

(typischer Geruch!)

Eigenschaften von Carbonsäuren:

Formel	Name	Smp. (°C)	Sdp. (°C)	Sdp. des entspr. Alkohols	Sdp. des Methyl-esters	pK_s
HCOOH	Ameisensäure	8,4°	100°	65°	32°	3,7
H ₃ CCOOH	Essigsäure	16,6°	118°	78°	57°	4,76
C ₂ H ₅ COOH	Propionsäure	-20°	141°	97°	78°	4,88
C ₃ H ₇ COOH	Buttersäure	-5°	162°	117°	102°	4,82
C ₄ H ₉ COOH	Valeriansäure	-35°	187°	138°	127°	4,81
C ₅ H ₁₁ COOH	Capronsäure	-4°	205°	157°	149°	4,85
C ₆ H ₁₃ COOH	Önanthsäure	-10°	223°	176°	172°	4,89
CH ₂ FCOOH	Fluoressigsäure	33°	165°	103°	-	2,66
CH ₂ ClCOOH	Chloressigsäure	63°	190°	129°	131°	2,81
CH ₂ BrCOOH	Bromessigsäure	50°	208°	150°	-	2,87
CH ₂ ICOOH	Iodessigsäure	82°	-	-	-	3,13
CHCl ₂ COOH	Dichloressigsäure	5°	193°	-	153°	1,29
CCl ₃ COOH	Trichloressigsäure	58°	196°	-	-	0,08
CH ₃ CHCOOH	Milchsäure	18°	122° (15 mm)	-	145°	3,87
$\begin{array}{c} \\ \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array}$	Oxalsäure	189°	subl.	197°	163°	1,46
$\begin{array}{c} \\ \text{COOH} \end{array}$						4,40
H ₅ C ₆ COOH	Benzoessäure	122°	249°	205°	199°	4,22

Fettsäuren C₁₁₊

Palmitinsäure C₁₅H₃₁COOH } Hauptbestandteile
 Laurinsäure C₁₁H₂₃COOH } vieler pflanzlicher und
 Stearinsäure C₁₇H₃₅COOH } tierischer Fette

Ungesättigte Fettsäuren, Mehrfachbindungen

z.B. Ölsäure CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH (Olivenöl)

Zusammensetzung von Fetten und Ölen:

	P	St	Ö	L	Iz
Kokosfett	4–10	1–5	2–10	0–2	8–10 ¹
Palmfett	34–43	3–6	38–40	5–11	48–58
Butter	23–26	10–13	30–40	4–5	26–45 ²
Schweineschmalz	28–30	12–18	41–48	6–7	46–66
Talg	24–32	14–32	35–48	2–4	32–47
Ricinusöl	0–1	–	0–9	3–7	81–90 ³
Olivenöl	5–15	1–4	69–84	4–12	74–94
Arachidöl	6–9	2–6	50–70	13–26	83–98 ⁴
Rapsöl	0–1	0–2	20–38	10–15	94–106
Baumwollsamensöl	19–24	1–2	23–33	40–48	103–115
Leinöl	4–7	2–5	9–38	3–43	170–204 ⁵
Lebertran	10–16	1–2			120–190 ⁶

¹ 45–51% Laurinsäure (C₁₁H₂₃COOH)

² 3–4 % Buttersäure (C₃H₇COOH)

³ 80–92% Ricinolsäure [C₁₇H₃₂(OH)COOH], eine ungesättigte Hydroxysäure

⁴ 2–5 % Arachinsäure (C₁₉H₃₉COOH)

⁵ 25–58% Linolensäure [CH₃CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH(H₂)₇COOH]

⁶ 31–45% C₂₀- und C₂₂- ungesättigte Säuren

P = Palmitinsäure (C₁₅H₃₁COOH)

L = Linolsäure (C₁₇H₃₁COOH)

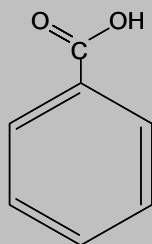
St = Stearinsäure (C₁₇H₃₅COOH)

Iz = Iodzahl (Maß für ungesättigten Charakter)

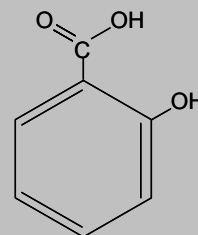
Ö = Ölsäure (C₁₇H₃₃COOH)

Aromatische Carbonsäuren

Benzoessäure



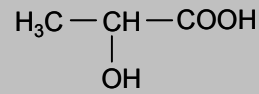
**2-Hydroxybenzoessäure
(Salizylsäure)**



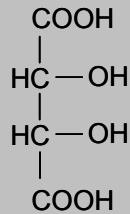
Hydroxysäuren enthalten COOH- und OH- Gruppen

Milchsäure

Aus Zucker durch bakterielle Milchsäuregärung, in Sauermilch, Sauerkraut, Muskulatur (O₂- Mangel)

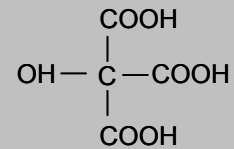


Weinsäure

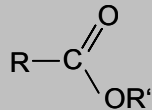


Zitronensäure

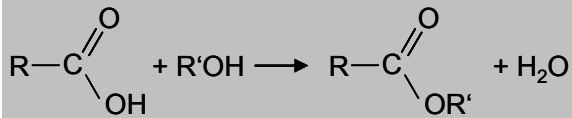
2-Carboxy-2-hydroxypropandisäure
In Zitronen, wichtig für Stoffwechsel



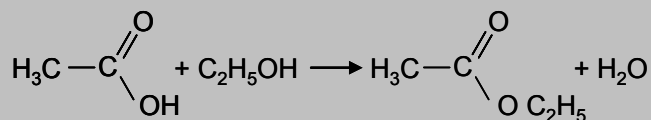
Ester:



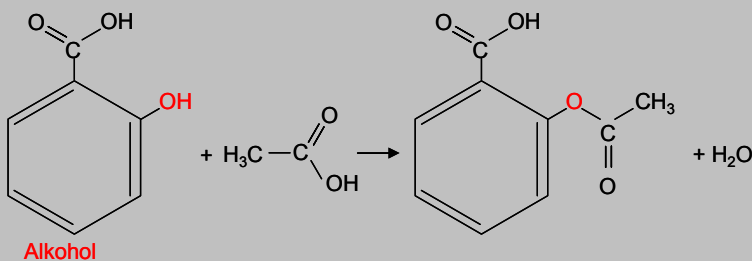
Veresterung erfolgt nach der allgemeinen Gleichung



Beispiele:



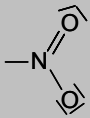
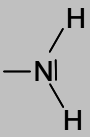
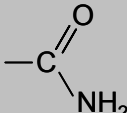
Ethansäureethylester (bzw. Ethylacetat)



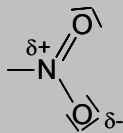
Alkohol

Acetylsalicylsäure (ASS -Aspirin)

4.4 Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen

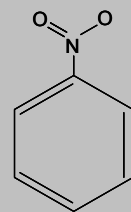
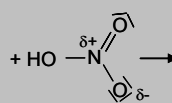
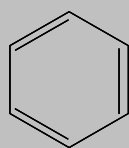
funktionelle Gruppe	Name	Verbindungs-klasse
	Nitrogruppe	Nitroverbindung
	Aminogruppe	Amine
	Amidgruppe	Amide
-SH	Thiogruppe	Thiole

4.4.1 Nitroverbindungen



hohe Dipolmomente!

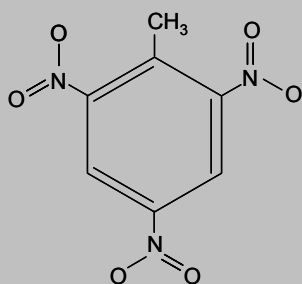
Nitrobenzol:



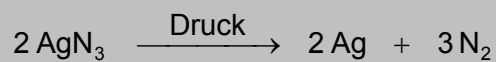
+ H₂O

wichtiges Zwischenprodukt!
z.B. für Anilinherstellung

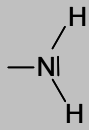
Trinitrotoluol (TNT) (2-Methyl-1,3,5-trinitrobenzol)



Sprengstoff; Zündung mit Hilfe der Reaktion



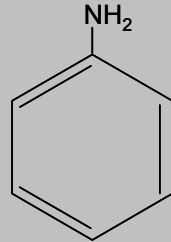
4.4.2 Amine



Derivate von NH_3 ; basisch

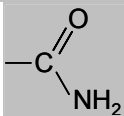
Mythalamin $\text{H}_3\text{C-NH}_2$

Anilin (BASF)



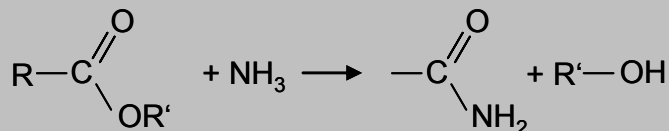
Wird für Synthesen von Farben und Kunstfasern verwendet.

4.4.3 Amide



Ersatz einer OH-Gruppe in der COOH-Gruppe ($\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$) durch eine NH_2 -Gruppe

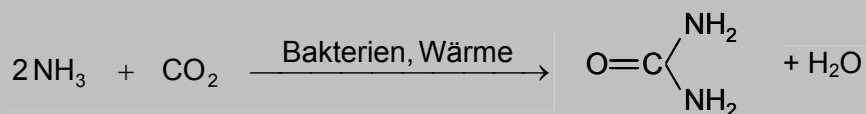
nach der allgemeinen Reaktion



Amid

Beispiel Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$:

Gewinnung: biologisch:

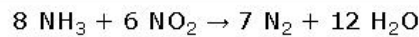
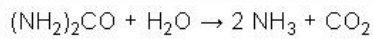
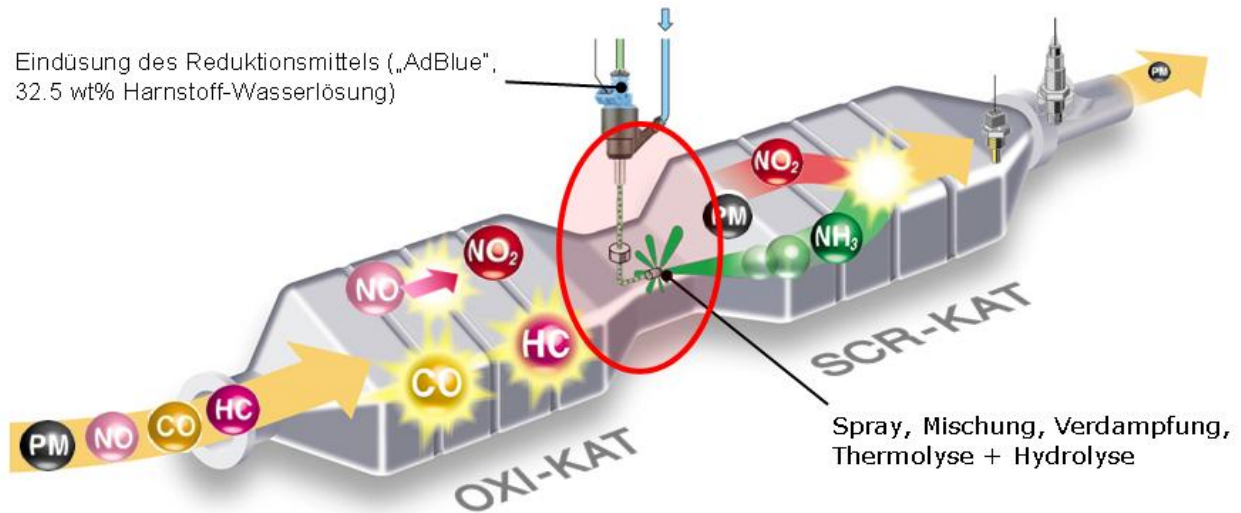


Verwendung: Katalytische Reduktion von Stickoxiden; dabei läuft zunächst die Bildungsreaktion thermisch aktiviert in umgekehrter Richtung ab.

Technisch: Verringerung von NO_x in Kfz- Abgasen mittels Harnstoff- SCR („Ad Blue“)

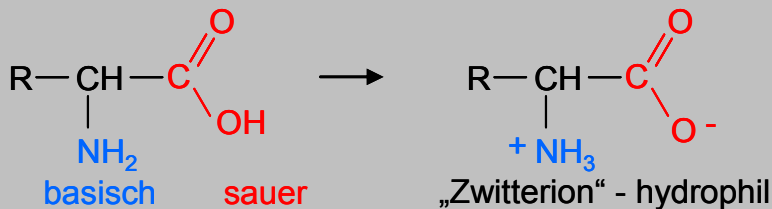
SCR-Denoxtronic-System der Robert Bosch GmbH

Eindüsung des Reduktionsmittels („AdBlue“, 32.5 wt% Harnstoff-Wasserlösung)



4.4.4 Aminosäuren

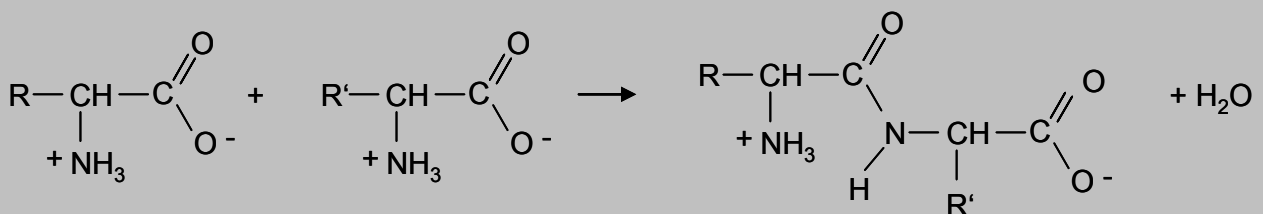
enthalten Carboxylgruppe (COOH) und Aminogruppe (-NH₂)



2 – Aminosäuren bzw. α – Aminosäuren sind Grundbausteine der Proteine

4.4.5 Peptide und Proteine

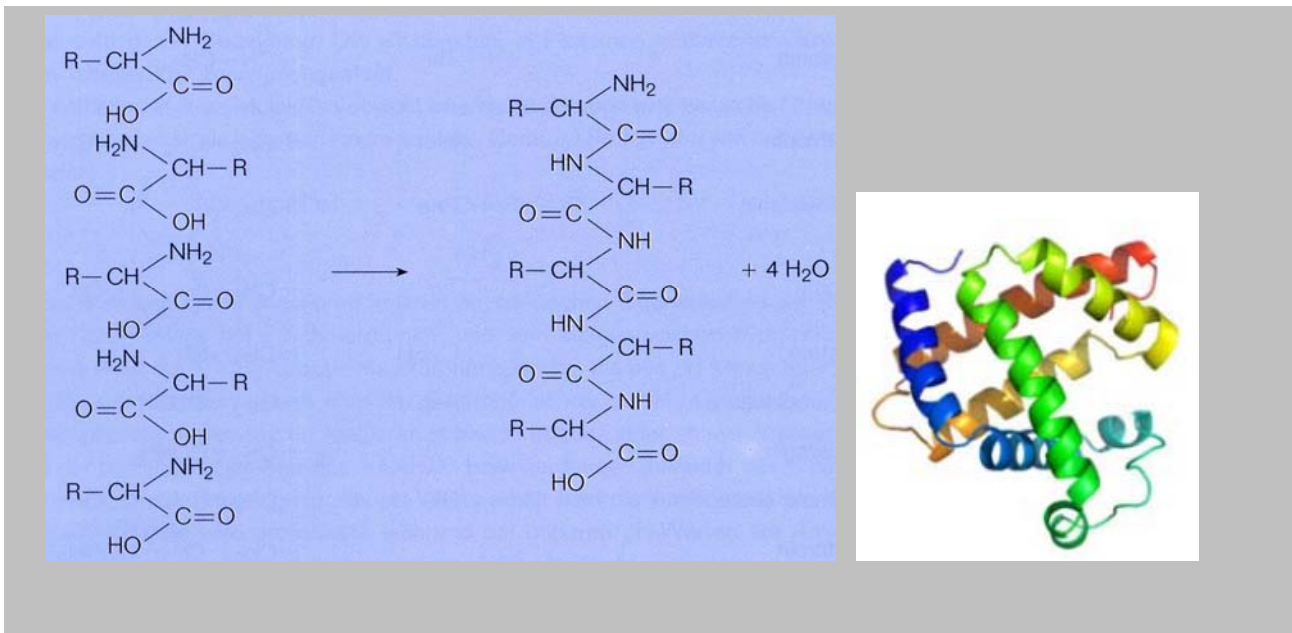
Carbonsäureamide aus Aminosäuren



< 50 Aminosäuren ⇒ Peptide

> 50 Aminosäuren ⇒ Proteine

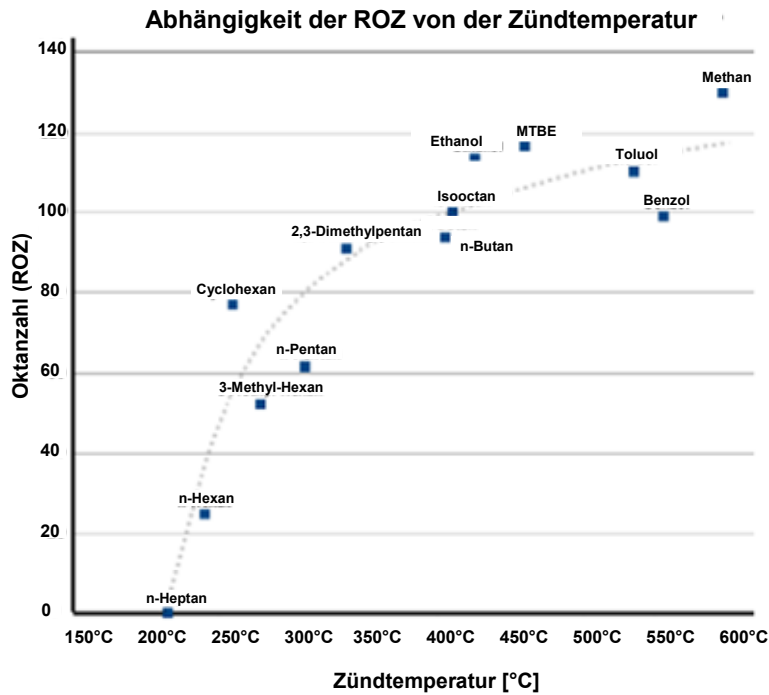
Bildung einer Peptidkette und Proteinstruktur



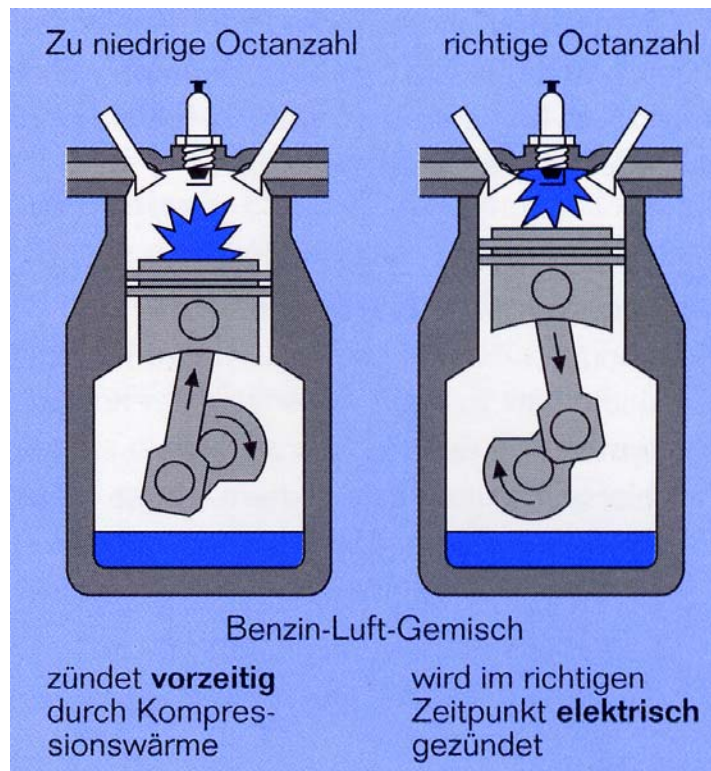
4.5 Kraftstoffe und Verbrennung

4.5.1 Zusammensetzung von Kraftstoffen (Brennstoffe)

- Erdgas:** Methan (80-99%), Ethan, Propan, Butan, N_2 , CO_2 , H_2S , He
 Energiedichte: 36-50 MJ/kg
Verwendung: Heizzwecke, Stromerzeugung (Gasturbinen), Antrieb (Fahrzeuge \Rightarrow 200 bar komprimiertes Erdgas: **CNG** compressed natural gas; **LNG** liquified natural gas)
- Benzin** (Ottokraftstoff): C_{7-10} (Hauptsächlich) Alkane
 andere Komponenten (max %): Aromaten (42), Alkene (18-21), Benzol (1), Schwefel (150 ppm), Sauerstoff -in Verbindung- (2,7), MTBE, ETBE, Additive
 Spezielle Funktionen:
 Höhere Alkohole verhindern Einspritzvereisung
 Phenole gegen Benzinalterung
 $\rho = 0,75 \text{ g/cm}^3$, CO_2 -Emissionen: $\sim 2,36 \text{ kg/l}$, Energiedichte: 43 MJ/kg, Siedepunkt: 35 – 210 °C
 Zündtemperatur: 200 – 300 °C
Oktanzahl (ROZ):
 - Maß für die Klopfestigkeit eines Ottokraftstoffes
 - Volumenanteil von iso-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) in einem iso-Oktan/ n-Heptan-Gemisch, das die gleiche Klopfestigkeit wie der zu prüfende Kraftstoff aufweist.
 - Zusammenhang zur Zündtemperatur des Kohlenwasserstoffs



Motorklopfen: unkontrollierte Verbrennung des Kraftstoffes durch Selbstzündung



Bei falscher Oktanzahl zündet das Gemisch als Folge der Kompressionswärme zu früh

Diesel: C₁₂₋₁₈ Alkane, Cycloalkane, Aromaten

$\rho = 0,83 \text{ g/cm}^3$, Siedepunkt: 150-390°C

CO₂- Emissionen: 2,65 kg/l Energiedichte: 43 MJ/kg

Cetanzahl:

- beschreibt Zündwilligkeit
- Volumenanteil an n-Hexadecan (Cetan) in einem Cetan/ 1-Methylnaphtalin- Gemisch im Vergleich zu Prüfdiesel
- zu niedrige CZ \Rightarrow Zündverzögerung zu hoch \Rightarrow „Nageln“ (explosionsartige Verbrennung) (CZ > 50 für moderne Dieselmotoren)

Biokraftstoffe: aus Biomasse (Pflanzen, Algen...)

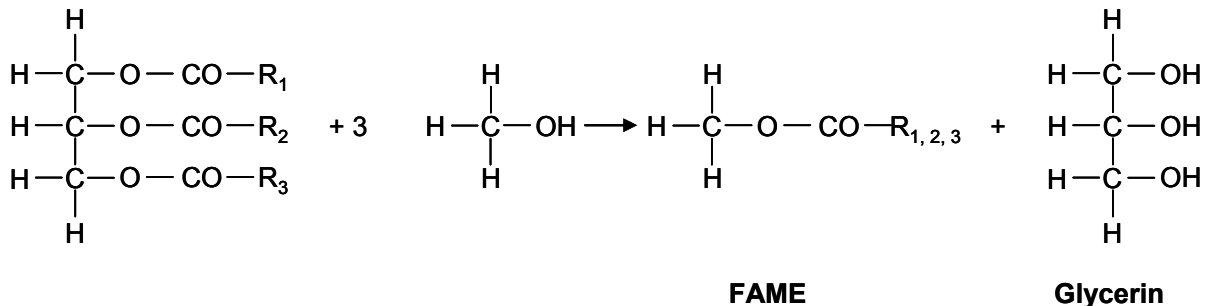
Bioethanol (C₂H₅OH und eventuell geringe Benzinzusätze, z.B. E85)

- für Ottomotoren, Brennstoffzellen, Turbinen, ROZ \approx 104
- Energiedichte 23 MJ/kg
- aus stärke- und zuckerhaltigen Pflanzen (Zuckerrohr, Mais, Weizen, ..) und pflanzlichen Abfällen (Holz, Stroh)

Biodiesel (Fettsäuremethylester, FAME) für Dieselmotoren

- aus Raps, aber auch aus anderen Pflanzenölen

Rapsöl:



Biogas, Bio-ETBE

Versuche: 1. Mischbarkeit organischer Stoffe mit Wasser

Oktan vermischt sich nicht mit H₂O. Gießt man Oktan in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, beobachtet man nach Umrühren das Auftreten zweier flüssiger Phasen: Oktan schwimmt auf Wasser.

Ethanol vermischt sich mit H₂O. Gießt man Ethanol in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, beobachtet man nach Umrühren eine einzige flüssige Phase.

3. Oxidation primärer Alkohole durch CuO

Die Kupfer enthaltende Oberfläche einer Centmünze wird in der Flamme eines Bunsenbrenners oxidiert. Anschließend wird die noch heiße Münze in Ethanol gelegt. Dabei wird das CuO wieder zu Cu reduziert und der Alkohol zu Ethanal oxidiert.

4. Löschen von Benzinbränden und Alkoholbränden mit H₂O

Benzin wird in einer flachen Schale entzündet. Auch beim Übergießen mit Wasser brennt das Benzin weiter (es schwimmt auf der Oberfläche des Wassers). In einer anderen Schale wird Ethanol entzündet und mit Wasser übergossen, der Brand wird dadurch gelöscht.

Benzinbrände können nicht mit Wasser gelöscht werden, Alkoholbrände können mit Wasser gelöscht werden.

5. CO-Darstellung aus HCOOH und H₂SO₄

Ameisensäure wird in einem Reagenzglas mit H₂SO₄ vermischt. Man beobachtet die Entwicklung eines Gases, das an der Öffnung des Glases entzündet werden kann und mit blauer Flamme brennt. Die Ameisensäure wird zu CO und H₂O zersetzt.

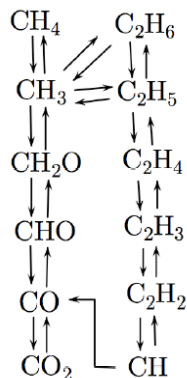
4.5.2 Verbrennung von Kraftstoffen

- Radikalkettenreaktionen
- hinreichend große Menge radikalischer Spezies notwendig
- Konkurrenz zwischen:
 - Bildung von Radikalen (Startreaktion, Kettenstart):
$$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}\cdot + \text{O}_2$$
 - Kettenfortpflanzung:
$$\text{H}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$$
 - Kettenverzweigung:
$$\text{H}_2 + \cdot\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$$
 - Kettenabbruchreaktionen:
$$\cdot\text{OH} + \cdot\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$$

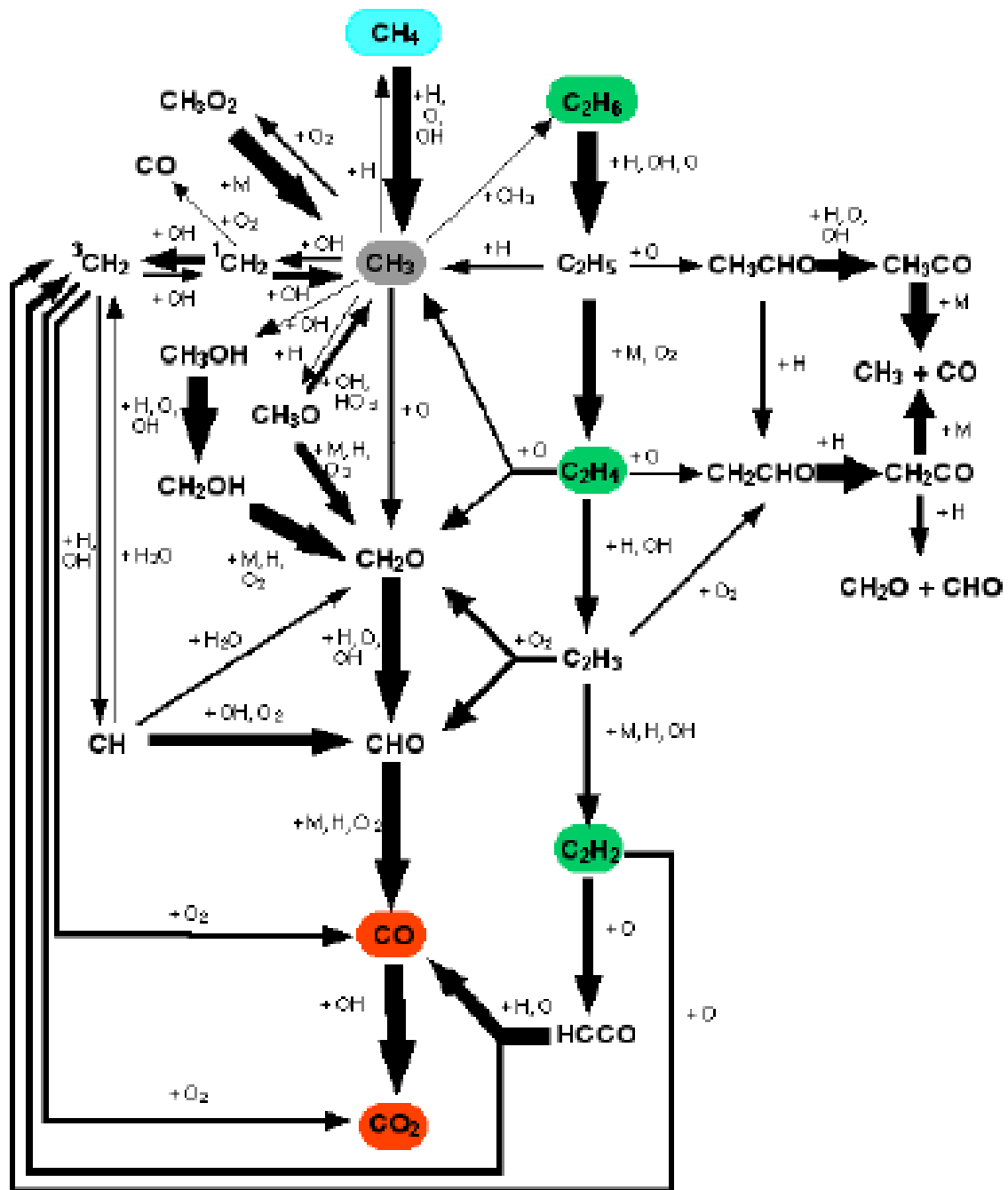
$$\cdot\text{H} + \cdot\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$$

(M steht für Molekül, nimmt Energie auf)

Schematischer Mechanismus der C₁ und C₂-Oxidation:



Reaktionsflussanalyse der Verbrennung von Methan:



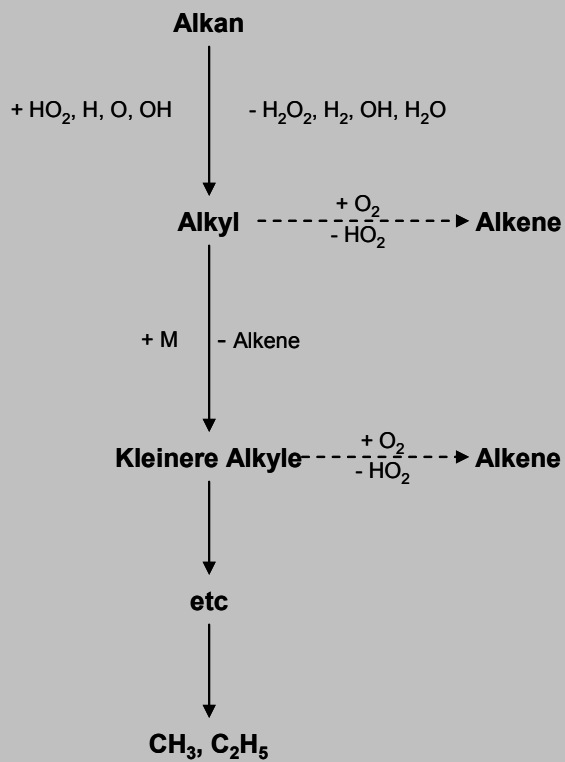
Kinetische Parameter für die Reaktionsflussanalyse der Verbrennung von Methan:

```

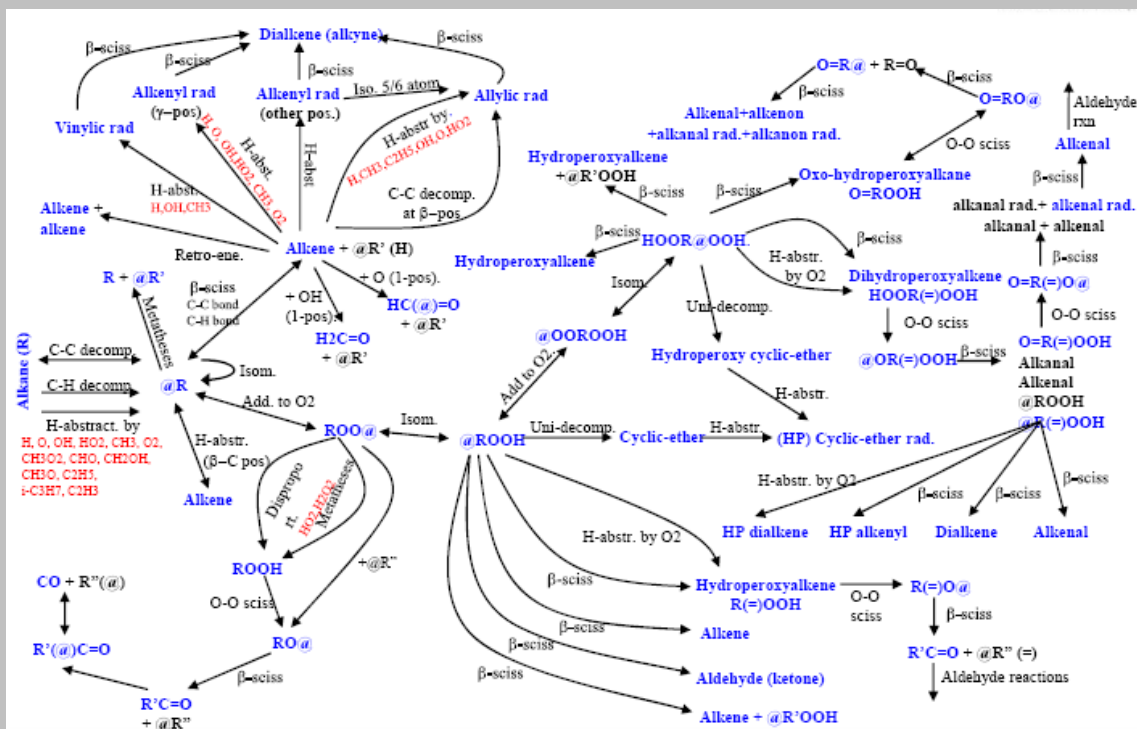
*****
**** 01. H2-O2 Reaktionen (no HO2, H2O2)
*****
O2  +H   =OH   +O           8.700E+13  0.0   60.300
H2  +O   =OH   +H           5.060E+04  2.670  26.300
H2  +OH  =H2O  +H           1.000E+08  1.600  13.800
OH  +OH  =H2O  +O           1.500E+09  1.140  0.420
*****
**** 02. Rekombination
*****
H   +H   +M(1) =H2   +M(1)  1.800E+18 -1.000  0.000
O   +O   +M(1) =O2   +M(1)  2.900E+17 -1.000  0.0
H   +OH  +M(1) =H2O  +M(1)  2.200E+22 -2.000  0.000
*****
**** 03. HO2 Verbrauch u. Bildung
*****
H   +O2  +M(1) =HO2  +M(1)  2.300E+18 -0.800  0.0
HO2 +H   =OH   +OH           1.500E+14  0.0   4.200
HO2 +H   =H2   +O2           2.500E+13  0.0   2.900
HO2 +H   =H2O  +O           3.000E+13  0.0   7.200
HO2 +O   =OH   +O2           1.800E+13  0.0  -1.7
HO2 +OH  =H2O  +O2           6.000E+13  0.0   0.0
*****
**** 04. H2O2 Verbrauch u. Bildung
*****
HO2 +HO2 =H2O2 +O2           2.500E+11  0.0  -5.200
H2O2 +M(1) =OH   +OH   +M(1)  3.000E+14  0.000  202.87
H2O2 +H   =H2   +HO2           1.700E+12  0.0   15.700
H2O2 +H   =H2O  +OH           1.000E+13  0.0   15.000
H2O2 +O   =OH   +HO2           2.803E+13  0.0   26.800
H2O2 +OH  =H2O  +HO2           5.400E+12  0.0   4.200
*****
COLLISION EFFICIENCIES:
M(1) =H2   +H2O  +O2   +N2
      1.0   6.5   0.4   0.4

```

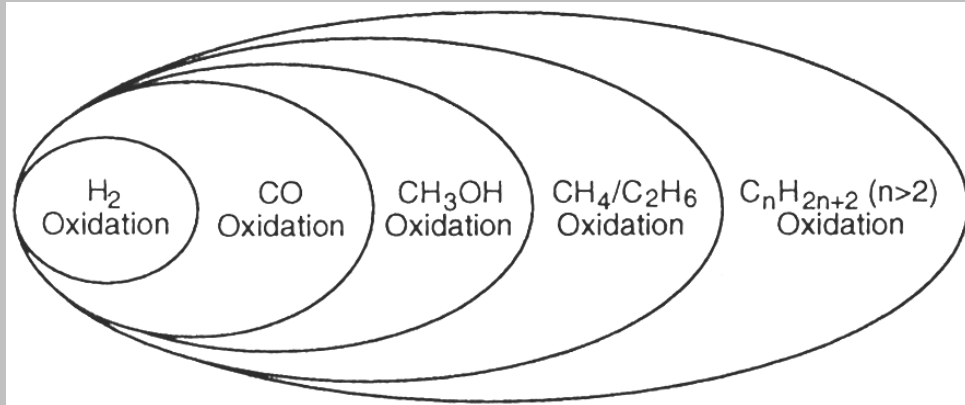
Schematischer Aufbau der Oxidation höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe



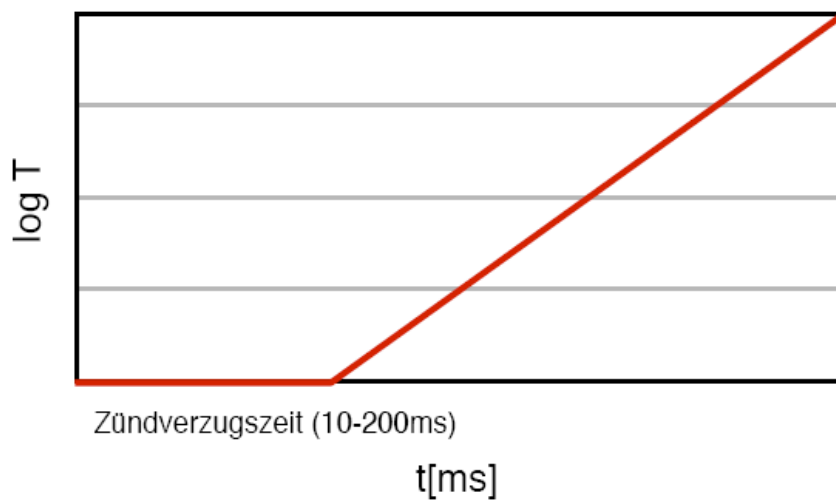
Die Verbrennung höherer Alkane zeigt ein komplexes Reaktionsschema:



Hierarchie der Reaktionsmechanismen der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen:



Zündverzugszeit: Zeit zum Aufbau eines genügend großen Radikalpools (Zündung)



4.5.3 Motorische Verbrennung und Schadstoffbildung

Benzinmotoren:

- meist stöchiometrisch betrieben ($\lambda=1$): Luftmenge reicht zur vollständigen Oxidation aller Kohlenwasserstoffe aus; λ ist $\lambda = \frac{\text{Menge an Luft}}{\text{Menge an Kraftstoff}}$

$$\lambda = \frac{\frac{\text{Menge an Luft}}{\text{Menge an Kraftstoff}}}{\frac{\text{Menge an Luft für stöchiometrische Verbrennung}}{\text{Menge an Kraftstoff für stöchiometrische Verbrennung}}}$$

Wegen Bildung von NO_x aufgrund der hohen Temperatur fehlt etwas O_2 zur vollständigen Oxidation.

⇒ Emission von un- oder teilweise verbrannten Kohlenwasserstoffen und von CO .

- Magere Verbrennung (Direkteinspritzung, $\lambda > 1$), d. h. O_2 - Überschuss:
⇒ Emission von NO_x
- Unvollständige Verbrennung aufgrund lokaler Flammenlöschung (Wandeffekte = Rekombination von Radikalen in Spalten, Flammenstreckung (Turbulenz))

Dieselmotoren ($\lambda > 1$):

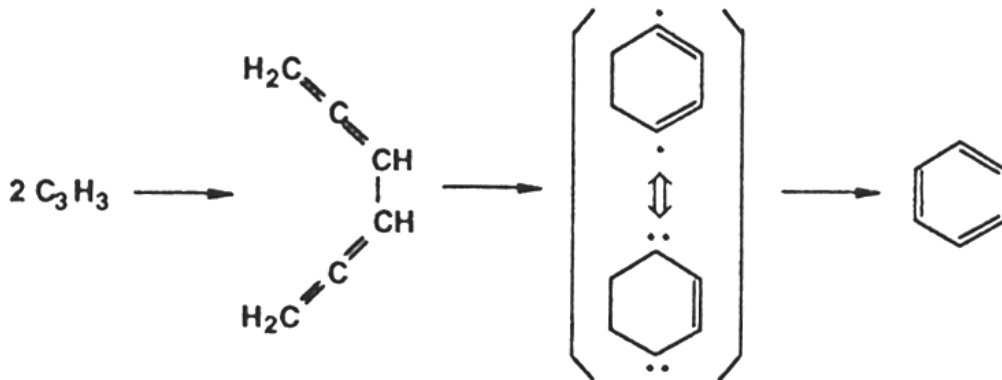
Kraftstoff wird eingesprüht (Spray); Verdampfung und Mischung; Selbstzündung

⇒ Lokale Bereiche mit

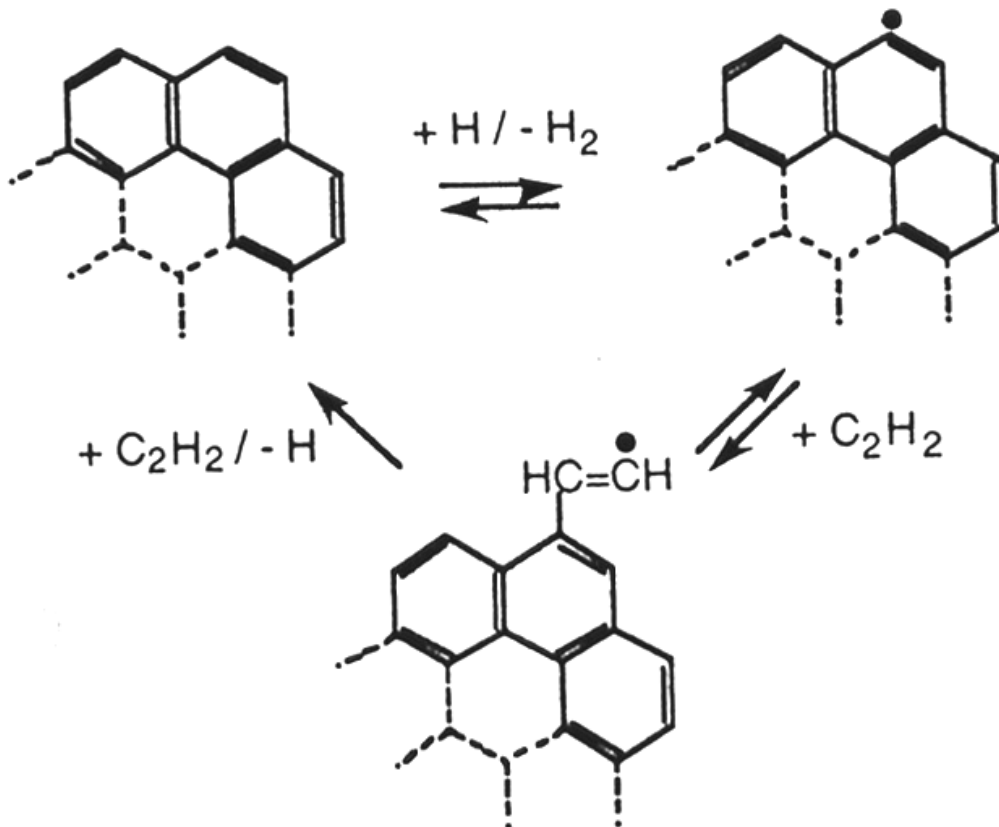
O_2 - Überschuss ⇒ NO_x -Bildung

O_2 - Mangel ⇒ Aufbau von polyzyklischen Aromaten ⇒ Russ

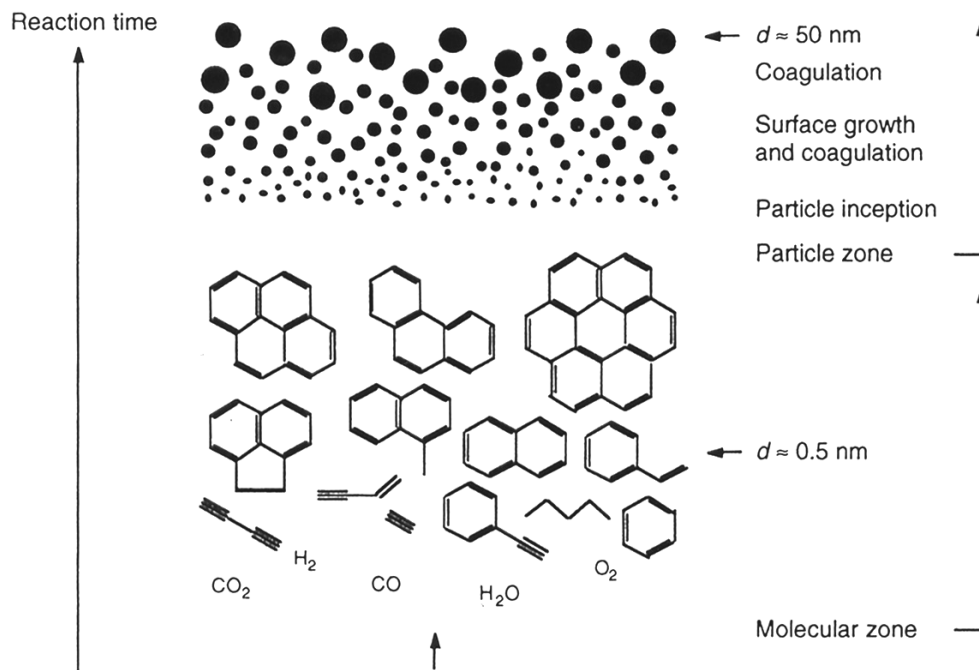
Russbildung:



Bildung von Aromaten aus unverzweigten Ketten



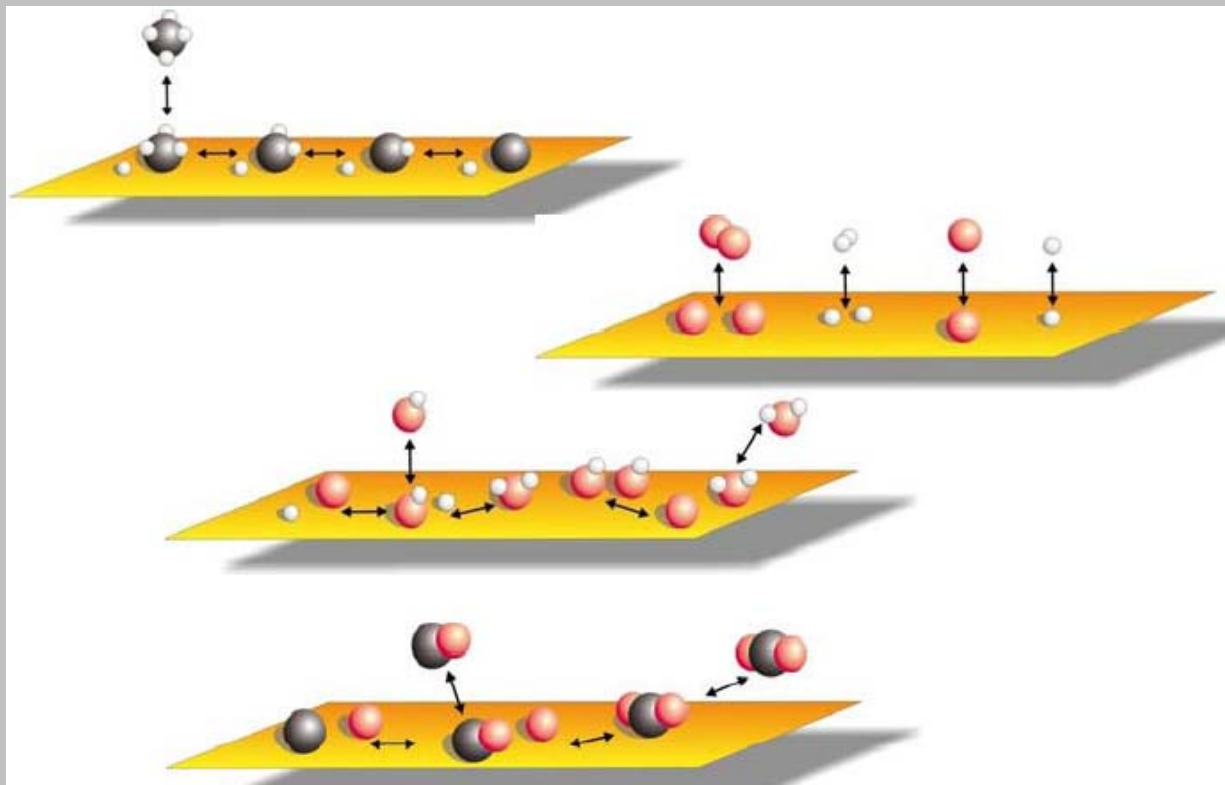
Bildung mehrkerniger Aromaten



Bildung von Russpartikeln

4.5.4 Katalytische Verbrennung

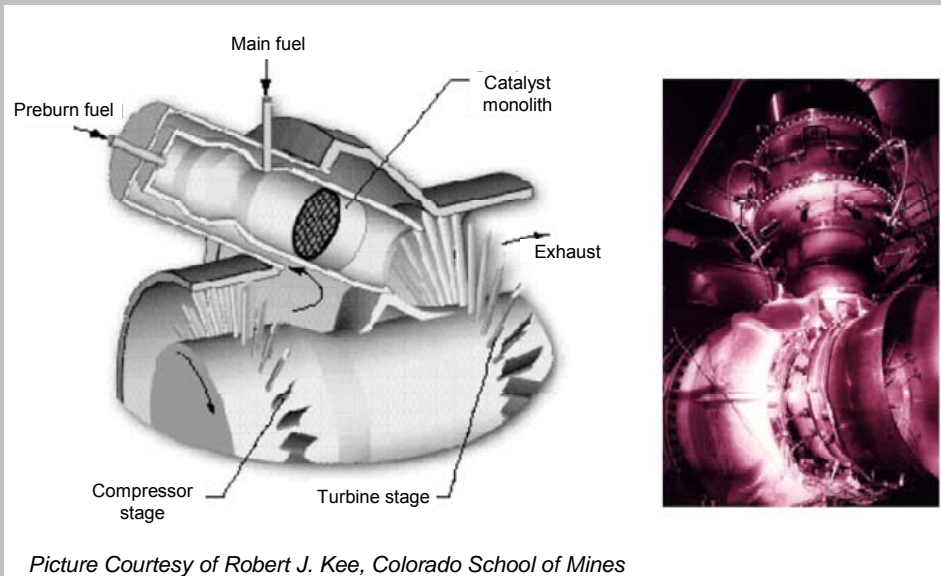
Oxidation läuft über einem Katalysator ab



Vereinfachtes Reaktionsschema der katalysierten Oxidation von Methan über Platin

Vorteile:

- Verringerung der Zündtemperatur
- Vergrößerung des Flammbarkeitsbereiches, insbesondere in den mageren (sauerstoffreichen) Bereich
- Verringerung der Verbrennungstemperatur (\Rightarrow geringere NO_x -Emissionen)

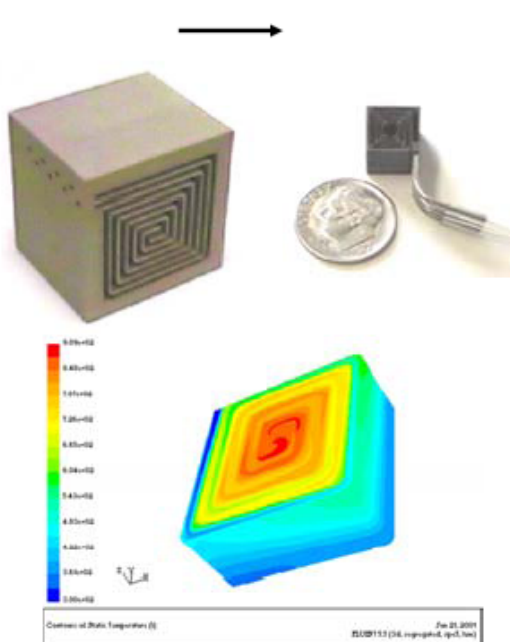


Picture Courtesy of Robert J. Kee, Colorado School of Mines

Katalytische Verbrennungsstufe in Gasturbine verringert Emission von NO_x :

- Konzentration der Verbrennungszone auf einen bestimmten räumlichen Bereich.

Mikrobrenner



P.D. Ronney et al.

Strahlungsbrenner

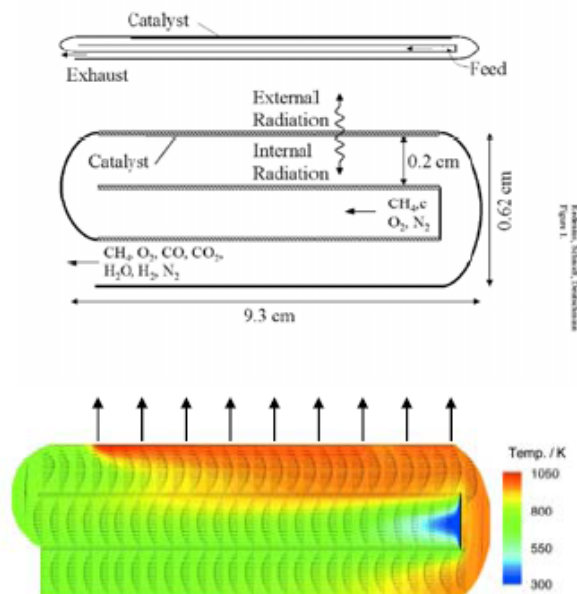


Figure 1

4.5.5 Schmierstoffe

Aufgabe: Verringerung der Reibung zwischen zwei gegeneinander bewegten Metalloberflächen;
Bildung eines Schmierfilms;
Verringerung des Verschleißes.

Einteilung: Schmieröle
Schmierfette
Festschmierstoffe

Schmieröle:

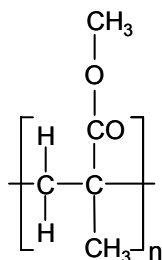
a) mineralische Schmieröle

Gewinnung aus dem Bodenprodukt der Erdölfractionierung bei 350 °C (C₂₀ – 40-Gemisch). Verwendung: Motorenöl

Wichtige Kenngrößen: Flammpunkt, Viskosität, Pourpoint

Additive: Antioxidantien, Detergentien, Dispergiermittel, Viskositätsverbesserer, Festschmierstoffe

Mehrbereichsöl: Polymere als Viskositätsverbesserer (aufdickende Wirkung bei höheren Temperaturen), z. B. Polymethylmethacrylat (PMMA).



b) synthetische Schmieröle

spezifische aus C₂H₄ und C₃H₆ gewonnene Stoffgruppen, z. T. mit Heteroatomen

Beispiele:

Polyalphaolefine (PAO)

→ Lager, Getriebe, Motoren

Polyglycol

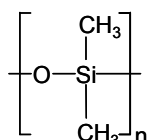
→ schwer entflammbare Hydrauliköle

Polyolester

→ Flugturbinen

Polysiloxane (Silikone)

→ Präzisionsmaschinen, Feinmechanik



c) nachwachsende Schmierstoffe

Pflanzenöle, z. B. Rapsöl

Schmierfette:

aus Mineral- und/oder Syntheseöl

+ Dichtungsmittel (Seifen = Salze langkettiger Fettsäuren) + Additive

Anwendung: Wälzlager

Festschmierstoffe:

Graphit, hexagonales α -Bornitrid, MoS_2 eignen sich wegen ihrer Schichtstruktur.

Anwendung: - Füllen von Rauhtiefen

- Additive für Schmieröle

4.6 Polymere

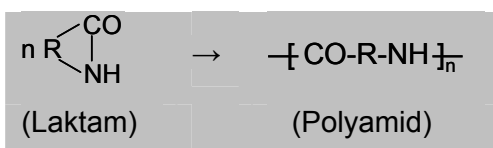
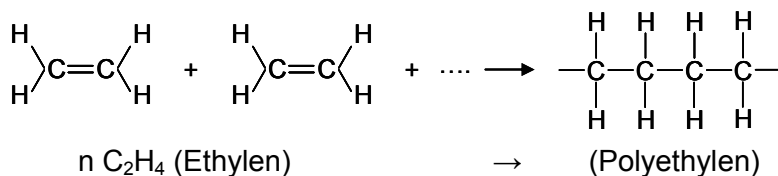
4.6.1 Grundlagen

Makromolekül: aus vielen gleichen oder unterschiedlichen Atomen und Atomgruppen bestehendes Molekül

Polymerisation:

Chemische Verknüpfung kleiner Moleküle (Monomere) zu einem Makromolekül (Polymer) durch Reaktion zwischen Mehrfachbindungen (meist Doppelbindungen) oder durch Aufspaltung ringförmiger Atomverbände.

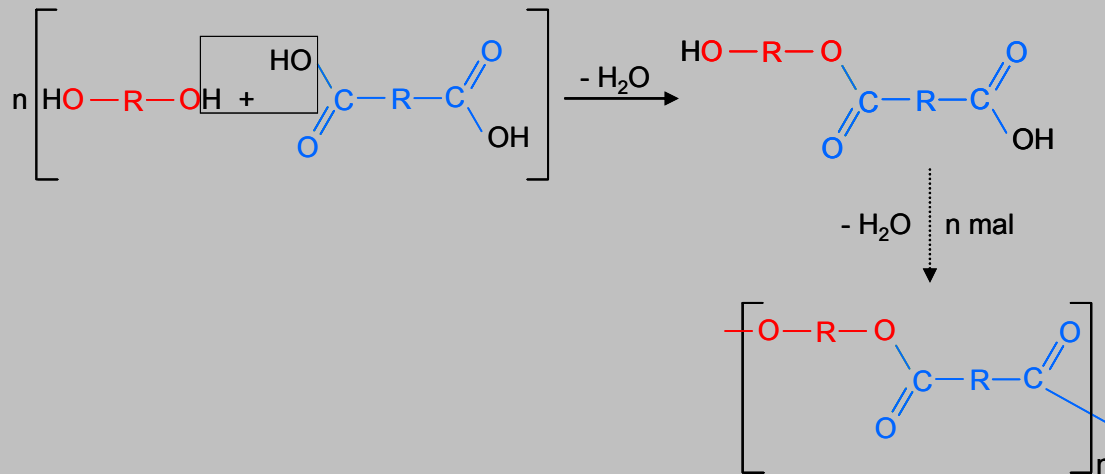
Beispiele:



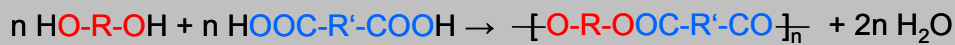
Polykondensation:

Polymerbildung unter Abspaltung von H_2O oder anderer kleiner Moleküle;

Beispiel: Bildung von Polyestern:



Bei jeder Addition eines Diols und einer Dicarbonsäure wird je 1 H₂O abgespalten, so dass die Bruttoreaktion folgendermaßen formuliert werden kann:



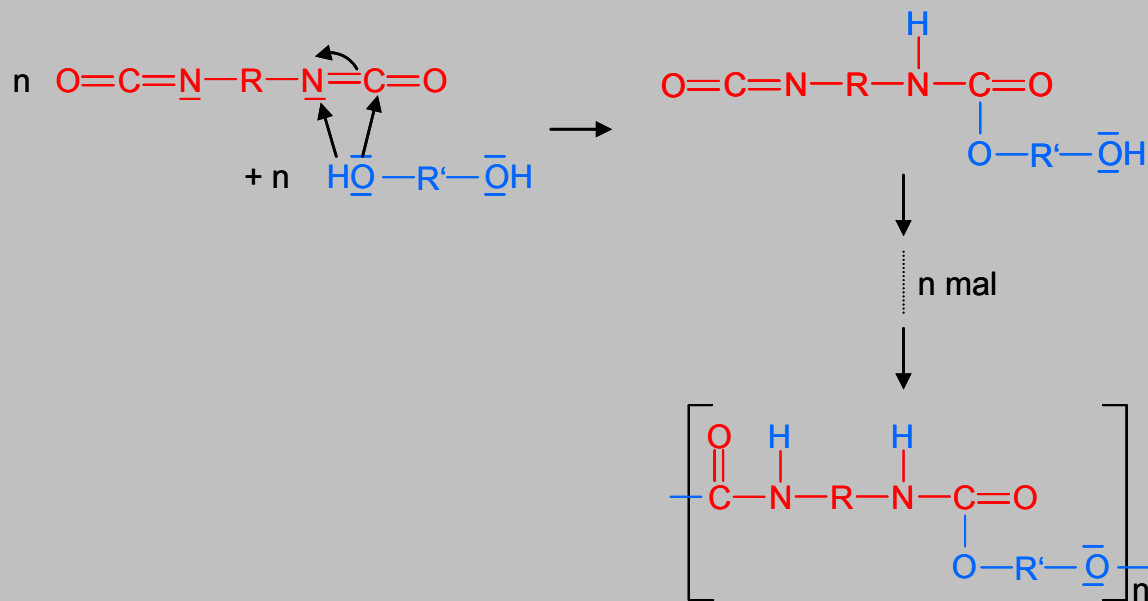
Diol

Dicarbonsäure

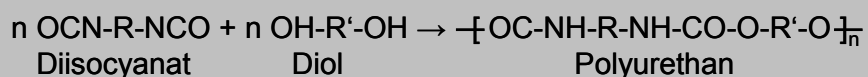
Polyester

Polyaddition:

Polymerbildung durch Reaktion zwischen funktionellen Gruppen ohne Abspaltung; fortgesetzte Addition an einer C-Heteroatom-Doppelbindung (z.B. -N=C-)



Die Bruttoreaktionsgleichung lässt sich schreiben als:

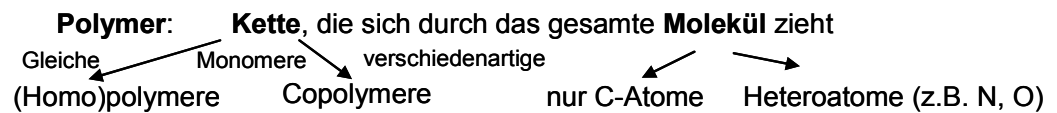


Diisocyanat

Diol

Polyurethan

4.6.2 Aufbau und Synthese

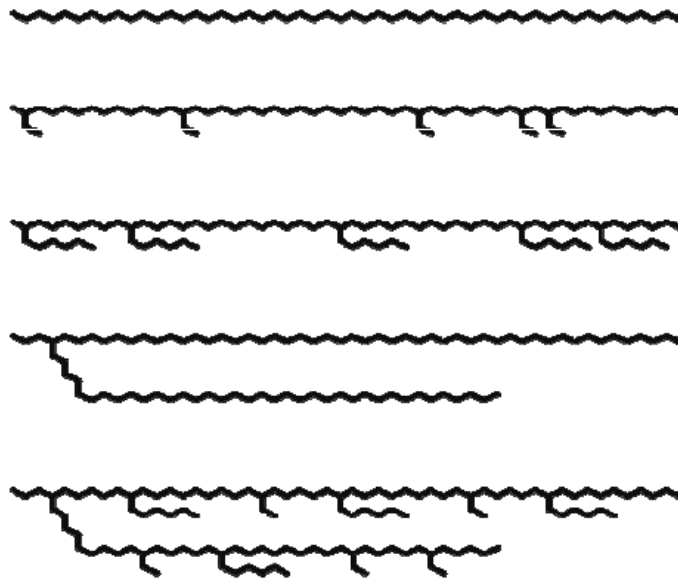


Polymerisationsgrad:

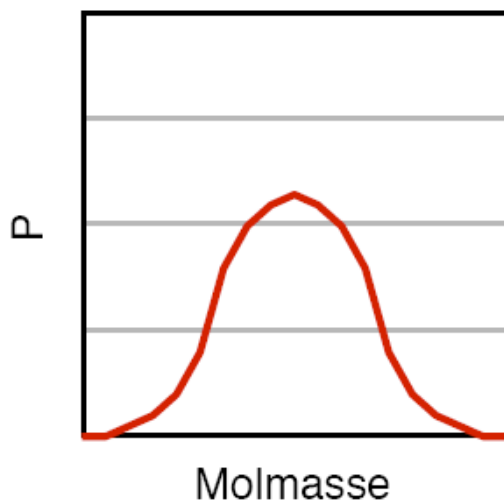
Anzahl der Monomere (durch Molmassenbestimmung gemessen) im Polymer

Konstitution

- Art der Monomere (C_2H_4 , C_3H_6 , ...)
- Sequenz der Monomere (statistisch, alternierend, ...)
- Art und Länge der Verzweigungen



- Molmasse bzw. Molmassenverteilung



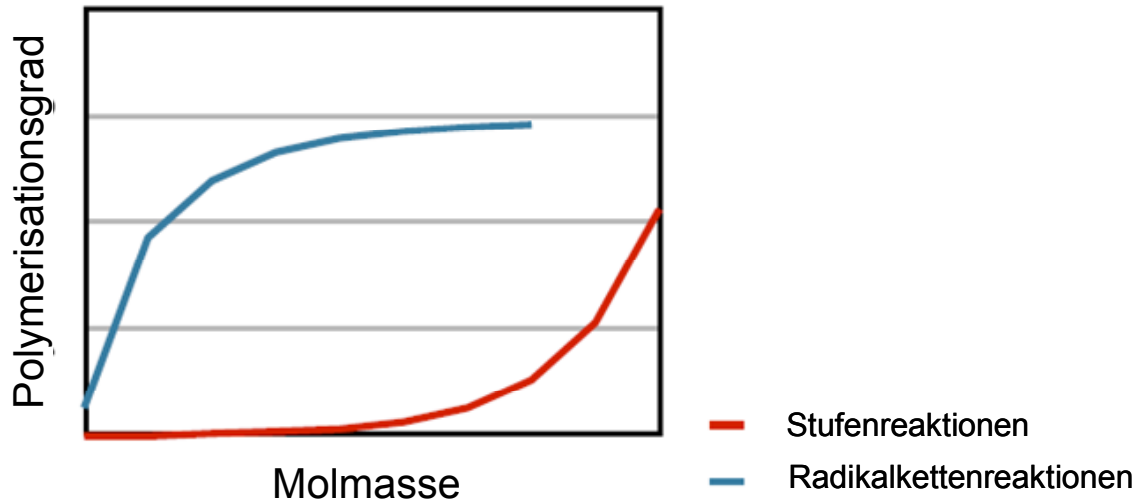
- (mitunter) Konfiguration (isotaktisch, syndiotaktisch, ataktisch)

Aufbaureaktionen:

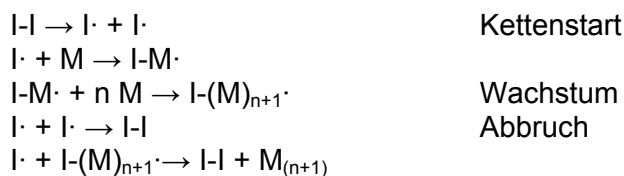
- Stufenreaktionen (Polykondensation, Polyaddition)
- Kettenreaktionen

Startreaktion \Rightarrow Schnelles Kettenwachstum durch Einbau von Monomermolekülen

\Rightarrow Abbruch- oder Übertragungsreaktion beendet Kettenaufbau



- Radikalische Polymerisation (I-Initiator, M- Monomere)



- Anionische Polymerisation

Durch Brönsted- oder Lewis- Basen gestartet
 I = Alkoholate, Alkalimetalle, Amine, Phosphine
 Gut für Polymerisation von Olefinen

- Kationische Polymerisation

Durch Brönsted- oder Lewis- Säuren gestartet
 I = H_2SO_4 , BF_3 , $AlCl_3$
 Gut für Polymerisation elektronenreicher Olefine (Isobuten, Butadien, Styrol) und von Monomeren mit heteronuklearen Doppelbindungen (Aldehyde, Ketone, Thioketone)

- Metallkomplex- katalysierte Polymerisation

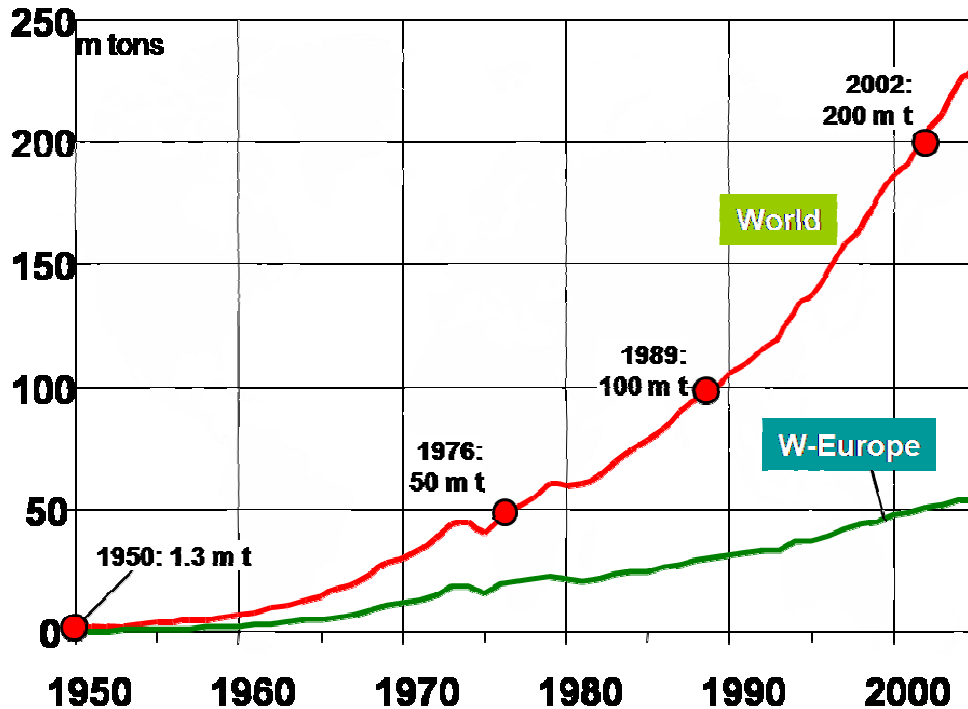
Koordinierung des Monomeren an Katalysatorkomplex vor der Polymerisation, dann Einschub (Insertion) des koordinierten Monomers in die Bindung zwischen Metall und Polymerkette (Polyinsertion, Ziegler- Natta- Polymerisation)

4.6.3 Eigenschaften und Anwendungen wichtiger Massenkunststoffe

Thermoplaste (2002 in Europa 35 Mio t/a): durch Erhitzen wieder verformbar

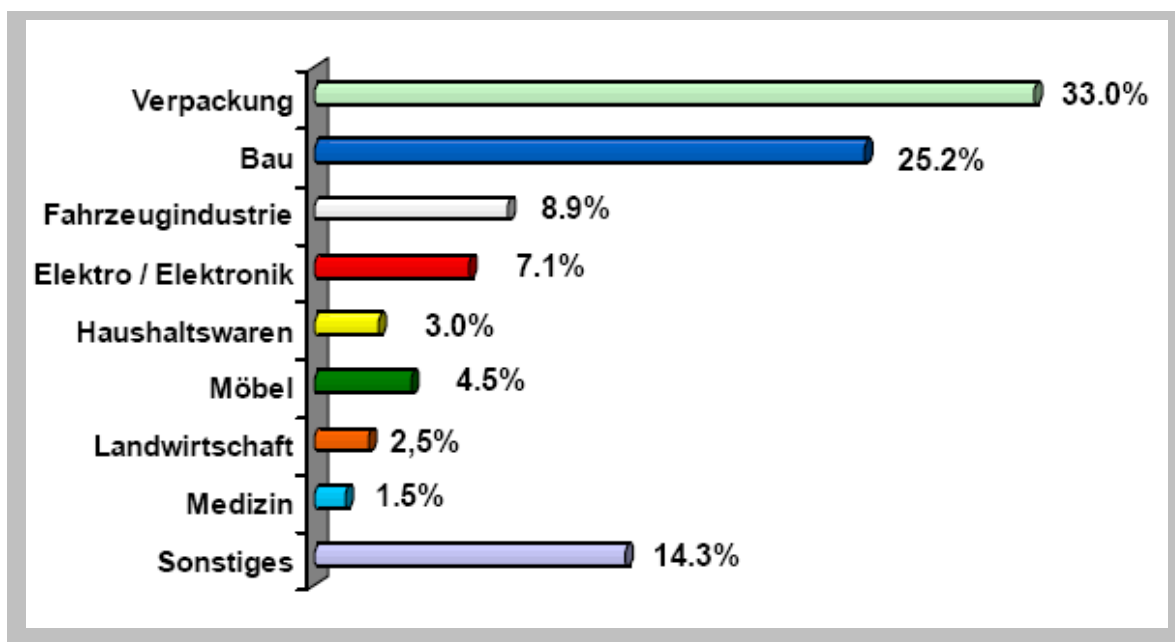
Duromere: Irreversible dreidimensionale Vernetzung

Einteilung in Thermoplaste und Duromere unabhängig vom Syntheseverfahren

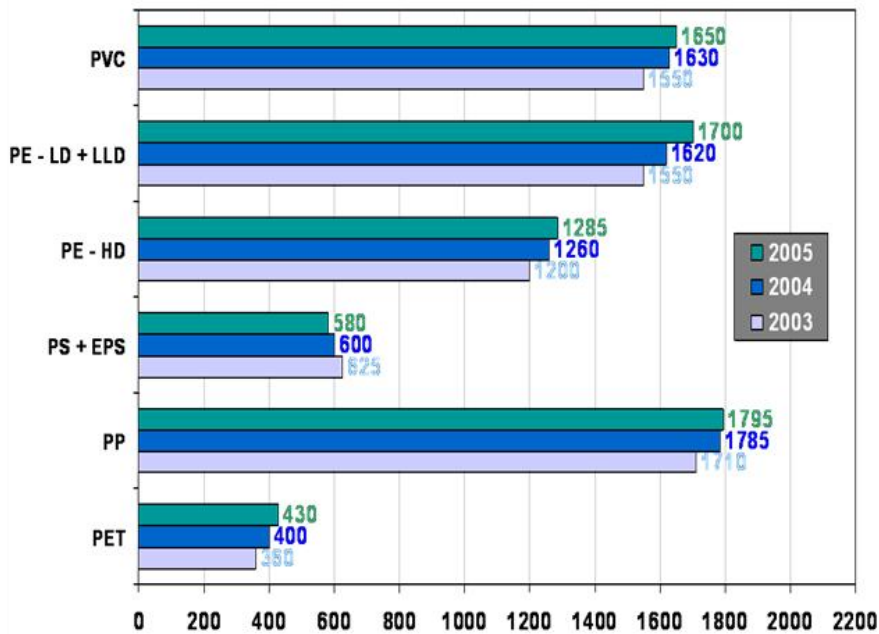


Note: Based on preliminary estimates by European Market Research & Statistics Working Group. Includes thermoplastics, thermosets, adhesives, coatings and dispersions. Fibers are not included.

Entwicklung der Weltkunststoffproduktion



Verbrauch von Kunststoffen (2005) in Deutschland nach Anwendungsgebieten



► Wachstum 2004/5:

Gesamt	+2,0%
PVC	+1,2%
PE-LD+LLD	+4,9%
PE-HD	+2,0%
PS+EPS	-3,3%
PP	+0,6%
PET	+7,5%

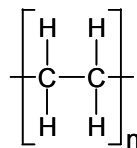
► Spitzenwachstum PET d. Umstellungsprozess im Verpackungsmarkt

Polymere: Verbrauch von Standardkunststoffen in Deutschland 2002 – 2005 in 1.000 t

4.6.3 Wichtige Polymere

- Polyethylen (PE): 13.5 Mio t/a

Charakteristisches Strukturmerkmal:



LDPE (radikalische Polymerisation): Dichte: 0.91 – 0.93 g/cm³, starke Verzweigungen

HDPE (Ziegler- Natta- Polymerisation): Dichte: 0.94 – 0.97 g/cm³, weniger verzweigt

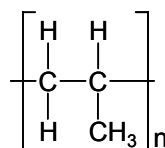
Beide Typen: Thermoplaste, Schmelzpunkt: 135 °C

Weiterverarbeitung durch

- Extrudieren (Rohre)
- Extrusionsblasen (Tanks, Hohlkörper)
- Spritzguss (Transportbehälter)
- Folienblasen

- Polypropylen (PP): 7.6 Mio t/a, Dichte: 0.90 g/cm³ (sehr leichter Kunststoff)

Charakteristisches Strukturmerkmal:



Thermoplast mit hoher Steifigkeit und Härte, Schmelzpunkt: 165 °C

Ziegler- Natta- Polymerisation, Suspensions- oder Gasphasenpolymerisation

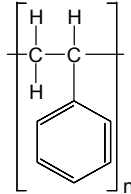
Weiterverarbeitung durch

- Extrudieren (Fasern, Garne, Rohre, Profile und Hohlkörper)
- Spritzguss (Transport- und Batteriekästen)

Anwendung stark zunehmend

- Polystyrol (PS): 3.4 Mio t/a

Charakteristisches Strukturmerkmal:

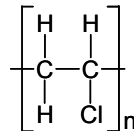


Glasklar transparent, aber spröde, geringe Lösemittelbeständigkeit

Heute viele Modifikationen mit besseren Eigenschaften

- Polyvinylchlorid (PVC): 6.1 Mio t/a

Charakteristisches Strukturmerkmal:



Nach Polyolefinen mengenmäßig wichtigstes Polymer

Herstellung durch radikalische Masse-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation

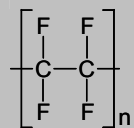
Beständig gegen Kohlenwasserstoffe, anorganische Säuren aber nicht beständig gegen Lösungsmittel wie Aceton.

Hart- PVC: Rohrleitungs- und Apparatebau

Weich- PVC (durch Weichmacher wie z. B. Phtalsäureester): Flexibilität sehr variabel einstellbar.

- Polytetrafluorethylen (PTFE)

Charakteristisches Strukturmerkmal:



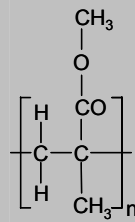
Bekanntestes Fluorpolymer; durch Suspensions- oder Emulsionspolymerisation hergestellt;

Problem: Wärmeabfuhr, da $\Delta_R H = - 1724 \text{ kJ/mol}$.

Hervorragend beständig gegen Chemikalien und Lösemittel, gute wasser- und ölabweisende Eigenschaften; einsetzbar - 200 bis + 250 °C

- Polymethylmetacrylat (PMMA, Plexiglas):

Charakteristisches Strukturmerkmal:

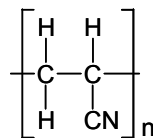


Herstellung durch radikalische Polymerisation im Masse-Verfahren

Weiterverarbeitung im Gießverfahren

- Polyacrylnitril (PAN):

Charakteristisches Strukturmerkmal:

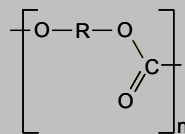


Fällungs- und Lösemittelpolymerisation

⇒ Fasern; PAN- Spinnfasern mit wollähnlichen Eigenschaften ⇒ Textilien

- Polycarbonate (PC, Makrolon®):

Charakteristisches Strukturmerkmal:

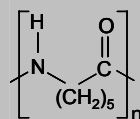


Polyester von Kohlensäurederivaten (Herstellung aus Phosgen, OCCl_2 und Diolen)

Verwendung: Sicherheitsscheiben, CD, Stoßfänger

- Polyamide (PA)

Charakteristisches Strukturmerkmal:



Grundbausteine durch Amidbindung verknüpft

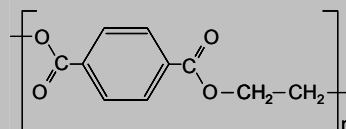
Beispiel: PA-6,6 (Nylon, Du Pont) als erstes PA aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin

PA-6 (Perlon, IG Farben) aus ϵ -Caprolactam

Verwendung: Fasern, Textilien

- Polyethylterephthalat (PET) 1.8 Mio t/a

Charakteristisches Strukturmerkmal:



Herstellung durch

- Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglycol
oder
- Veresterung von Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure) mit Ethylenglycol oder Ethylenoxid

Hart, glasklar, Schmelztemperatur 260 – 270 °C

Verwendung: PET- Fasern, PET- Textilien, PET- Flaschen

auch: Sicherheitsgurte, Segeltuch, Schläuche