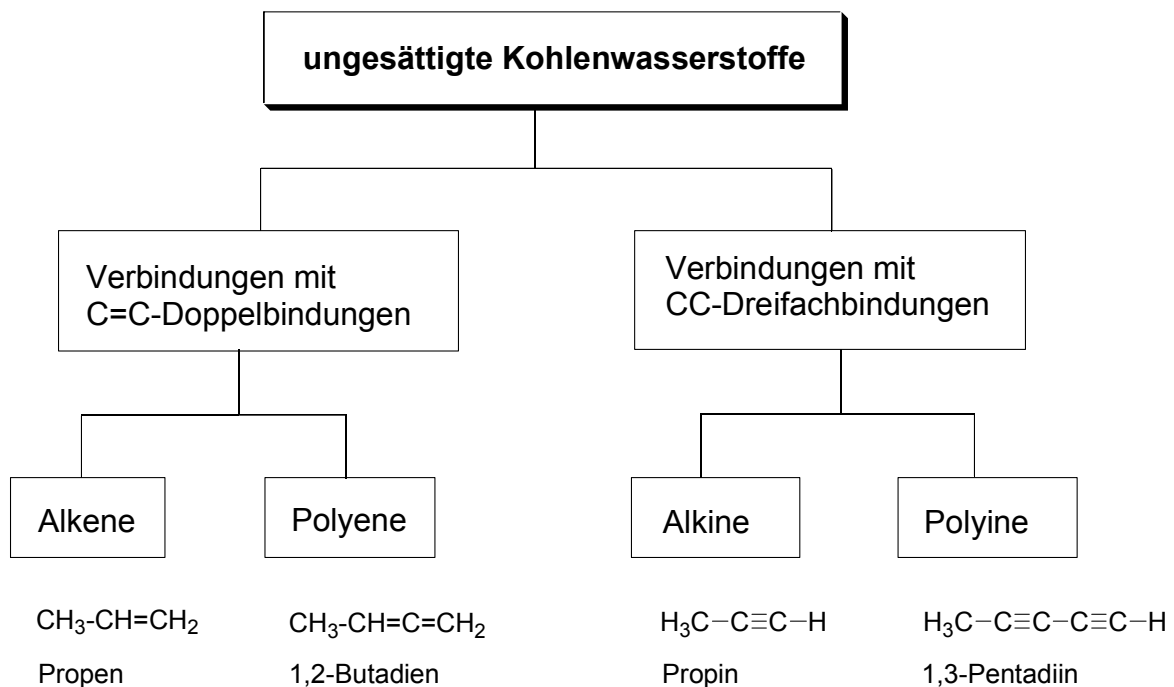
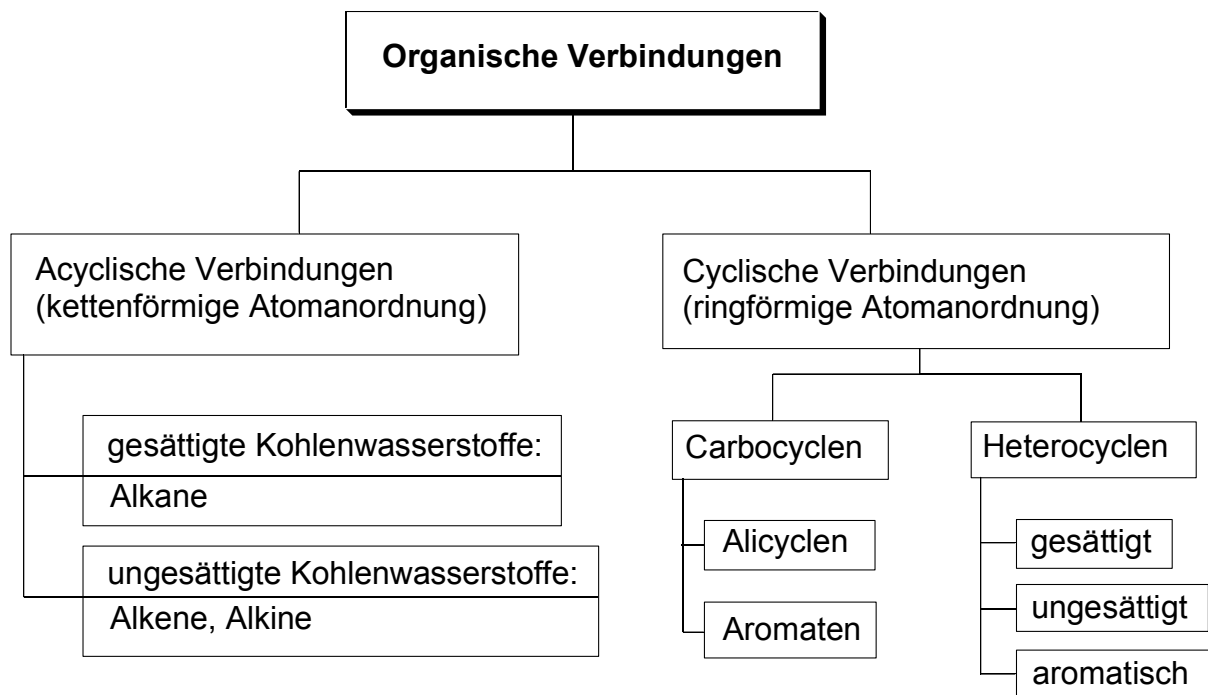
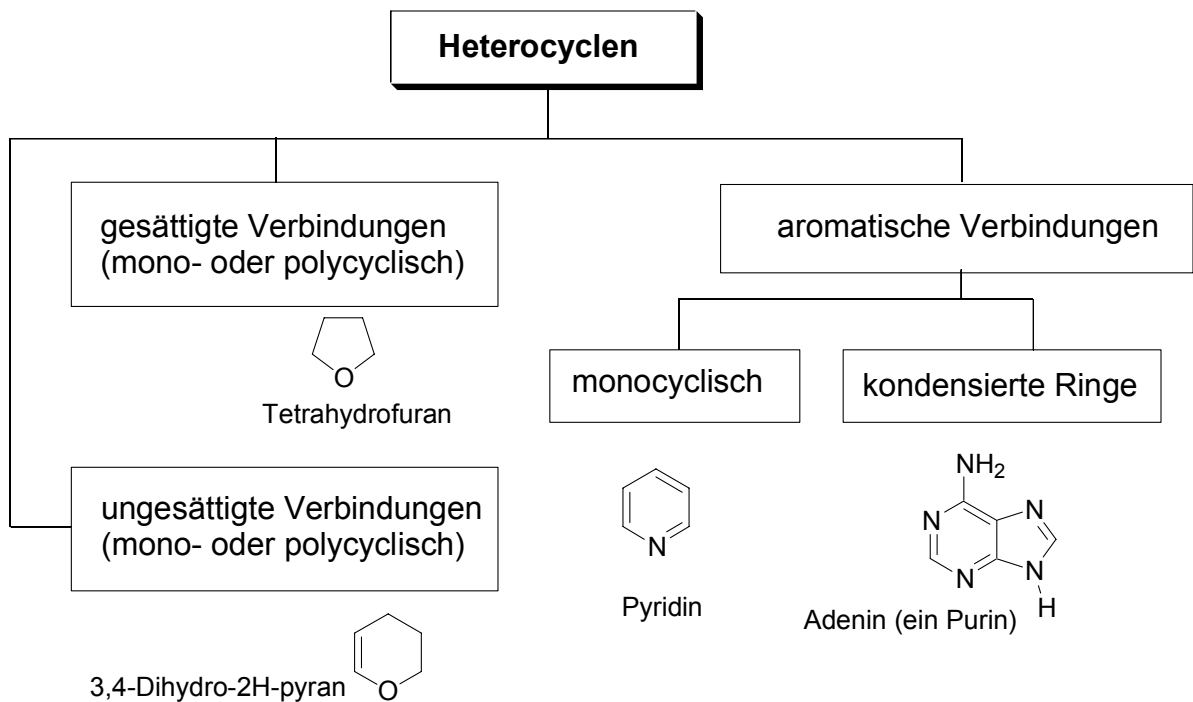
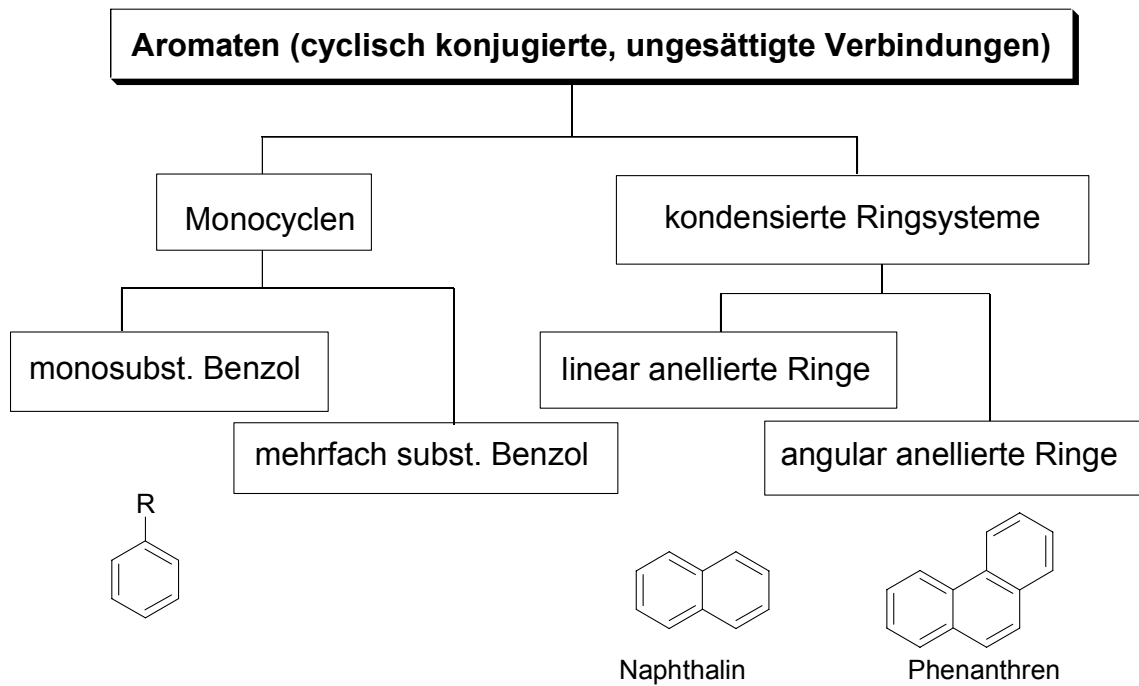
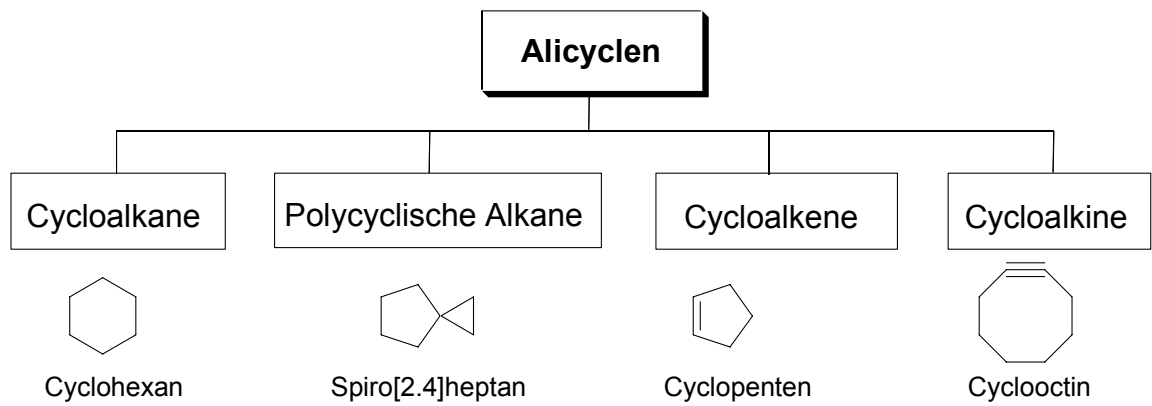


# Stoffklassenübersicht

Die Vielfalt der organischen Verbindungen macht eine systematische Gruppeneinteilung notwendig. Grundlage der Systematisierung ist das Kohlenstoffgerüst. Die funktionellen Gruppen werden erst im zweiten Schritt beachtet:





# Alkane

Kohlenwasserstoffe, die nur **Einfachbindungen** enthalten heißen **Alkane**.

Kohlenwasserstoffe, mit einer oder mehreren **Doppelbindungen** heißen **Alkene**.

Kohlenwasserstoffe, mit einer oder mehreren **Dreifachbindungen** heißen **Alkine**.

Alkane wiederum werden in lineare, geradkettige Alkane, verzweigte Alkane und Cycloalkane unterteilt.

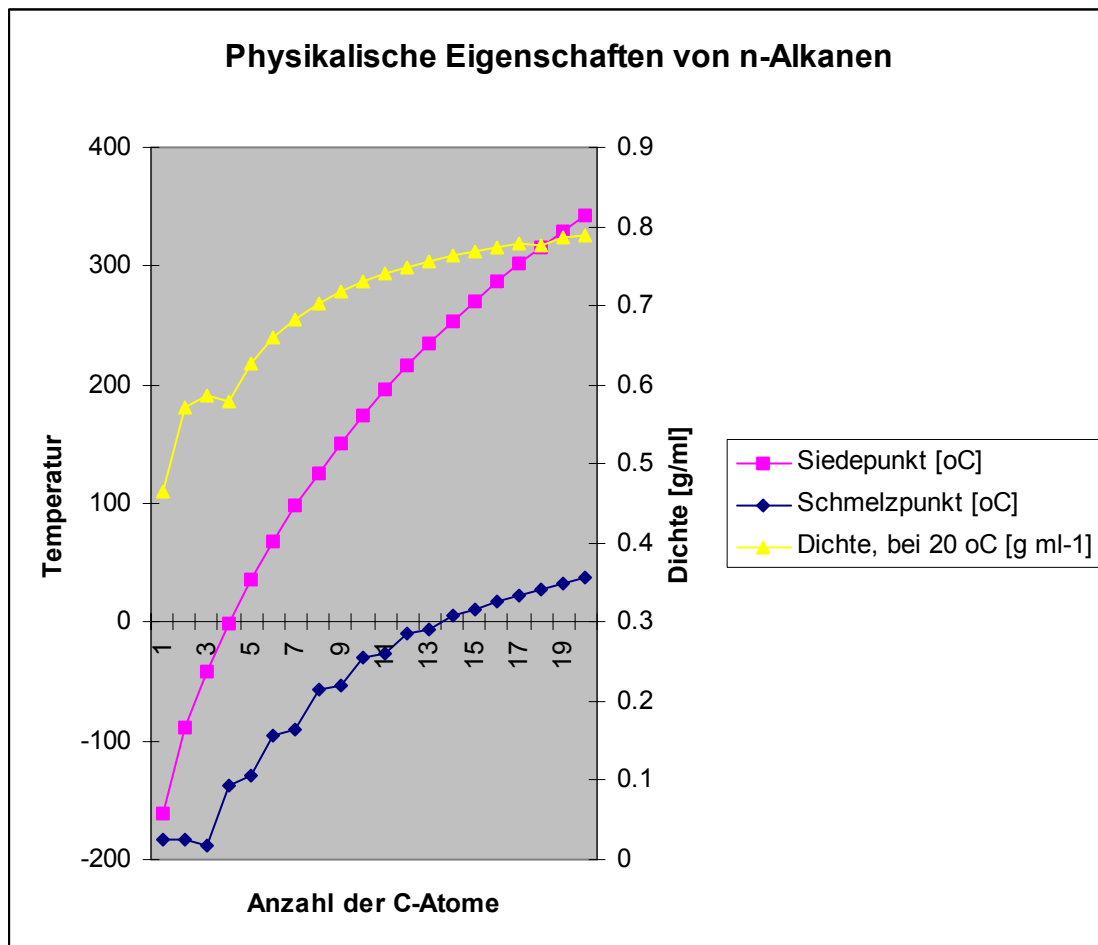
geradkettiges Alkan	verzweigtes Alkan	Cycloalkan
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-C-H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$
n-Pentan	Isobutan	Cyclobutan

## n-Alkane

Geradkettige Alkane bilden eine Familie von gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei denen eine Kette von  $\text{-CH}_2\text{-}$ Gruppen an beiden Enden mit Wasserstoff abgesättigt ist. Daraus folgt die allgemeine Formel:  $\text{H-(CH}_2\text{)}_n\text{-H}$  oder  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Diese Verbindungen, die sich nur um eine  $\text{CH}_2\text{-}$ Gruppe unterscheiden, werden als **Homologe** bezeichnet (homos, Griechisch, gleich wie). Geradkettige Alkane werden auch als normale Alkane bzw. n-Alkane bezeichnet um sie von den verzweigten Alkanen zu unterscheiden.

Tabelle: Physikalische Eigenschaften der n-Alkane

n	Name	Formel	Siedepunkt [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Dichte, 20 °C [g ml <sup>-1</sup> ]	
1	Methan	$\text{CH}_4$	-161.7	-182.5	0.466 (bei -164 °C)	Gase
2	Ethan	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	-88.6	-183.3	0.572 (bei -100 °C)	
3	Propan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-42.1	-187.7	0.5853 (bei -45 °C)	
4	Butan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-0.5	-138.3	0.5787	
5	Pentan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36.1	-129.8	0.6262	Flüssigkeiten
6	Hexan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	68.7	-95.3	0.6603	
7	Heptan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	98.4	-90.6	0.6837	
8	Octan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	125.7	-56.8	0.7026	
9	Nonan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	150.8	-53.5	0.7177	
10	Decan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	174	-29.7	0.7299	
11	Undecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	195.8	-25.6	0.7402	
12	Dodecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	216.3	-9.6	0.7487	
13	Tridecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	235.4	-5.5	0.7564	
14	Tetradecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	253.7	5.9	0.7628	
15	Pentadecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	270.6	10	0.7685	
16	Hexadecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	287	18.2	0.7733	Fest
17	Heptadecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	301.8	22	0.778	
18	Octadecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	316.1	28.2	0.7768	
19	Nonadecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	329.7	32.1	0.7855	
20	Icosan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	343	36.8	0.7886	



Aus der Tabelle geht hervor, dass sich die physikalischen Eigenschaften im Prinzip regelmäßig mit zunehmender Kohlenstoffzahl ändern, und zwar erhöht jede zusätzliche  $\text{CH}_2$ -Gruppe den Schmelz- und Siedepunkt. Vom Pentan zum Pentadecan steigt der Siedepunkt mit jeder zusätzlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe um etwa  $20\text{-}30^\circ$ .

$\text{CH}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}$	Gase (bei Raumtemperatur)
$\text{C}_5\text{H}_{12} - \text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Flüssigkeiten
ab $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	wachsartige Festsubstanzen

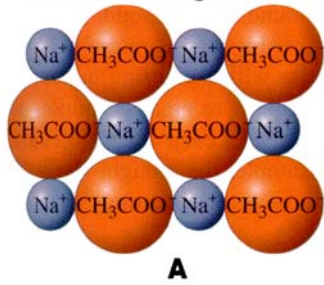
Die n-Alkane  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$  und  $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$  findet man beispielsweise als Schutz auf der Oberfläche von Blättern.

Der Dampfdruck hängt von der Energie ab, mit der die Moleküle aneinander anziehen. Diese Anziehung resultiert aus sehr kurzreichenden sog. **London'schen Dispersionskräften** (Abstandsabhängigkeit =  $1 / r^6$ ). Die London'schen Dispersionskräfte hängen näherungsweise von der Größe der Kontaktfläche der beiden Moleküle ab. Je größer die Fläche, desto größer die resultierende Anziehungskraft. Wegen der tetraedrischen Struktur der C-Atome haben die n-Alkane eine **Zick-Zack-Geometrie**. Jede Methylengruppe trägt mit circa  $6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  zur Gesamtanziehungskraft bei. Im Molekülkristall spielen die London'schen Dispersionskräfte eine noch größere Rolle als bei Flüssigkeiten. Wegen der unterschiedlichen Packungsmöglichkeiten für geradzahlige und ungeradzahlige Zick-Zack-Ketten alternieren die Festpunkte (geradzahlige sind besser gepackt, Vergleiche deren höhere Dichten; die Siedepunkte sind ebenfalls bei den geraden Kohlenwasserstoffen etwas höher als die Durchschnittslinie).

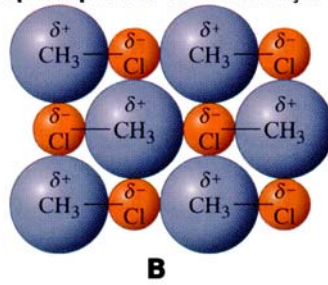
## Anziehungskräfte zwischen Molekülen

Ionische Verbindungen werden im Kristall hauptsächlich durch starke **Coulomb-Kräfte** zusammengehalten. Zwischen nichtionischen, aber polaren Moleküle, wie zum Beispiel Chlormethan, wirken schwächere **Dipol-Dipol-Kräfte**, die sich ebenfalls auf Coulomb-Anziehung zurückführen lassen. Unpolare Alkane dagegen, werden durch **London-Kräfte** angezogen, die auf Elektronenkorrelation beruhen. Nähert man ein Molekül einem anderen, führt die Abstoßung der Elektronen im anderen Molekül zu einem partiell positiven Bereich. Die Abstoßung der Elektronen bewirkt dadurch eine temporäre Polarisation. Letztendlich bewegen sich die Elektronenwolken in einer korrelierten Art und Weise, wodurch schwache Anziehungskräfte resultieren.

**Coulomb Anziehung im Natriumacetat**



**Dipol-Dipol-WW in festem CH<sub>3</sub>Cl**



**London-Kräfte in festem Pentan**

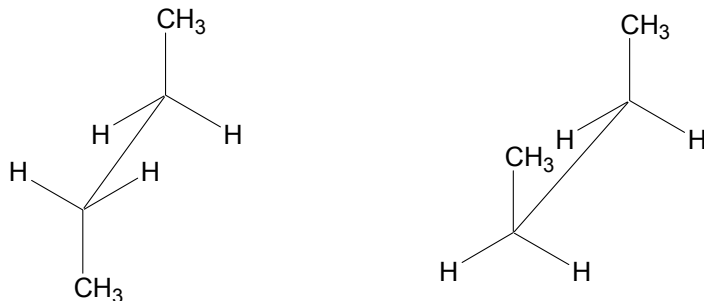


## Konformation – Rotation um Einfachbindungen

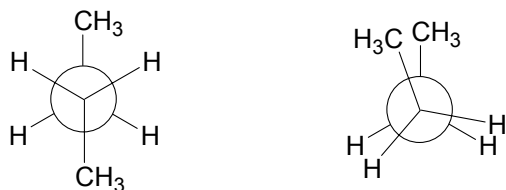
Im Ethan sind die Kohlenstoffatome durch eine rotationssymmetrische  $\sigma$ -Bindung verbunden. Die Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppen gibt verschiedene räumliche Anordnungen, die sich in ihrem Energieinhalt unterscheiden und **Konformere** genannt werden.

Zur Veranschaulichung der Konformationen des Ethans (und anderer Moleküle) verwendet man oft die Sägebock-Projektion oder die Newman-Projektion.

**Sägebock-Projektion:** perspektivische Sicht. **Bsp.:** Butan

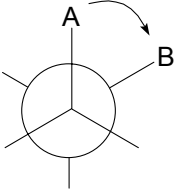
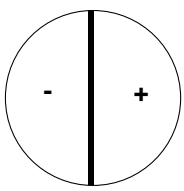
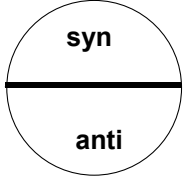
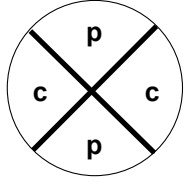
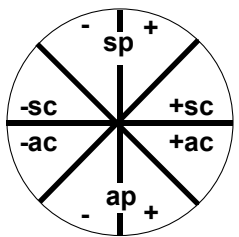


**Newman-Projektion:** Blick von vorne. Die durchgezogenen Linien sind Bindungen zum vorderen C-Atom, die am Kreis endenden Linien Bindungen zum hinteren C-Atom. Bei der eklipsierten Anordnung müssten die Linien strenggenommen aufeinander liegen.



Die Konformation wird durch den Torsionswinkel (auch als Diederwinkel bezeichnet) zwischen zwei Substituenten **A** und **B** festgelegt. Bei einer Rotation durchläuft der Substituent **B** verschieden deklarierte Felder (+, -, syn, anti, p, c), die seine relative Position zum Substituenten **A** angeben, der bei der Drehung festgehalten wird.

### Felder des Torsionswinkels $\Theta$

				
Torsionswinkel				
Torsionswinkel $\Theta$	- bzw. +	syn bzw. anti	clinal (c) bzw. periplanar (p)	

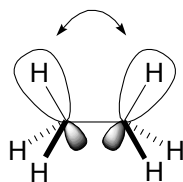
Die Felder des Torsionswinkels  $\Theta$  werden oftmals mit Trivialnamen bezeichnet, die in der Tabelle mit sich entsprechenden Bezeichnungen zusammengestellt sind.

Torsionswinkel $\Theta$	Bezeichnung	Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung
$0 \pm 30$	$\pm$ synperiplanar ( $\pm$ sp)	ekliptisch	fully eclipsed
+30 bis +90	+ synclinal (+sc)	windschief	gauche, skew
+90 bis +150	+ anticlinal (+ac)	teilweise verdeckt	partially eclipsed
$\pm 150$ bis $\pm 180$	+ antiperiplanar (+ap)	gestaffelt	fully staggered
-90 bis -150	- anticlinal (-ac)	teilweise verdeckt	partially eclipsed
-30 bis -90	- synclinal (-sc)	windschief	gauche, skew

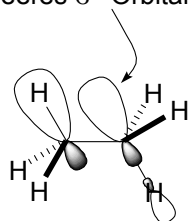
### Konformationen des Ethans

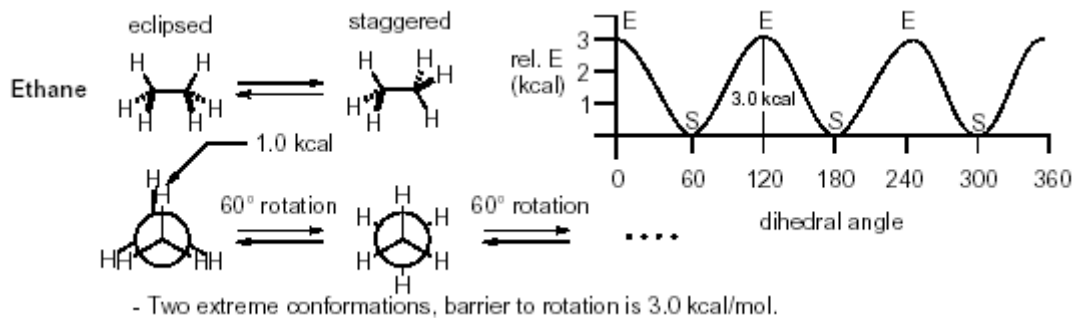
Konformationsenergie der Rotation um die C-C-Bindung des Ethans als Funktion des Drehwinkels (Rotationsbarriere  $\Delta G^\ddagger = 12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$ ). Beim Ethan gibt es nur die **ekliptische** und **gestaffelte** Konformation. Neben diesen mit Namen bezeichneten **Konformationen** gibt es unendlich viele konformere Anordnungen. Die höhere Energie lässt sich mit der Abstossung der Bindungselektronen der ekliptischen C-H-Bindungen erklären, da sich die C-H-Bindungen bei dieser Anordnung näher kommen (Besetzte oder freie Elektronenpaare stoßen sich ab). Heutzutage wird die Energiebarriere zusätzlich mit einer verbesserten Hyperkonjugation in der gestaffelten Anordnung erklärt (P. Schreiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114* (19), 3729-3732).

gefüllte Orbitale  
stossen sich ab



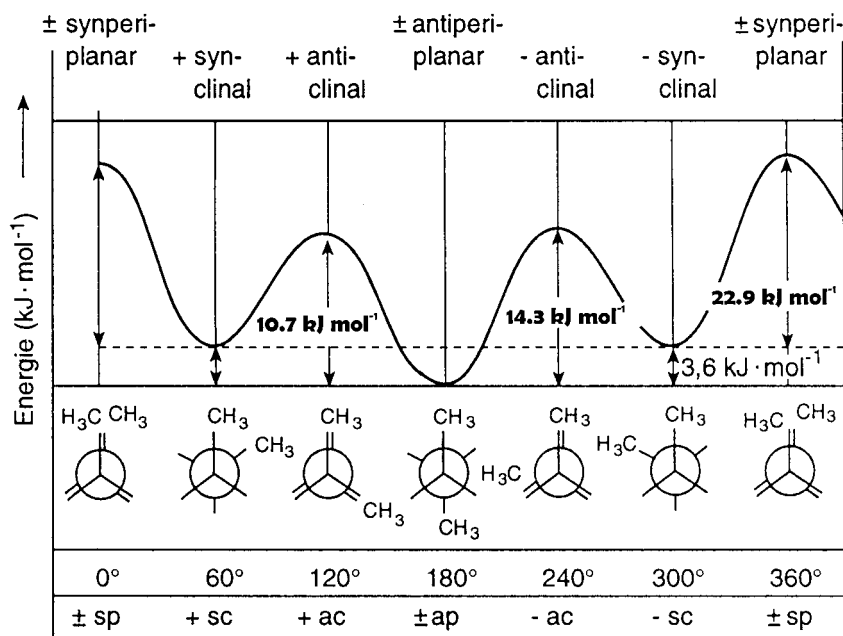
leeres  $\sigma^*$ -Orbital





## Konformationen des Butans

Beim Butan findet man größere Energieunterschiede. Fasst man n-Butan als 1,2-disubstituiertes Ethan auf (Ersatz je eines H-Atoms durch eine CH<sub>3</sub>-Gruppe), ergeben sich verschiedene ekliptische und gestaffelte Konformationen. Das Konformer mit den beiden ekliptisch stehenden Methylgruppen ist am energiereichsten. In Lösung bei 25 °C beträgt das Konformerengleichgewicht [**ap** : ((-**sc**) + (**sc**))] = 81:19]. Die Rotationsbarriere ist aber so klein, dass bei Raumtemperatur der Winkel von **ap** nach **sc** etwa 2 Billionen mal um 120° springt.



## Verzweigte Alkane

Ab der Kettenlänge 3 können gesättigte Kohlenwasserstoffe nicht nur lineare Kohlenstoffketten wie bei den n-Alkanen bilden, sondern auch Verzweigungen eingehen. Ebenso können sie auch Ringe (Cycloalkane oder Alicyclen) bilden. Zur Summenformel CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gibt es jeweils nur eine Strukturformel, die mit den Kekule'schen Fundamentalpostulaten (Vierbindigkeit des C und Einbindigkeit der H-Atome) im Einklang stehen. Ab n = 4 gibt es aber eine rasch zunehmende Anzahl möglicher Isomere.

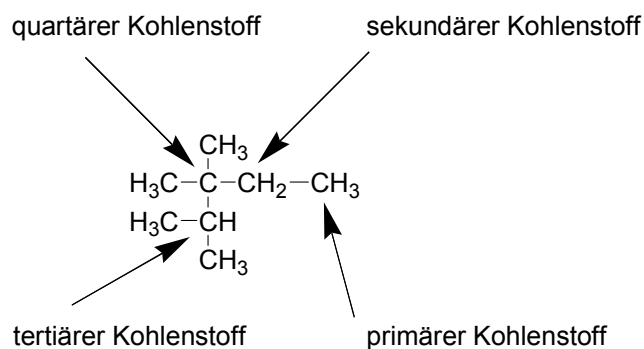
Tabelle: Zahl möglicher Isomere bei Alkanen, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>

N	Isomere	N	Isomere
1	1	7	9
2	1	8	18
3	1	9	35
4	2	10	75
5	3	15	4347
6	5	20	366319

Mit größer werdender C-Anzahl steigt die Anzahl möglicher **Konstitutionsisomere** rasch ins Astronomische an. Trivialnamen wären für diese Vielzahl von Verbindungen unmöglich zu merken, so dass eine Systematisierung notwendig ist.

In organischen Verbindungen unterscheidet man zwischen Kohlenstoffatomen mit unterschiedlicher Anzahl gebundener Wasserstoffatomen.

Zahl der gebundenen H-Atome	Bezeichnung	Zahl anderer Reste
3	primärer Kohlenstoff	1
2	sekundärer Kohlenstoff	2
1	tertiärer Kohlenstoff	3
0	quartärer Kohlenstoff	4



## Vorkommen der Alkane

Alkane sind sehr weit verbreitete natürliche Produkte auf der Erde, deren Auftreten auf Lebensprozesse zurückgeht (z.B. Fettsäurebiosynthese, Biosynthese von Terpenen). Methan wird durch anaerobe bakterielle Zersetzung von Pflanzenmaterial unter Wasser erzeugt. Da diese Bedingungen vor allem in Sümpfen gegeben sind, wird der alte Name "Sumpfgas" verständlich. In Kohlen-Minen tritt Methan ebenfalls auf und ist als mit Luft explosives "Grubengas" gefürchtet. Das natürlich vorhandene Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan und Ethan. Im Leuchtgas, das in Kokereien künstlich aus Kohle erzeugt wird, bildet Methan neben Wasserstoff und Kohlenmonoxid die den Heizwert bestimmende Hauptkomponente.

## Erdöl

Erdöl ist eine komplizierte Mischung von Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Alkanen und Cycloalkanen. Es ist das Produkt der anaeroben (ohne Anwesenheit von Sauerstoff) Zersetzung von pflanzlichem und tierischem Material, die vor langer Zeit in der Erdkruste stattfand. Das Erdöl der einzelnen Fundstellen ist unterschiedlich zusammengesetzt :

### Zusammensetzung verschiedener Erdöle

Ursprung	Zusammensetzung
kaukasisches Erdöl	reich an cyclischen Kohlenwasserstoffen
amerikanisches Erdöl	reich an Paraffin-Kohlenwasserstoffen
indonesisches Erdöl	bis zu 40% aromatische Kohlenwasserstoffe

Das Roherdöl ist ein schwarzes, hoch viskoses Öl-Wasser-Erde-Gemisch, welches durch fraktionierte Destillation in mehrere Fraktionen aufgetrennt wird :

Sdp. [°C]	Name	Untergruppen
ca. 20-150	Benzine	bis 70°: Petrolether 70-120°: Benzin 120-150°: Ligroin (Schwerbenzin) 130-180°: Lösungsmittelbenzin
150-250	Leuchtöle	z.B. Putzöle, Leuchtpetroleum
250-350	Gasöle	z.B. Heizöl, Dieselöl
300	Schmieröle Heizöle Paraffinöle Vaseline Hartparaffine	
Rückstand	Petroasphalt	

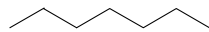
Das Erdöl bildet heute nicht nur die Grundlage für Treibstoffe und Heizmaterial, sondern stellt auch die wertvollste Quelle für die organischen Grundchemikalien der chemischen Industrie dar (=Petrochemie).

### Benzin

Benzin wird in großen Mengen als Treibstoff für Verbrennungsmotoren verwendet. Dabei muß es möglichst gleichmäßig, ohne vorzeitiges Entzünden (Klopfen) bei der Kompression eines Benzin-Luft-Gemisches im Motorenzylinder verbrennen.

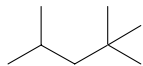
Maß für die Klopfestigkeit ist die **Oktananzahl**.

Bezugsverbindungen : n-Heptan und Isooctan



n-Heptan

Oktananzahl: **0**



2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan) Oktananzahl: **100**

Die Oktananzahl 92 (Normalbenzin) entspricht im Klopfverhalten einer Mischung von 92% Iso-Octan und 8% n-Heptan. Superbenzin : Okzananzahl 98 - 100.

### Flammpunkte, Explosionsgrenzen, Zündtemperaturen und Oktananzahlen von Alkanen

Alkane sind generell brennbar, wobei die Flammpunkte von der Struktur und Kettenlänge abhängen.

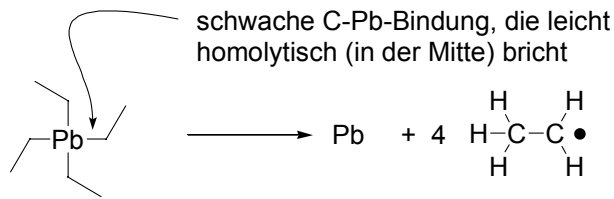
Verbindung	Flammpunkt [°C]	Explosionsgrenzen [Vol.-%]		Zündtemperatur [°C]	relative Oktananzahl (ROZ)
		untere	obere		
n-Pentan	<-20	1.40	7.80	285	61.7
n-Hexan	<-20	1.18	7.40	240	24.8
n-Heptan	-4	1.10	6.70	215	0
n-Octan	12	0.95	6.5	71.3	
iso-Octan	-12	1.0	6.0	410	100
n-Nonan	31	0.83	5.6	205	

Flammpunkt: läßt sich bei dieser Temperatur entzünden; Zündtemperatur: Selbstentzündung

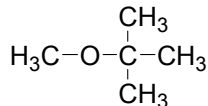
### Benzinzusätze zur Erhöhung der Klopfestigkeit :

a) Bleitetraethyl:  $Pb(C_2H_5)_4$

Bleitetraethyl zerfällt im Motor zu metallischem Blei und Ethylradikalen:



Radikale sind unbeständige reaktive Teilchen mit einem einzelnen ungepaarten Elektron. Die Gefahr der Umweltschädigung durch Blei aus Autoabgasen ist allgemein bekannt. Bleitetraethyl wird in westl. Ländern kaum noch verwendet. Es wurde inzwischen durch Benzol und Tertiärbutylmethylether abgelöst, einem Benzinzusatz, der bleifrei ist.



*tert*-Butylmethylether

In Deutschland ist der **Zusatz von Benzol** (gilt als giftig) üblich. Sogar der Name des Konzerns **Aral** geht auf die Nutzung von Benzol zurück. Ursprünglich wurde Stadtgas durch trockene Destillation von Kohle erzeugt, wobei auch große Mengen Benzol anfielen. Um Nutzungsmöglichkeiten für das Nebenprodukt Benzol zu erschließen, wurde die BV-Aral (**Benzol-Verwertungsgesellschaft Aromaten-Aliphaten**) gegründet.

### Veredelungsverfahren für Erdöl

Die "straight-run-Benzine" genügen nicht, um den großen Bedarf an Treibstoffen zu decken, daher sind eine Reihe von Veredelungsverfahren üblich, die vor allem klopfeste verzweigte Kohlenwasserstoffe im Benzinbereich liefern: (Straight-run-Benzine werden durch einfache Destillation aus Erdöl gewonnen.)

#### a) Thermische Crackung (seit 1913)

Behandlung von Mitteldestillaten und Destillationsrückständen bei ca. 550 °C bei 1 at (Dampfphase) bis zu 85 at (Flüssigphase)

#### b) Katalytische Crackung (seit 1934)

Behandlung in der Dampfphase bei ca. 500 °C und 3 at in Gegenwart von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren.

#### c) Hydrocrackung

Katalytische Crackung in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren, d.h. Hydrierung von Doppelbindungen und Entschwefelung zu H<sub>2</sub>S.

#### d) Katalytisches Reforming-Verfahren

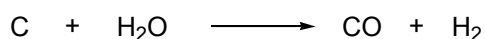
Kurzfristige Behandlung von Schwerbenzinen an Katalysatorkontakten bei Temperaturen über 500 °C und erhöhten Drücken (15-70 at) in Gegenwart von Wasserstoff. Sie bewirkt Cyclisierungen und Dehydrierungen zu Aromaten (hohe Oktanzahlen : > 100).

### Treibstoffe aus Kohle

#### Fischer-Tropsch-Verfahren

Wassergas war vor Einführung der petrochemischen Verfahren die wichtigste großtechnische Quelle für die Synthese organisch gebundenen Kohlenstoffs.

Wassergas



Koks      Wasserdampf

Je nach Reaktionsbedingungen und Katalysatoren werden aus Wassergas unterschiedliche Produkte gebildet:

