

2.1. Alkane

2.1.1. Abgrenzung der organischen Chemie

Als **organische Verbindungen** bezeichnet man seit **Berzelius** (1807) Verbindungen der **belebten Natur** (Pflanzen, Tiere, Pilze, usw.), die sich zunächst nicht im Labor herstellen ließen. Demgegenüber standen die **anorganischen Verbindungen** aus der **unbelebten Natur** (Mineralien, Salze), die aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit und besseren Wasserlöslichkeit leichter zu untersuchen und herzustellen waren.

Die organischen Verbindungen zeichnen sich durch einige **typische Eigenschaften** aus:

1. *Verkohlen von Zucker und Mehl, Verbrennen von Hexan, Löslichkeit in Wasser*
Organische Verbindungen sind meist **flüchtig** (charakteristischer Geruch!), **brennbar** und häufig **wasserunlöslich**.
2. *Verbrennung von Alkohol im Standzylinder mit Nachweis von Kohlenstoff (Trübung von Kalkwasser) und Wasserstoff (Kondenswasser)*
Alle organischen Verbindungen enthalten **Kohlenstoff**, der bei der Verbrennung zu **Kohlenstoffdioxid** CO_2 reagiert. CO_2 lässt sich durch **Trübung von Kalkwasser** nachweisen:
$$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$$
3. **Alle** organischen Verbindungen enthalten außerdem **Wasserstoff**, der bei der Verbrennung zu **Wasser** H_2O reagiert. H_2O wird an kalten Glasflächen als **Kondenswasser** sichtbar.
4. *Reaktion von Alkoholdampf (hinten im schwerschmelzbaren RG an Sand gebunden) mit Magnesiumband (mit HCl und Stahlwalle blank poliert und aufgewendelt in der Mitte des RG) zu weißem Magnesiumoxid (Nachweis durch Universalindikator) und schwarzem Kohlenstoff. Das RG muss vorher mit Stickstoff gespült werden und mit einer Glasdüse mit Rückschlagsicherung versehen werden!*
Viele organische Verbindungen enthalten **Sauerstoff**, der beim **Erhitzen unter Luftausschluß** mit Metallen wie z.B. Magnesium oder Kupfer zu typischen **Metalloxiden** reagiert und sich dadurch nachweisen lässt.
5. *Erwärmen von Harnstoff mit NaOH-Plätzchen in RG unter feuchtem Indikatorpapier*
Einige organische Verbindungen enthalten auch **Stickstoff**, der beim **Erwärmen mit Natriumhydroxid** zu **Ammoniak** reagiert, welches durch den Geruch und Säure-Base-Indikatoren nachgewiesen werden kann.
6. *Erwärmen von Cystein mit Oxalsäure mit Geruchsprüfung*
Einige organische Verbindungen enthalten auch **Schwefel**, der beim **Erwärmen mit Säure** zu **Schwefelwasserstoff** reagiert, welches durch den Geruch und Säure-Base-Indikatoren nachgewiesen werden kann.

Im Jahr 1828 gelang es **Friedrich Wöhler**, durch Erhitzen des anorganischen Salzes Ammoniumcyanat NH_4OCN den organischen **Harnstoff** $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ herzustellen. Damit war die ursprüngliche Definition der organischen Verbindungen überholt und man unterscheidet organische und anorganische Verbindungen heute nach ihrer chemischen Zusammensetzung:

Definition:

Die **organische Chemie** ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen mit der (traditionsbedingten) Ausnahme der Kohlensäure und ihrer Salze.

Ausnahmestellung des Kohlenstoffs:

1. Kohlenstoff hat vier Außenelektronen in vier Orbitalen und kann daher bis zu vier verschiedene Atome binden, z.B. Fluor-Chlor-Brommethan CHFCIBr .
2. Die C-C-Bindung ist sehr stabil, so dass sich große Moleküle mit Gerüsten aus Kohlenstoff-Ketten und -Ringen bilden können, z.B. Decan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ oder Cyclohexan C_6H_{12} .
3. Kohlenstoff kann innerhalb der Ketten und Ringe stabile Doppel- und Dreifachbindungen bilden.

Alle anderen Elemente haben zuviel bzw. zuwenig Außenelektronen (B, N, O) oder bilden aufgrund ihres Umfangs weniger stabile Einfachbindungen und keine Mehrfachbindungen untereinander aus (Si, P, S)

Übungen: Aufgaben zu Alkanen Aufgabe 1

2.1.2. Die homologe Reihe der Alkane

gasförmige und feste Alkane vergleichen, Geruch nach Benzin und Brennbarkeit überprüfen

Alkane enthalten neben C-H-Bindungen nur C-C-Einfachbindungen. Da die Kohlenstoffatome dieser Verbindungen die maximal mögliche Anzahl von Wasserstoffatomen gebunden haben, bezeichnet man sie auch als **gesättigte Kohlenwasserstoffe**.

Beispiele:

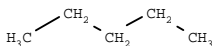
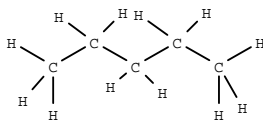
Alkan	Formel	Fp.in °C	Sp. in °C	Aggregatz. bei 20 °C	Dichte in g/ml	Alkylrest	Formel
Methan	CH ₄	-182,6	-161,7	gasförmig		Methyl	CH ₃ -
Ethan	C ₂ H ₆	-183,3	-88,6	gasförmig		Ethyl	C ₂ H ₅ -
Propan	C ₃ H ₈	-187,1	-42,2	gasförmig		Propyl	C ₃ H ₇ -
Butan	C ₄ H ₁₀	-135,8	-0,5	gasförmig		Butyl	C ₄ H ₉ -
Pentan	C ₅ H ₁₂	-129,7	36,1	flüssig	0,626
Hexan	C ₆ H ₁₄	-94,1	68,7	flüssig	0,695		
Heptan	C ₇ H ₁₆	-90,5	98,4	flüssig	0,684		
Octan	C ₈ H ₁₈	-56,8	125,6	flüssig	0,703		
Nonan	C ₉ H ₂₀	-53,7	150,7	flüssig	0,718		
Decan	C ₁₀ H ₂₂	-29,7	174,1	flüssig	0,730		
...
Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	18,1	287,1	flüssig	0,775
Heptadecan	C ₁₇ H ₃₆	22,1	303,1	fest	0,780
...

Bemerkungen

1. Alkane haben die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} mit n ≥ 1 und bilden eine **homologe Reihe**. Aufeinanderfolgende Glieder einer homologen Reihe unterscheiden sich nur durch eine CH₂-Gruppe voneinander.
2. Organische Moleküle sind häufig aus Alkanketten aufgebaut, bei denen nur an der Verbindungsstelle zur Hauptkette oder sonstigen Atomgruppe ein H-Atom fehlt. Diese Seitenketten nennt man **Alkylreste**.
3. Die Verbindungen einer homologen Reihe zeigen **ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften**, die sich mit steigender Kettenlänge nur allmählich ändern.

Darstellung organischer Moleküle durch Struktur-, Halbstruktur oder Summenformeln:

Strukturformel:



Halbstrukturformel:



Summenformel:



Übungen: Aufgaben zu Alkanen Aufgabe 2

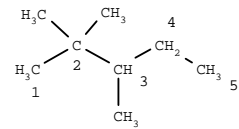
2.1.3. Verzweigte Alkane und Isomerie

Verbindungen mit gleicher Summenformel, die sich in ihrer Struktur unterscheiden, nennt man **Isomere**.

Nomenklatur verzweigter Moleküle:

1. Die längste Kohlenstoffkette bildet den Stammmamen
2. Die Kette wird so nummeriert, dass das erste verzweigte C-Atom eine möglichst niedrige Nummer erhält:
3. Die Position der jeweiligen Alkylgruppe (Seitenkette) wird durch vorangestellte Ziffern gekennzeichnet. Tritt die gleiche Alkylgruppe mehrfach auf, so wird das entsprechende griechische Zahlwort (mono, di, tri, tetra, penta, u.s.w.) vorangestellt:

Beispiel: 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan) dient als Vergleichssubstanz für die Klopfneigung (Neigung zum vorzeitigen Zünden) von Treibstoffgemischen für Ottomotoren und hat die Oktanzahl 100. Je größer die Oktanzahl, desto geringer ist die Klopfneigung des entsprechenden Stoffes. Beispiele sind Hexan mit OZ = 26 und Benzol mit OZ = 106.



Man unterscheidet **primäre, sekundäre, tertiäre** und **quartäre** C-Atome nach der Zahl der benachbarten C-Atome: C₁ und C₅ sind primäre, C₄ ein sekundäres, C₃ ein tertiäres und C₂ ein quartäres C-Atom.

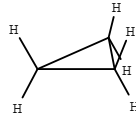
Übungen: Aufgaben zu Alkanen Aufgaben 3 - 5

2.1.4. Cycloalkane und Ringspannung

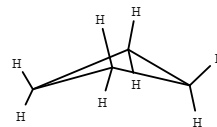
Die vier benachbarten Atome eines C-Atoms ordnen sich idealerweise im maximalen Abstand zueinander auf den Ecken eines Tetraeders im Winkel von 109,5° zueinander an (sp³-Hybridisierung). In ringförmigen (**cyclischen**) Verbindungen kann dieser ideale Bindungswinkel nicht immer eingehalten werden, was zu **Ringspannungen** und instabilen bzw. reaktiven Bindungen führt. Um die Ringspannung zu vermindern, sind in allen Ringsystemen bis auf Cyclopropan Teile des Ringes aus der Ringebene herausgedreht. Kann ein Molekül durch Drehen um die C-C-Einfachbindungen verschiedenen räumliche Anordnungen annehmen, so spricht man auch von **Konformationen**.

Beispiele: (mit Molekülbaukasten nachbauen und Ringspannung minimieren)

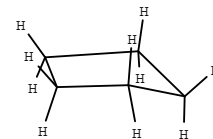
Cyclopropan: C-C-Bindungswinkel 60° planar



Cyclobutan: C-C-Bindungswinkel 90° planar und ~100° gefaltet



Cyclopentan: C-C-Bindungswinkel 108° planar und ~109° gefaltet

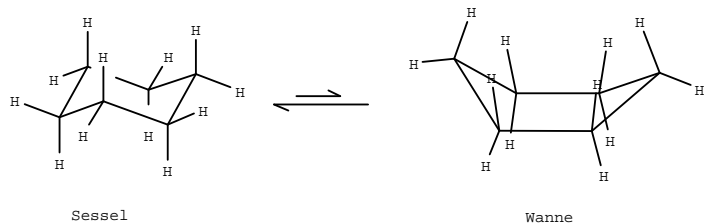


Cyclohexan: C-C-Bindungswinkel 120° planar und 109,5° gefaltet in **Sessel-** oder **Wannenkonformation**:

Die **Wannenform** ist bei Raumtemperatur kaum vertreten, da

- die **gegenüberliegenden** H-Atome von C₁ und C₄
- die **benachbarten** H-Atome von C₂ und C₃ sowie C₅ und C₆

sich gegenseitig **abstoßen** und das Molekül zurück in die Sesselform drängen.

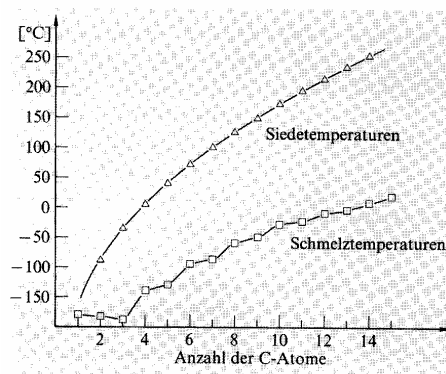


Übungen: Aufgaben zu Alkanen Aufgabe 6

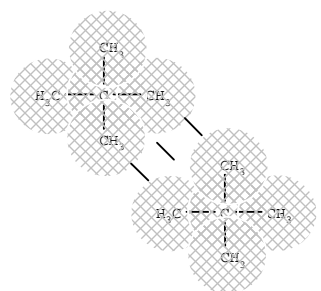
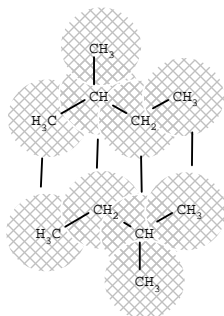
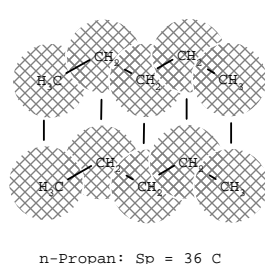
2.1.5. Physikalische Eigenschaften

Trotz der EN-Differenz von $\Delta EN = 0,4$ zwischen C- und H-Atomen zeigen die Alkane keinerlei **Dipol-Dipol-Kräfte**, da sich die positiven Teilladungen der H-Atome vollkommen gleichmäßig um die positiven Teilladungen der C-Atome verteilen. Die Alkane sind daher völlig **unpolar**, lösen sich nur in **unpolaren Lösungsmitteln** und haben **geringe Schmelz- und Siedepunkte**.

Mit **steigender Kettenlänge** nehmen die **van-der-Waals-Kräfte** zu, wodurch die Schmelz- und Siedepunkte ansteigen:



Mit **zunehmendem Verzweigungsgrad** nehmen die Oberfläche und damit auch die van-der-Waals-Kräfte und infolgedessen die Siedepunkte ab:



Übungen: Aufgaben zu Alkanen Aufgabe 7

2.1.6. Gewinnung und Verwendung

Fraktionierte Destillation von Erdöl

Alkane sind die Hauptbestandteile des **Erdöls** und des **Erdgases**, die in großen Mengen z.B. unter der **Nordsee** lagern. Ihre Entstehung ist vermutlich auf Schichten abgestorbener **Meereslebewesen** (Plankton) zurückzuführen, die unter dem **Druck** des Wassers und anderer Sedimente im Laufe der Jahrtausende zu Kohlenwasserstoffen **kondensierten**. Dabei wurden die übrigen in organischen Stoffen vorhandenen Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in Form von leichtflüchtigen **Wasserstoffverbindungen** wie Wasser H_2O , Ammoniak NH_3 und Schwefelwasserstoff H_2S abgegeben.

Die **Trennung** der Alkane erfolgt durch **fraktionierte Destillation** des Rohöls. Durch Auswechseln der Destillationsvorlagen erhält man Fraktionen (Bruchteile) mit unterschiedlichen Siedebereichen und entsprechenden Kettenlängen:

Fraktion	Siedebereich in °C	Kettenlänge	Verwendung
Petrolether	40 - 70	5 - 6	LM für Harze und Fette
Benzin	70 - 150	7 - 8	Treibstoff für Ottomotoren
Schwerbenzin	150 - 200	9 - 11	LM für Lacke
Petroleum/Kerosin	200 - 250	12 - 15	Treibstoff für Turbomotoren, leichtes Heizöl für Haushalte
Dieselöl	250 - 350	16 - 20	Treibstoff für Dieselmotoren, Schmiermittel
Paraffin	nur im Vakuum unzersetzt destillierbar*	20 - 28	Kerzen, Bohnerwachs, schweres Heizöl für Kraftwerke
Bitumen	Rückstand		Teer für Straßen und Dächer

* Sehr langkettige Alkane zersetzen sich vor Erreichen des Siedepunktes, weil die Van-der-Waals-Kräfte größer sind als die Bindungskräfte.

Klopfen und Oktanzahl

Benzin, der wichtigste Motorentreibstoff, ist ein Gemisch, das vor allem Alkane mit fünf bis zehn Kohlenstoff-Atomen enthält. Da der Wirkungsgrad von Benzinmotoren vom Verhältnis von Anfangs- zu Endvolumen des Treibstoff-Luft-Gemisches (**Verdichtungsverhältnis**) abhängt, ist es günstig, ein möglichst hochverdichtetes Gemisch im Motor zur Zündung zu bringen. Hochverdichtete Treibstoff-Luft-Gemische zünden jedoch häufig schon vorzeitig. Diese Erscheinung wird als „**Klopfen**“ bezeichnet und führt nicht nur zu beträchtlichem Energieverlust, sondern auch zu starkem **Motorenverschleiß**. Um hohe Verdichtungen erreichen zu können, ist es notwendig, möglichst „**klopfeste**“ Treibstoffe zu entwickeln.

Als Maß für die Klopfestigkeit eines Benzins wurde die sogenannte **Oktanzahl** eingeführt. Dabei teilte man dem **n-Heptan**, das besonders stark zum Klopfen neigt, die Oktanzahl 0, dem **Isooctan** (2,2,4-Trimethylpentan), das sehr klopfest ist, die Oktanzahl 100 zu (heute sind Stoffe mit Oktanzahlen über 100 bekannt). Um die Oktanzahl eines Treibstoffes festzustellen, testet man seine Klopfestigkeit in einem genormten Einzylindermotor. Verhält sich z. B. ein untersuchter Treibstoff so wie ein Gemisch aus 85 % Isooctan und 15 % n-Heptan, so erhält er die Oktanzahl 85. Die Oktanzahl wurde früher durch Zusatz von so genannten **Antiklopfmitteln**, z. B. **Bleitetraethyl**, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, heraufgesetzt. Da sowohl das Bleitetraethyl als auch seine Verbrennungsprodukte giftig sind, verwendet man heute klopffestere Kohlenwasserstoffgemische und verzichtet auf diesen Zusatz (**bleifreies Benzin**).

Übungen: Aufgaben zu Alkanen Aufgabe 8

2.1.7. Radikalische Substitution S_R

1. Reaktion von Stoff, Papier, Eisendraht und Hexan mit konz H_2SO_4 und konz NaOH
2. 5 ml Hexan in 100 ml Erlenmeyerkolben geben und dann 1 ml Brom in Cyclohexan vorsichtig mit Pipette direkt auf die Flüssigkeitsoberfläche geben, um Bromdämpfe zu vermeiden. Auf OHP stellen und entstehende HBr -Dämpfe, die aufgrund ihrer großen Dicht direkt über der Flüssigkeitsoberfläche liegen mit feuchtem Indikatorpapier nachweisen. Anschließend AgNO_3 -Lösung dazugeben, mit Stopfen verschließen und vorsichtig umschwenken

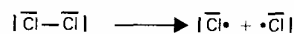
Alkane reagieren aufgrund ihres **unpolaren** Charakters nicht mit polaren Verbindungen wie z.B. Säuren, Basen oder Salzen. Auch gegenüber sehr aggressiven Verbindungen wie konz H_2SO_4 , konz NaOH , KMnO_4 oder H_2O_2 sind Alkane beständig. Man nennt sie daher auch **Paraffine** (parum affinum = wenig zugeneigt). Nur mit (unpolaren und sehr reaktiven) Halogen- oder Sauerstoffradikalen werden Verbindungen gebildet.

Mechanismus der radikalischen Substitution am Beispiel Chlor und Methan

Methan reagiert mit Chlor unter Lichteinwirkung zu Monochlormethan und Chlorwasserstoff.

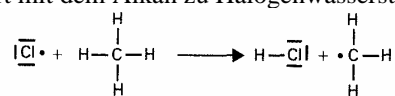
(1) Startreaktion:

homolytische Spaltung von Halogenmolekülen in Radikale durch Lichteinwirkung:

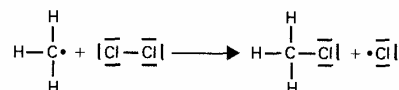


(2) Kettenfortsetzung:

a) Ein Halogenradikal reagiert mit dem Alkan zu Halogenwasserstoff und einem Alkylradikal:

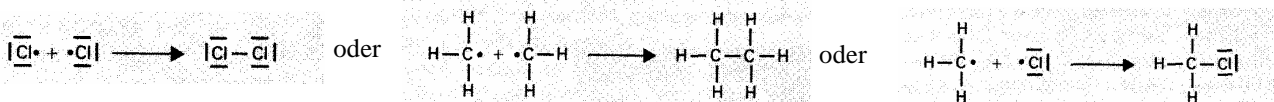


b) Das Alkylradikal reagiert mit einem weiteren Halogenmolekül zu Halogenalkan und einem neuen Halogenradikal:



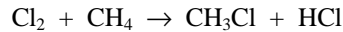
(3) Kettenabbruch:

Zwei beliebige Radikale reagieren miteinander ohne ein neues Radikal zu bilden:



Gesamtbilanz:

Halogenmoleküle reagieren mit Alkanen zu Halogenwasserstoff und Halogenalkanen. Die Radikale treten nur als **Zwischenprodukte** auf!



Übungen: Aufgaben zu Alkanen Aufgabe 9

Reaktivität der Halogene

Die **Reaktivität der Halogene** nimmt vom Iod (Auch unter Blitzlicht keine Reaktion mit Methan) zum Fluor (Auch im Dunkeln explosionsartiger Verlauf bei Raumtemperatur) stark zu. Der Grund für diese Tendenz liegt in der Zunahme der Stabilität bzw. der Zunahme der bei der Bildung der C-Halogen-Bindung gewonnenen Energie in **Schritt 2 b**). Die C-I-Bindung ist nicht sehr stabil und bei ihrer Bildung wird nur wenig Energie (75 kJ/mol) frei. Die C-F-Bindung dagegen ist extrem stabil (Daher auch die geringe Abbaubarkeit von FCKW oder Teflon) und bei ihrer Bildung werden 292 KJ/mol frei.

Der induktive Effekt

Der **induktive Effekt** beschreibt, wie die Substituenten die Elektronendichte eines C-Atoms beeinflussen. Substituenten mit **höherer** EN (vor allem F, Cl, Br, I, O, S, und N) ziehen die Elektronen des C-Atoms an sich und vermindern daher die Elektronendichte (**-I-Effekt**). Umgekehrt verlieren Substituenten mit **geringerer** oder gleicher EN (vor allem Alkylgruppen) Elektronen an das C-Atom und erhöhen so dessen Elektronendichte (**+I-Effekt**).

Reaktivität der C-Atome und Mehrfachsubstitution

Radikalen fehlt ein Elektron zur Edelgaskonfiguration. Sie werden also durch Erhöhung der Elektronendichte stabilisiert, d.h., wenn möglichst viele +I-Substituenten vorhanden sind.

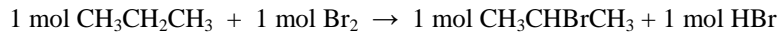
Tertiäre Radikale mit drei Alkylresten sind also in **Schritt 2 a**) stabiler und leichter zu bilden als primäre Radikale mit nur einem Alkylrest. Das Halogenradikal kommt infolgedessen bei einem tertiären C-Atom viel schneller und leichter zum Zuge als bei einem primären C-Atom. Entsprechend werden tertiäre C-Atome schneller und vollständiger substituiert als primäre C-Atome.

Dagegen wird die Bildung eines Radikals durch -I-Substituenten erschwert. Auch bei hohem Überschuss an Halogenen wird zunächst jedes C-Atom nur einfach substituiert, da die Substitution eines zweiten H-Atoms durch die -I Wirkung des bereits vorhandenen Halogenatoms behindert wird.

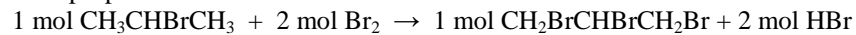
Beispiel zur Mehrfachsubstitution

1 mol Propan reagieren mit 4 mol Brom:

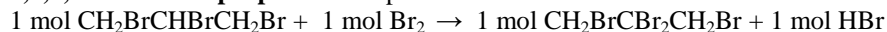
Zunächst werden alle sekundären C-Atome durch 1 mol Brom substituiert und es entsteht 2-Brompropan:



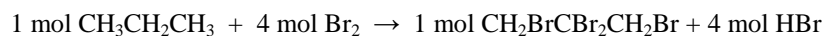
Anschließend werden alle restlichen unsubstituierten C-Atome durch weitere 2 mol Brom substituiert und es entsteht 1,2,3-Tribrompropan:



Nachdem alle C-Atome einfach substituiert sind, beginnt die Zweitsubstitution wieder am sekundären C-Atom und man erhält **1,2,2,3-Tetrabrompropan** als Endprodukt:



Gesamtbilanz:



Übungen: Aufgaben zu Alkanen Aufgabe 10

2.1.8. Oxidation mit Luftsauerstoff

Die Verbrennung von Alkanen ist stark exotherm und stellt nach wie vor die mit Abstand bedeutendste Form der Energiegewinnung in der zivilisierten Welt dar. Reine, d.h. nicht durch andere schwefel- und stickstoffhaltige organische Verbindungen verunreinigte Alkane wie z.B. Erdgas verbrennen umweltfreundlich zu Kohlendioxid und Wasser:



Es handelt sich ebenfalls um eine **radikalische Kettenreaktion**, die im Gegensatz zur radikalischen Substitution auch im Dunkeln anläuft, da die Sauerstoffmoleküle bereits radikalischen Charakter besitzen und direkt mit Methan reagieren können.

Übungen: Aufgaben zu Alkanen Aufgabe 11