

Kap.15 Kohlenwasserstoffe

Kohlenstoff ist am Aufbau aller Substanzen beteiligt, welche die belebte Natur ausmachen. Das hängt mit der unendlichen Mannigfaltigkeit von Verbindungen zusammen, für die der Kohlenstoff eine Art inneres Gerüst abgibt. Diese Stoffe sind vielfältig ineinander umwandelbar, was im Stoffwechsel der Lebewesen zum Ausdruck kommt. Unter chemischen Gesichtspunkten werden sie als die 'Organische Chemie' von den mineralischen Stoffen gesondert behandelt.

Als Naturprodukte und Nahrungsmittel begegnen uns die Stoffgruppen der Kohlenhydrate, der Fette und der Eiweiße. Da diese ihrer chemischen Natur nach schon ziemlich komplex aufgebaut sind, sind für ihr Verständnis grundlegende Kenntnisse einfacherer Bauelemente wie etwa Alkohole oder Carbonsäuren notwendig. Das Grundgerüst, der 'entkernte' Kohlenstoffanteil, begegnet uns in den Kohlenwasserstoffen des Erdöls, eines Abbauproduktes von organischen Lebewesen. Noch weiter fortgeschritten ist der Abbau in den in Kap.3 behandelten Kohlen. Wir werden in den Kohlenstoffkapiteln mit den Kohlenwasserstoffen also zuerst das 'Gerüst' kennenlernen und dann sukzessive in die belebte Natur fortschreiten.

Fast alle Stoffe, die den lebenden Organismus bilden, als Stoffwechselprodukte oder als Bestandteile von Organismen bzw. deren Zellen, haben Eigenschaften, die sie als Molekülverbindungen (s. Grundlagen, Kap. 1.4) ausweisen. Am wenigsten deutlich ist dies bei den weitgehend unlöslichen Kohlenhydraten, Stärke und Cellulose. Während Stärke und Cellulose als Polymere ihren chemischen Charakter erst nach Spaltung verraten, sind die Zucker gut wasserlöslich, können aber meist nicht unzersetzt geschmolzen werden. Deutlicher wird der Molekülcharakter bei Alkoholen und Aromastoffen (Ethern, Aldehyden, Ketonen, Säuren), meistens Flüssigkeiten, aber auch bei Kohlenwasserstoffen, die schon durch ihren intensiven Geruch verraten, dass sie flüchtig sind, d. h. niedrige Siedepunkte besitzen, eines der Kennzeichen von Molekülverbindungen.

15.1 Kohlenwasserstoffe und Erdöl

'Moleküleigenschaften' findet man in besonders charakteristischer Form bei Verbindungen, die über lange Zeiträume unter Luftausschluss aus abgestorbenem pflanzlichen und tierischen Meeresplankton durch Umwandlung unter Druck und Hitze in tieferen Erdschichten entstanden sind und als ein kompliziertes Stoffgemisch das heute geförderte Erdöl ausmachen. Das Plankton sank von der durchsonnten und sauerstoffreichen Meeresoberfläche, wo es wächst und sich vermehrt, in tiefere, stärker salzhaltige, sauerstoffarme Schichten, starb ab und bildete mit feinem Gesteinsmaterial einen Faulschlamm. Unter Luftausschluss (anaerob) wurde dieser durch Bakterien weiter umgewandelt. Die Ausgangsstoffe, aus denen sich durch sog. Metamorphose Erdöl und Erdgas gebildet haben, enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff die Elemente Sauerstoff und Stickstoff sowie in untergeordnetem Maße Schwefel und Phosphor. Die Bakterien entziehen den Verbindungen vor allem Sauerstoff und lassen ein

Stoffgemisch zurück, das überwiegend aus Verbindungen besteht, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind, sog. Kohlenwasserstoffen. Ein analoger Prozess findet im Faulturm der Kläranlage statt, wo ebenfalls die organischen Bestandteile des Klärschlammes durch Bakterien anaerob zersetzt werden, wobei überwiegend Methan (s. u.) entsteht. Das bei der Erdölbildung zunächst entstehende Stoffgemisch wird als *Keratone* bezeichnet. Der Schlamm mit den Keratonen wird, da einzelne Gebiete der Erde im Laufe der Erdgeschichte immer wieder Land oder Meer waren, allmählich von immer neuen Schichten von Sand, Ton und anderen Gesteinen überlagert und gerät dabei unter immer höheren Druck und höhere Temperaturen. Diese bewirken die Umwandlung in das Erdöl, das unter Druck durch das im Metamorphoseprozess ebenfalls gebildete Wasser aus den Gesteinsporen herausgepresst wird und wegen seiner geringeren Dichte (Gesteine ca. 2.7, Erdöl 0.8 – 0.95 g/cm³) nach oben wandert; so lange, bis es durch eine undurchlässige Gesteinsschicht (Schiefer) aufgehalten wird. Es hat sich eine 'Erdölfalle' gebildet. Man schätzt, dass nur etwa 2% des insgesamt während der Erdgeschichte entstandenen Erdöls durch solche Erdölfallen zurückgehalten wurde und somit heute erbohrt werden kann. Der Rest ist bis gegen die Erdoberfläche gelangt und dort mittels des Luftsauerstoffs zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut worden.

Besonders durch die Hitze in tiefen Stockwerken der Erde geht der Abbauprozess bis zu gasförmigen Verbindungen. Das 'Erdgas' sammelt sich in der Erdölfalle oberhalb des Öls und tritt bei der Erdölbohrung als erstes zutage. Während die Stein- und Braunkohlewälder bestimmten Erdzeitaltern angehören, ist Erdöl vermutlich während der ganzen Erdentwicklung seit dem Erdaltertum (Paläozoikum) entstanden.

Neben der konventionellen Erdölbohrung, wo Erdölfallen angebohrt werden und unter Druck stehendes Erdgas und Erdöl von selbst oder durch Pumpen an die Oberfläche gelangt, wird heute, vor allem in den USA, in großem Umfang das sog. 'Fracking' (Aufbrechen) angewandt. Dabei werden Schichten, die ihren Öl- und Gasgehalt nicht von selbst hergeben, durch Einpressen großer Wassermengen in Bohrlöcher, die in der Tiefe schichtparallel verlaufen, aufgebrochen, sodass die Kohlenwasserstoffe austreten können. Wegen der dem Wasser zugesetzten 'Stützmittel' aber auch dem hohen Wasserverbrauch darf Fracking heute in Deutschland nicht betrieben werden.

15.2 Verarbeitung von Rohöl

Das Rohöl, so wie es aus dem Bohrloch fließt, wird zunächst durch Erwärmen auf 60°C entgast, dabei werden die im Öl gelösten Gase flüchtig und können abgetrennt werden. Im gleichen Prozessschritt wird das Rohöl vom Wasser getrennt und ist dann eine zähflüssige dunkelschwarze bis braune Flüssigkeit. Sie stellt ein Gemisch sehr vieler verschiedener Kohlenwasserstoffe neben einigen schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen dar. Das Gemisch wird in der petrochemischen Raffinerie zunächst in einzelne Fraktionen, das sind Anteile mit einem bestimmten Siedebereich, aufgetrennt. Das geschieht in der Weise, dass das Rohöl in einem Vorerhitzer zunächst auf 350°C erhitzt wird, wobei der größte Teil davon verdampft. Der Dampf wird in eine große Kolonne geleitet. Das ist eine hohe Röhre aus Stahl, die im Inneren mit sog. 'Böden' ausgefüllt ist. Die Böden besitzen jeweils versetzte Öffnungen, durch die der Dampf nach oben, die Flüssigkeit nach unten strömt. Die Temperatur im Inneren der Kolonne nimmt von unten nach oben ab. Auf jeder Stufe setzt sich Dampf und Flüssigkeit ins Gleichgewicht, d. h. auf jeder Stufe sind Stoffe mit der jeweiligen Temperatur

entsprechenden Siedepunkt eben noch flüssig. Leichter siedende Fraktionen verflüssigen sich weiter oben (bei niedrigerer Temperatur), schwerer flüchtige bereits weiter unten (bei höherer Temperatur). Durch seitliche Öffnung können die einzelnen Fraktionen abgenommen werden.

Für die am höchsten siedenden Anteile sog. Bodenprodukt, wird der ganze Vorgang in einer zweiten Kolonne bei geringerem Druck wiederholt. Durch den verminderten Druck wird die Siedetemperatur einer jeden Flüssigkeit herabgesetzt, so dass Zersetzung durch übermäßiges Erhitzen vermieden wird.

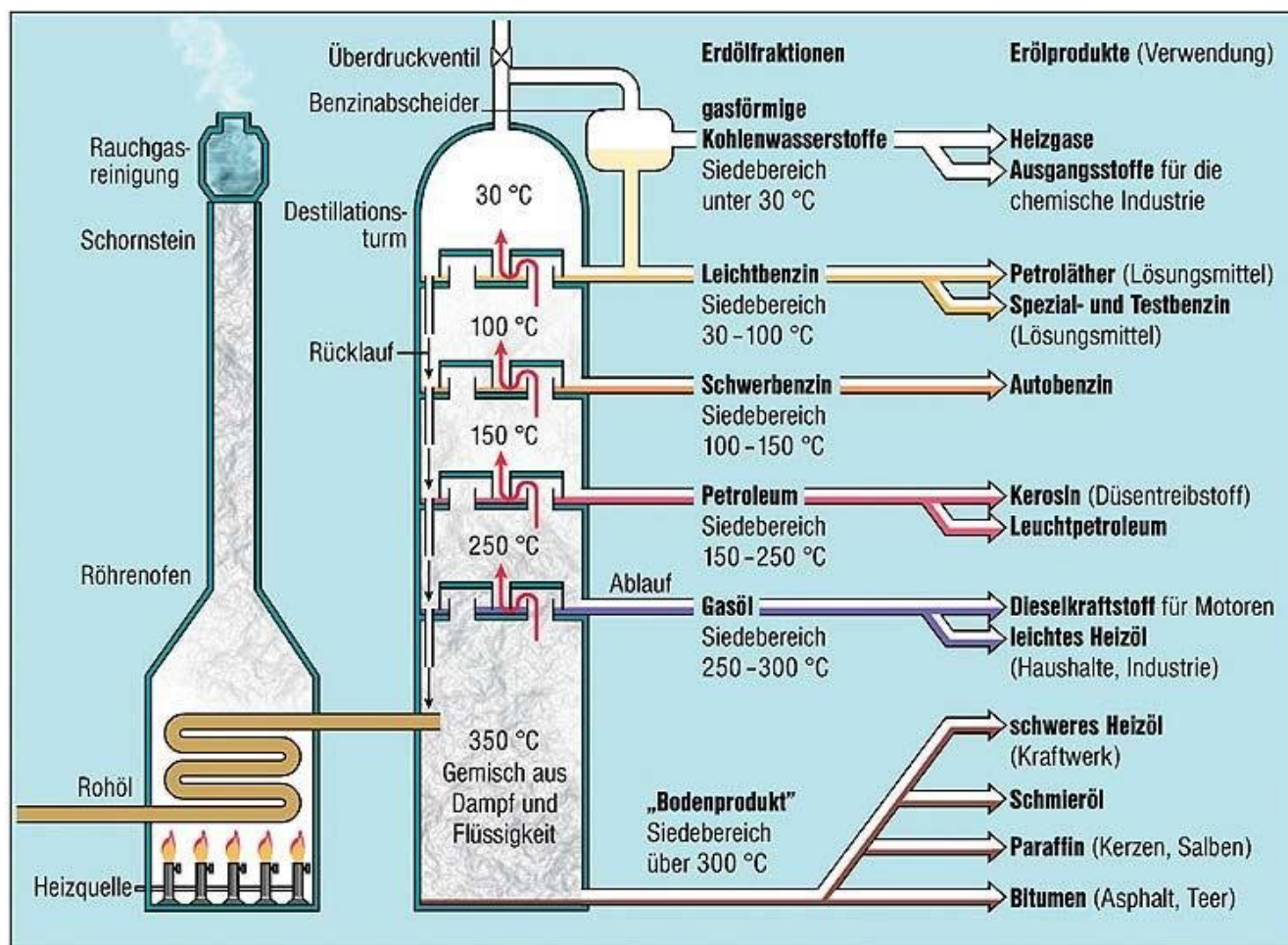


Abb. 15.1 Schema einer Fraktionierkolonne

Tab.15.1 Erdölfractionen

Siedebereich/°C	Fraktion
< 30 °C	Raffineriegas
35-140	Benzine
40-70	Petrolether
60-110	Leichtbenzin
110-140	Schwerbenzin
150-250	Mitteldestillate
150-270	Petroleum
200-250	Kerosin

250-360	Dieselöl, Gasöl, leichtes Heizöl
> 350	Schmieröle
Rückstand	Bitumen

Man gewinnt auf diese Weise eine Anzahl von Fraktionen, Tab.15.1, immer noch Stoffgemische, die u. U. schon verschiedenen Anwendungszwecken genügen. Insgesamt ist jedoch der Bedarf an niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen, Gasen und solchen, die Benzin und Diesel ausmachen, größer gegenüber den hochsiedenden Fraktionen, den Schmierölen. Deshalb werden die Hochsieder einer Spaltung, engl. 'crackung', unterworfen.

Es sind verschieden Crackverfahren in Gebrauch. In jedem Falle wird eine hochsiedende Erdölfraktion auf 500 – 800°C erhitzt, wobei die länger-kettigen Kohlenwasserstoffe gespalten werden. Da zwei Spaltstücke immer mehr Wasserstoff enthalten als das Ausgangsmolekül, entstehen bei der Crackung neben den gesättigten auch sog. ungesättigte Kohlenwasserstoffe, bei denen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (s. u.) auftreten,

z. B.:



Oft wird diese Crackung an einem Oxid (Al-Si-Oxid)-Katalysator vorgenommen. Ausschließlich gesättigte Kohlenwasserstoffe erhält man, wenn die Crackung unter Zugabe von Wasserstoff durchgeführt wird, sog. 'hydrocracking'.

Verbreitet ist die Spaltung durch überhitzten Wasserdampf, was mit dem engl. Ausdruck 'steamcracking' bezeichnet wird. Hierbei werden die Ausgangsfraktionen zusammen mit Wasserdampf in einem Röhrenofen auf 800 – 900°C erhitzt und danach möglichst schnell abgekühlt. Der Wasserdampf dient zum einen als Wärmeüberträger zum anderen als Verdünnungsmittel, welches bei der hohen Cracktemperatur die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Kohlenstoff (Ruß) hintanhält.

Wird nun das Stoffgemisch des Erdgases und Erdöls in seine Einzelbestandteile, z. B. durch Destillation, aufgetrennt, so ergeben sich Reihen, die einerseits in ihren physikalischen Kenngrößen, Schmelz- und Siedepunkte, andererseits in ihrer Zusammensetzung und damit in ihrer Molmasse eine systematische Progression ergeben. Tab.2 listet die ersten zehn Glieder der 'gesättigten' Kohlenwasserstoffe auf.

Tab. 15.2 Homologe Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe

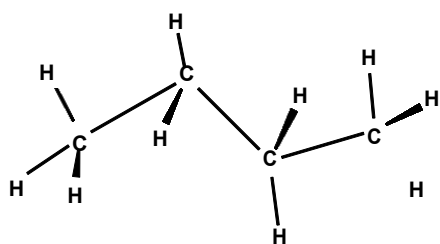
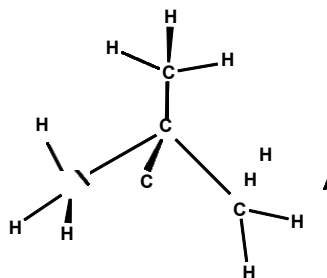
Name	Formel	Schmelzpkt./°C	Siedepkt./°C	Vorkommen/ Verwendung
Methan	CH ₄	-182	-162	Erdgas
Ethan	C ₂ H ₆	-183	-89	Erdgas
Propan	C ₃ H ₈	-188	-42	Heizgas

Butan	C ₄ H ₁₀	-138	-1	Campinggas
Pentan	C ₅ H ₁₂	-130	36	Lösemittel
Hexan	C ₆ H ₁₄	-95	69	Lösemittel
Heptan	C ₇ H ₁₆	-90	98	Benzin
Oktan	C ₈ H ₁₈	-57	126	Benzin
Nonan	C ₉ H ₂₀	-54	151	Diesel
Dekan	C ₁₀ H ₂₂			Heizöl

Betrachtet man die Formeln dieser Kohlenwasserstoffe, so sieht man, dass mit jedem Glied ein Atom Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff, d. h. die Gruppe CH₂, dazukommen. Die allgemeine Formel lautet demnach C_nH_{2n+2} mit n = 1, 2, 3,.... Die Stoffnamen sind ab Pentan einfach die griechischen Zahlen entsprechend der Anzahl Kohlenstoffatome, ergänzt durch ein n. Mit der Anzahl C-Atome im Molekül steigen Schmelz- und Siedepunkte, so dass die ersten vier Glieder bis Butan Gase, die anderen bei Raumtemperatur Flüssigkeiten darstellen. Höhere Kohlenwasserstoffe ab C₁₈ sind feste, wachsartige Substanzen.

Wie kommen nun solche *homologen Reihen* von Verbindungen zustande? Das Bauprinzip liegt in der Verknüpfung der Kohlenstoffatome durch kovalente Bindungen. Jedes Kohlenstoffatom ist an vier andere Atome gebunden - Vierbindigkeit des Kohlenstoffs - die endständigen an drei Wasserstoffe und einen Kohlenstoff, die inneren an zwei Wasserstoffe und zwei Kohlenstoffe. Der räumliche Bau des Moleküls ist dann so, dass die vier an einen Kohlenstoff gebundenen Gruppen, egal welcher Art, in etwa ein Tetraeder mit dem C-Atom als Zentrum bilden. An ein Kohlenstoffatom mit einer Doppelbindung wie in den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sind nur drei weitere Atome oder Gruppen A,B.. gebunden. Diese liegen in einer Ebene mit dem zentralen C-Atom und bilden Winkel A-C-B nahe bei 120°.

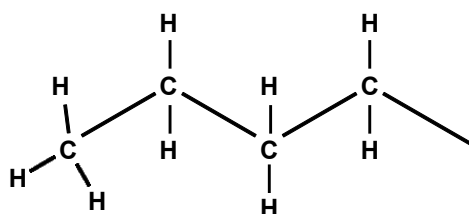
Sind an ein Kohlenstoffatom drei oder vier andere gebunden, gelangt man zu verzweigten Molekülen. So haben etwa normales *n*-Butan, CH₃CH₂CH₂CH₃ (Sp. -1°C s.o.) und *iso*-Butan (*i*-Butan) CH₃CH(CH₃)₂ (Sp. -11.7°C), dieselbe Summenformel C₄H₁₀ aber aufgrund des unterschiedlichen Molekülbaus etwas verschiedene Eigenschaften, eine Erscheinung, die man als Isomerie bezeichnet.

*n*-Butan*i*-Butan

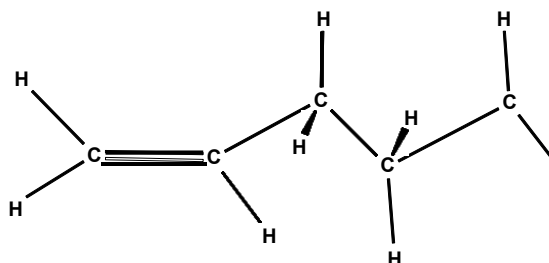
konstitutionsisomere Butane

15.3 Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkene (Olefine)

Unter den Kohlenwasserstoffen des Erdöls und Erdgas', finden sich auch solche, deren Formel zwei Wasserstoffatome weniger aufweist als die oben aufgeführte homologe Reihe, also C_nH_{2n} . Um der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs Genüge zu tun, muss hier zwischen zwei Kohlenstoffatomen eine doppelte Bindung, eine sog. Doppelbindung vorhanden sein (Wasserstoff kann stets nur einfach gebunden auftreten). Die einfachste Verbindung dieser Art ist das Ethen oder Ethylen, $CH_2=CH_2$, gefolgt von Propen, $CH_3CH=CH_2$, Buten, $CH_3CH_2CH=CH_2$ u. s. w. Man erhält die homologe Reihe der Alkene oder auch Olefine. Bei längeren Kohlenstoffketten kann die Doppelbindung auch irgendwo zwischen inneren C-Atomen auftreten. Die betr. Verbindungen sind wiederum Isomere (Stellungsisomere), etwa $CH_3CH_2CH=CH_2$, 1-Buten und $CH_3CH=CHCH_3$, 2-Buten. Auch Kohlenwasserstoffe mit mehreren Doppelbindungen, Polyolefine, sind bekannt.



Alkankette



Alkenkette

15.4 Alkine

Schließlich kann bei noch weniger Wasserstoff in der Formel, C_nH_{2n-2} , eine Dreifachbindung zwischen Kohlenstoffen auftreten. Der einfachste Vertreter ist Ethin, $CH\equiv CH$, bekannt unter dem Namen Acetylen. Auch hier gibt es wiederum homologe Reihen und Stellungsisomere bzgl. der Dreifachbindung(en). Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindung werden auch als Acetylene bezeichnet. Acetylen selbst ist ein Handelsprodukt. In Mischung mit Sauerstoff ergibt es eine sehr heiße Flamme, die zum Schweißen verwendet wird. An der Luft brennt es mit einer hellen, stark rußenden Flamme. Acetylenruß wird in größerem Umfang für spezielle Anwendungen hergestellt (s. Kapitel Kohle und Kohlenstoff). Lange Zeit war Acetylen eine Grundchemikalie der organischen Synthesechemie (in Buna bei Merseburg bis ca. 1990!), weil sich durch Anlagerung verschiedener kleiner Moleküle an die Dreifachbindung wertvolle Ausgangsprodukte herstellen lassen. Acetylen wurde durch Zersetzung von Calciumcarbid, CaC_2 , mit Wasser hergestellt.



Eine historische Lampe war die Carbidlampe. Man ließ Wasser auf Brocken von Calciumcarbid tropfen und das entstehende Acetylen direkt verbrennen.¹ Die Lichtbogenöfen zur Erzeugung von Calciumcarbid aus Calciumoxid und Koks verbrauchen enorme Mengen elektrischer Energie, weshalb die technische Acetylenchemie nicht mehr betrieben wird.

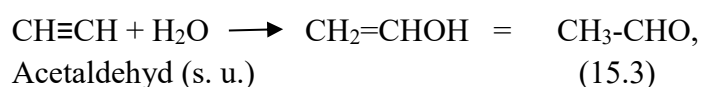


Abb. 15. 2 Carbidlampe als Fahrradlampe

Die Mehrfachbindungen sind nun nicht einfach formelgefasste Formalitäten, sondern verleihen den Verbindungen spezifische Eigenschaften. Man nennt solche Kohlenwasserstoffe ungesättigt, denn die Mehrfachbindungen lassen sich 'absättigen'. Am leichtesten mit einem Halogen, bevorzugt Brom. Wird braune Bromlösung zu einem Olefin gegeben, verschwindet die braune Farbe, Brom lagert sich an und aus $-\text{CH}=\text{CH}-$ wird $-\text{CHBr}-\text{CHBr}-$. Unter etwas forcierten Bedingungen (Druck, Katalysator) kann Wasserstoff angelagert werden und viele andere Moleküle RX zu $-\text{CHR}-\text{CHX}-$. Ein weiteres charakteristisches Merkmal von Doppelbindungen ist die Reaktion des Olefins mit sich selbst unter Kettenverlängerung, die Polymerisation, die unten erläutert wird.

15.5 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Eine besondere Klasse ungesättigter Kohlenwasserstoffe sind die sog. 'Aromaten'. Der Grundkörper, das Benzol, wurde 1825 von M. Faraday im Steinkohlenteer gefunden und wegen seines charakteristischen Geruchs als aromatisch bezeichnet, was sich später als Bezeichnung für die ganze Stoffgruppe eingebürgert hat. Die Summenformel des Benzols erwies sich als C_6H_6 , also ein C:H Verhältnis von 1:1. Nach dem damaligen Verständnis würde diese Zusammensetzung einem stark ungesättigten Kohlenwasserstoff mit zwei Doppel- und einer Dreifachbindung, etwa $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ entsprechen, doch die chemischen Eigenschaften des Benzols stimmten in keiner Weise mit einer solchen Formulierung überein. Es zeigt keinen ungesättigten Charakter und ist reaktionsträger als selbst ein einfaches Olefin. Obwohl man in der Folge rasch vieles über den chemischen Charakter der 'aromatischen' Kohlenwasserstoffe lernte und diese Art Verbindungen auch in der beginnenden chemischen Industrie um die Mitte des 19. Jhds. eine Rolle spielten, z. B. als synthetische Farbstoffe, war der Widerspruch zwischen Zusammensetzung und chemischer Reaktivität des Benzols für die Chemiker dieser Zeit ein unlösbares Rätsel. 1860 machte August Kékulé einen Vorschlag zur

¹ Der charakteristische Geruch solcher Carbidlampen, auch als Fahrradbeleuchtung verwendet, stammt von kleinen Mengen Phosphorwasserstoff, PH_3 , da das Calciumoxid für die Carbidbildung immer etwas Calciumphosphat enthält, das zu Calciumphosphid, Ca_3P_2 , reagiert. Vermutlich ist dies auch der wirksame Bestandteil wenn Calciumcarbid zur Wühlmausbekämpfung eingesetzt wird.

Struktur des Benzols: Ein 6-Ring mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen, der sich in der Folge als richtig erwies.

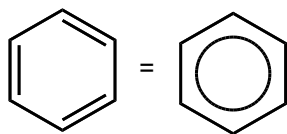


Abb. 15.3 Benzolformel in konventioneller (links) und in Hückelschreibweise (rechts)

Man hatte inzwischen gelernt, dass ein Teil des Wasserstoffs durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzbar, 'substituierbar', ist, ohne dass sich die Eigenschaften grundlegend ändern. Es zeigte sich nun, dass z. B. ein Disubstitutionsprodukt (zwei H durch X ersetzt) mit den zwei Gruppen X benachbart (o-Substitution) nur einmal auftritt, d. h. es macht keinen Unterschied, ob die Gruppen X eine Doppel- oder eine Einfachbindung flankieren. Diese Beobachtung deutet auf einen Ausgleich zwischen den Doppel- und Einfachbindungen, der sich später durch Strukturuntersuchungen (genaue Bestimmung der Molekülgestalt mithilfe der Röntgenbeugung, Kap. 2) als völlig zutreffend erweisen sollte: Alle C-C-Bindungen im Benzol sind gleich lang, 1.40 Å, während in einem ungesättigten Kohlenwasserstoff die Einfachbindung 1.5 Å und die Doppelbindung 1.32 Å lang ist. Dieser Tatsache trägt die Schreibweise der rechten Abb. 15.3 des Aromaten Rechnung. In den 1930er Jahren wurde schließlich von dem theoretischen Chemiker Erich Hückel auch eine befriedigende Erklärung für die besonderen Eigenschaften des Benzols und seiner Derivate gegeben. Der Ausdruck 'aromatisch' bezeichnet heute, über das Benzol und benzolähnliche Verbindungen (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren u. a.) hinaus, allgemein die Reaktionsart eines Kohlenwasserstoffs, bei der Wasserstoff durch formal positive Teilchen ersetzt wird ('elektrophile' Substitution). Bei der Mehrzahl der Reaktionen substituierter Aromaten bleibt das Aromatengerüst unangetastet und es finden nur Veränderungen an den funktionellen Gruppen (s.u.) statt.

Benzol selbst war lange Zeit auch ein viel verwendetes Lösemittel bis man auf seine blutzeretzende Wirkung aufmerksam wurde. Heute wird Benzol in geringem Maße dem Ottokraftstoff als Antiklopffmittel zugesetzt, in Labor und Technik ist es weitgehend durch das ungiftige Toluol (Methylbenzol) mit ähnlichen Lösungseigenschaften ersetzt worden.

Die Aromatenchemie, die Chemie der Grundkörper mit aromatischem Kohlenwasserstoffgerüst, bestückt mit zahlreichen unterschiedlichen funktionellen Gruppen, ist vor allem eine Domäne der chemischen Technik und spielt z. B. bei den synthetischen Farbstoffen aber auch bei gewissen Kunststoffen wie Polystyrol, s. u., und in zahllosen weiteren Produkten eine Rolle. Als Naturstoffe begegnen uns Aromaten in der Benzoesäure, Salicylsäure (s. Carbonsäuren) in einer Reihe von Aromastoffen wie Vanillin, Nelkenöl u.a. und bei den Eiweißen in der Aminosäure Tryptophan. Mengenmäßig bedeutend sind aromatische Verbindungen im Lignin am Aufbau des Holzes beteiligt, wo sie bis zu einem Drittel des Trockengewichts ausmachen. Aus dem Lignin dürften auch die vielen in der Steinkohle vorhandenen aromatischen Verbindungen stammen.

Es mag verwundern, wie diese, dem biochemischen Stoffwechsel eher fremd anmutenden Verbindung doch in diesem gebildet werden. Die Biochemie hat herausgefunden, dass das Sechsringergerüst (der 'Shikimisäure') zunächst durch innere Kondensation eines bestimmten Zuckerverwandten Stoffes entsteht, aus welchem dann durch mehrmalige innere Wasserabspaltung der aromatische Sechsring gebildet wird. Diese Biosynthese ist ebenfalls ein Hinweis darauf, dass dem Aromatenring eine besondere chemische Stabilität zukommt.

Wir halten fest: Das Vermögen, feste Bindungen mit sich selbst einzugehen und dadurch Ketten- (oder auch Ring-) Moleküle zu bilden, ist beim Kohlenstoff stärker ausgeprägt als bei irgendeinem anderen Element. Es ist bestimmend für die gesamte Kohlenstoffchemie mit Ausnahme der einfachen Oxide, Salze und deren Derivate. Letztere stellt man deshalb in die Anorganische Chemie, die Ketten- und Ringverbindungen, die zunächst ihren Ursprung in lebenden Organismen haben, bilden die Organische Chemie. Zwar lassen sich alle diese Verbindungen auch im chemischen Labor herstellen und wären von daher genauso anorganisch, doch sind die dabei verwendeten Methoden zum großen Teil andere als die in der Anorganischen Chemie angewandten und deshalb hat man die historisch bedingte Zweiteilung beibehalten.

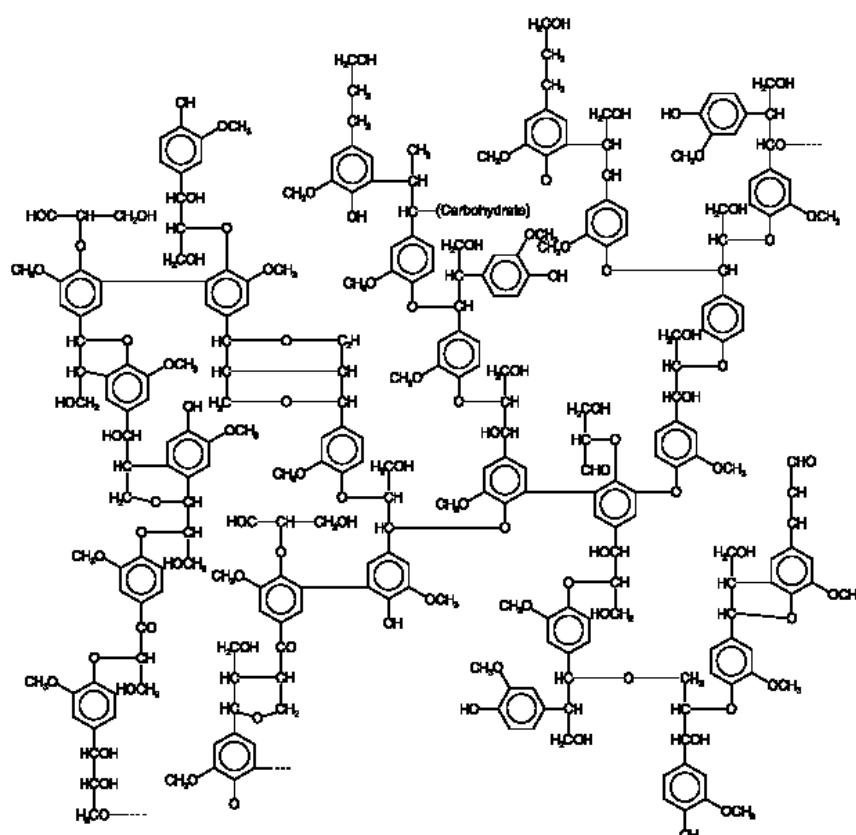


Abb. 15.3 Ausschnitt aus der Ligninstruktur

15.5.1 Synthetische Farbstoffe

Die erste Domäne, in der die junge industrielle Chemie ab der Mitte des 19. Jahrhunderts Aufsehen erregen konnte, war die Herstellung künstlicher Farbstoffe. Dies sind Verbindungen, die nicht nur stark farbig sind, sondern mit denen Stoffe aus Wolle, Baumwolle und Seide gefärbt werden konnten. Chemisch müssen hier zwei Bedingungen erfüllt sein, die Farbigkeit und die Färbefähigkeit. Die erstere beruht ganz allgemein darauf, dass zwei funktionelle Gruppen über ein System konjugierter Doppelbindungen miteinander in Wechselwirkung stehen.

Das Kohlenstoffgerüst kann man vergleichen mit einer Mauer oder Wand eines Bauwerks. Einerseits ist durch die Mauern schon Größe, Gestalt und Gliederung des Bauwerks gegeben (in der Chemie Struktur), andererseits ist sie dann Träger der eigentlichen Wohnelemente, Installation, Fenster, Möbel, Bilder u.s.w., die das Leben zwischen den Mauern prägen. So sind die Kohlenstoffgerüste Träger von chemischen Gruppierungen, als 'funktionelle Gruppen' bezeichnet, welche die eigentlichen Reaktionszentren darstellen und auch weitgehend die Eigenschaften bestimmen. Einige dieser funktionellen Gruppen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

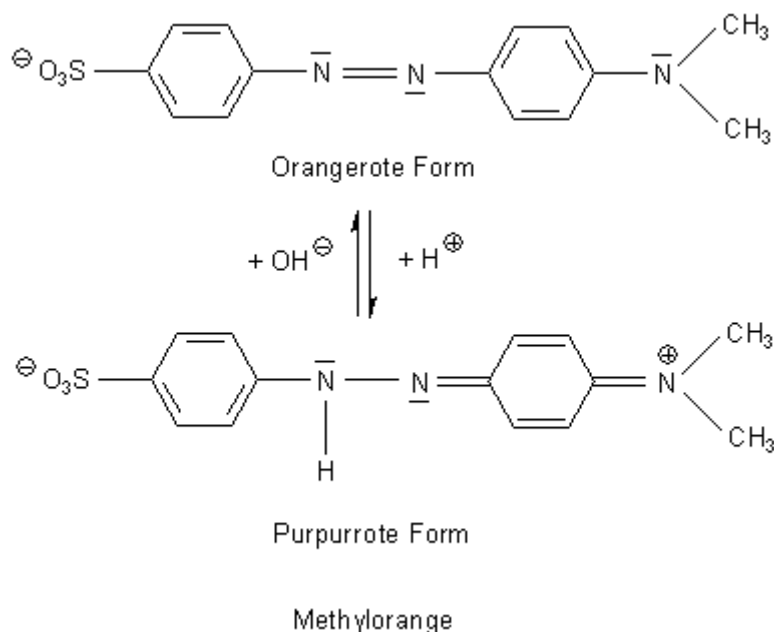


Abb. 15.4

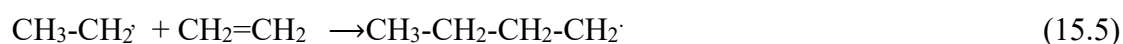
Als Beispiel für einen aromatischen Farbstoff ist der Säure-Base-Indikator Methylorange dargestellt, wo in der in saurer Lösung existierenden rot Form die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe (elektronenschiebend) mit der protonierten Diazogruppe $-\text{NH}^+=\text{NH}-$ über den aromatischen Ring in Wechselwirkung tritt.

15.6 Polymere und Polymerisation

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, d. h. solche mit $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen, können sich wieder zu längeren, gesättigten Ketten zusammenlagern, sie können *polymerisieren*. Am Beispiel des einfachsten ungesättigten Vertreters, Ethylen, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, lässt sich eine solche *Polymerisation* darstellen als:



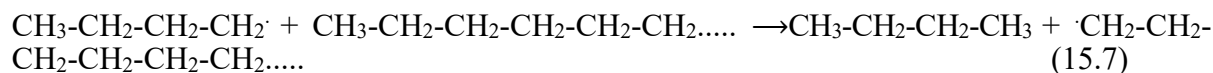
Man kennt heute den Ablauf einer solchen Polymerisation in allen Details und kann sie entsprechend steuern. Die Reaktion beginnt mit einem Molekül, das über eine gebrochene Bindung verfügt, einem *Radikal*, z. B. $\text{CH}_3-\text{CH}_2\cdot$, wobei der Punkt für einen halben Bindungsstrich steht. Reagiert das Radikal mit einem Molekül Ethylen, entsteht wiederum ein Radikal



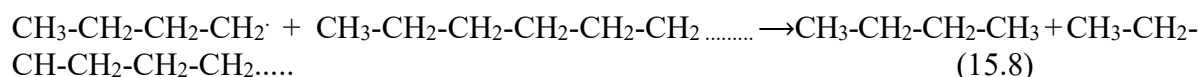
u.s.w. Die Kette wächst so lange durch Anbau weiterer Monomere bis entweder zwei Radikale miteinander unter Bildung einer neuen Bindung



reagieren ('Rekombination'), oder durch Übertragung eines Atoms, hier Wasserstoff, ein neues Radikal gebildet wird ('Übertragung')



Findet die Übertragung vom Inneren der Kette statt, was stark bevorzugt ist,



so wächst die Kette an dieser Stelle weiter, d. h. es hat eine Verzweigung stattgefunden. Bei der Hochdruckpolymerisation geschieht die Radikalbildung durch Radikalstarter. Das sind Moleküle, die bei der herrschenden Temperatur in Bruchstücke, eben Radikale, zerfallen:



Die im Schema 15.4 rechts stehende gesättigte Kohlenwasserstoffkette $-(\text{CH}_2)_{2n}-$ stellt ein Molekül des verbreiteten Kunststoffes Polyethylen, PE, dar, aus dem Folien, Flaschen, Verpackungen u.a. hergestellt werden. Das Molekulargewicht der einzelnen Polyethylenkette beträgt je nach Herstellungsverfahren einige 1000 D.

Wie man aus dem Reaktionsschema ablesen kann, werden bei der Polymerisation Doppelbindungen geöffnet und Einfachbindungen zwischen den Ethylenmolekülen neu gebildet. Zum Aufbrechen der Doppelbindung ist viel Energie notwendig. Verfahrenstechnisch heißt das, es muss hohe Temperatur angewandt werden. Da das Polyethylen eine viel höhere Dichte hat als das gasförmige Monomer Ethylen hilft bei der Reaktion auch ein hoher Druck. So arbeitet das klassische Hochdruckverfahren zur Ethylenpolymerisation bei 100 -150°C und 1500 – 3000 bar Druck. Unter diesen Bedingungen entstehen allerdings nicht nur lineare, sondern durch Umlagerungsreaktionen (s.o.) auch vielfach verzweigte Ketten.

Seit den 1960er Jahren kann man Ethylen auch nach dem Ziegler-Natta-Verfahren² unter Verwendung von Katalysatoren bei wesentlich milderen Bedingungen polymerisieren. Es genügen Temperaturen von 20 – 150°C bei Drücken von 1-50 bar. Eine neuere Entwicklung verwendet sog. 'Metallocene', Metall-Kohlenwasserstoffverbindungen des Titans, als Katalysatoren, die ebenfalls bei Raumtemperatur arbeiten. Die eigentlichen, als Katalysatoren wirksamen Verbindungen werden hierbei im Reaktionsgemisch gebildet und verbleiben nach Ende in der Reaktionsmasse. Damit diese nicht zu viel vom Katalysator enthält, ist es wichtig, dass jedes Katalysatormolekül viele tausende Ethylenmoleküle zur Polymerisation führt.

Bei diesen Verfahren gibt es keine Kettenverzweigung, sondern es wird lineares PE gebildet. Die Eigenschaften von verzweigtem und unverzweigtem, linearen PE sind verschieden. Die Verzweigung der Ketten bedingt eine Vielzahl unterschiedlicher Moleküle im Gemisch, die sich nicht in geometrisch geordneter Weise zusammenlagern können. Das Hochdruck-PE ist deshalb ein gummiartig weiches Material, Weichpolyethylen. Demgegenüber können sich die Ketten von Niederdruck-PE Domänenweise geordnet aneinander lagern, wodurch partiell

² 2 Karl Ziegler, MPI Mühlheim/Ruhr und Giulio Natta, ICI, Mailand

kristalline Bereiche in der Masse entstehen, was zu einem harten Material führt, Hartpolyethylen.

Nach dem Muster der Ethylenpolymerisation polymerisieren eine Anzahl von Derivaten des Ethylens. Propylen, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ zu Polypropylen unter denselben Bedingungen. Phenylethylen (Vinylbenzol, Styrol) $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2$, polymerisiert in Gegenwart eines Radikalstarters leicht zu Polystyrol, einem verbreiteten Kunstharz.

Den Rest $-\text{CH}=\text{CH}_2$ bezeichnet man als Vinylrest. Es zeigt sich, dass der mit anderen Elementgruppen (Heteroatomen = Nicht-Kohlenstoff-Atomen) substituierte Vinylrest viel leichter polymerisiert als die Kohlenwasserstoffe. Aus Vinylchlorid, $\text{ClCH}=\text{CH}_2$, gewinnt man Polyvinylchlorid, PVC, was seine Hauptanwendung als gut isolierende Hülle elektrischer Kabel hat aber auch im Bausektor verwendet wird zu Tür- und Fensterrahmen. Früher wurde es viel für Lebensmittelverpackungen verwendet, was heute nicht mehr zulässig ist. Die Cyanoverbindung Acrylnitril, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$, ergibt das Polyacrylnitril, PAN, und der Acrylsäuremethylester $\text{CH}_3\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ bildet Polyacrylat, bekannt als Plexiglas. Aus zwei verschiedenen ungesättigten Monomeren können Mischpolymere, in der Kunststoffchemie als Copolymere bezeichnet, entstehen. So ist z. B. das Copolymer aus Acrylnitril und Methylacrylsäuremethylester, $\text{CH}_3\text{OOCCH}=\text{CHCH}_3$ die Gewebefaser Dralon.