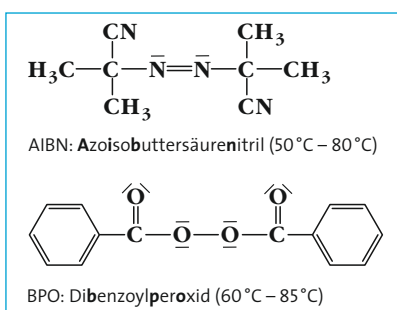




B1 Tunneleingang aus Plexiglas®. Bei Plexiglas® handelt es sich um Polymethylmethacrylat PMMA, das industriell durch Polymerisation von Methylmethacrylat MMA hergestellt wird.



B2 Formeln der Starter zu V1. **A:** Informieren Sie sich im Internet über die homolytische Radikalbildung bei den beiden Startern AIBN und BPO.



B3 Erzeugung von Polymerplatten durch Kammergießen (LV2 bis LV4)

Vom Monomer zum Polymer

Versuche

Vorsicht! Alle Polymerisationen werden im Abzug durchgeführt. Die Starter werden von der Lehrperson verteilt. Als Monomer kann statt Methylmethacrylat MMA (B4) auch Styrol (Ethenylbenzol) eingesetzt werden.

V1 Geben Sie in vier Rggl. 5 mL Methylmethacrylat* MMA¹. Lassen Sie von der Lehrperson in Rggl. 1 50 mg und in Rggl. 2 100 mg des thermischen Radikalkettenstarters AIBN* (B2) hinzugeben. Lassen Sie in Rggl. 3 50 mg und in Rggl. 4 100 mg des Starters BPO* (B2) hinzugeben. Schütteln Sie die Rggl., bis sich die Starter gelöst haben. Hängen Sie die Rggl. dann in ein Wasserbad, das die Temperatur von 60°C, 70°C oder 80°C hat. Notieren Sie die folgenden Parameter Ihrer Proben: Name des Starters, Menge des Starters und Temperatur des Wasserbades.

Prüfen Sie durch Schütteln in 5-min-Abständen die Zähigkeit der Inhalte in den Rggl. Lassen Sie Ihre Rggl. bis zur nächsten Chemiestunde im Abzug stehen und prüfen Sie die Inhalte dann erneut. Wenn sie ganz fest sind (Prüfung mit einem Glasstab), zerschlagen Sie die Gläser. Ordnen Sie die Polymerproben nach steigender Qualität. (Gute Qualität bedeutet, dass die erhaltene Probe fest, klar und transparent ist und möglichst keine eingeschlossenen Gasbläschen enthält.)

LV2 Man löst in einem 100-mL-Becherglas 10 mg AIBN* in 30 mL MMA* und erhitzt 20 min lang auf dem Wasserbad bei 92–95°C. Die Zeit wird zur Vorbereitung von V3 genutzt. Das erhaltene Prepolymer bildet eine zähflüssige Masse. Das Prepolymer kühlt im Eisbad ab. Man löst dann unter Rühren weitere 10 mg AIBN darin auf und verwendet es sofort in V3 weiter.

V3 Fertigen Sie eine Flachkammer wie in B3 aus zwei Glasplatten, einem Stück PVC-Schlauch und mehreren Klammern (z. B. Foldbackklammern). Füllen Sie das mit Starter versetzte Prepolymer aus LV2 in die U-förmige Öffnung ein. Erwärmen Sie die gefüllte Flachkammer über Nacht im Trockenschrank bei 55°C (oder 1 Stunde lang bei 70°C im Wasserbad). Nehmen Sie die Klammern ab, kühlen Sie unter laufendem Wasser und lösen Sie die fertige Plexiglasscheibe zwischen den Glasscheiben heraus.

LV4 Man wiederholt LV2 und V3, indem man als Fluoreszenzfarbstoff zu Beginn noch 10 mg Rubren (Tetraphenylnaphthacen) hinzufügt. (*Hinweis:* Es können auch andere Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt werden, beispielsweise aus gebräuchlichen Textmarkern. Voraussetzung ist, dass sie sich in MMA* lösen und bei der Reaktion nicht zerstört werden.)

Hinweis: Weitere Versuche zur Polymerisation sind unter *Chemie 2000+ Online* zu finden.

Auswertung

- Tabellieren Sie die Versuchsbedingungen und die Beobachtungen bei den verschiedenen Proben aus V1.
- Erläutern Sie, wie man eine möglichst klare, bläschenfreie Polymerprobe erhält.
- Nennen Sie Vor- und Nachteile, die das Verfahren in V3 und LV4 gegenüber dem in V1 hat.

¹ Käufliches Methylmethacrylat MMA enthält ca. 100 ppm Hydrochinon als Stabilisator. Dieser muss für die Versuche nicht entfernt werden. Er wird durch einen Überschuss an Radikalen aus dem Starter vernichtet.



Radikalische Polymerisation

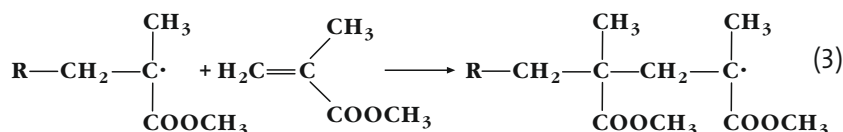
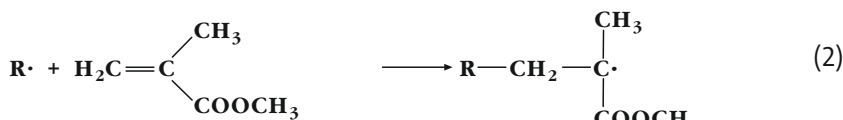
Aus flüssigem Methylmethacrylat MMA bzw. Styrol (Ethenylbenzol) können unter Zugabe eines **Starters (Initiators)** die organischen Werkstoffe Polymethylmethacrylat PMMA (B1) bzw. Polystyrol PS hergestellt werden (V1 bis V3). Dabei laufen **Polymerisationen** ab, d.h. die Verknüpfungen vieler identischer Monomer-Einheiten zu Polymer-Molekülen.

Die Polymerisation von Methylmethacrylat MMA verläuft nach folgenden charakteristischen Reaktionsschritten:

1. In der **Startreaktion** werden aus den Starter-Molekülen **Radikale R•**, Teilchen mit einem ungepaarten Elektron, gebildet (B5). Vereinfacht kann die Startreaktion folgendermaßen dargestellt werden:

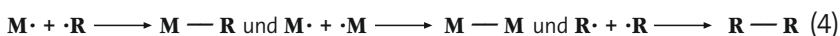


2. In den **Kettenreaktionen** reagiert jeweils ein Radikal mit einem Monomer-Molekül unter Bildung eines neuen Radikals:



Die Reaktion (3) wiederholt sich mit jeweils einem weiteren Monomer-Molekül. So wachsen bei fortschreitender Polymerisation langkettige Makroradikale **M•** heran, in die immer mehr Monomer-Moleküle eingebaut sind. Das Reaktionsgemisch wird dabei immer zähflüssiger und härtet schließlich aus.

3. Bei den **Abbruchreaktionen** reagieren zwei Radikale zu einem Molekül. Dadurch wird die Kettenreaktion gestoppt:



Diese Art von Polymerisationen verläuft nach dem sogenannten **Radikalketten-Mechanismus**, weil Radikale als reaktive Zwischenstufen auftreten und weil die einzelnen Reaktionen wie die Glieder einer Kette ineinandergreifen. Industriell werden Scheiben aus Plexiglas® ähnlich wie in V3 in dem sogenannten **Kammergießverfahren** hergestellt. Dabei kann die Reaktionswärme aus der exothermen Polymerisation besser abgeführt und die Bildung von Gasbläschen durch verdampfendes Monomer vermieden werden.

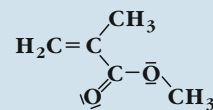
Aufgaben

A1 Erläutern Sie, warum die Bezeichnung Katalysator für den Starter (Initiator) bei einer Polymerisation nicht zutrifft.

A2 Die Makromoleküle in einer Probe aus Polymethylmethacrylat PMMA haben nicht alle die gleiche Molekülmasse. Erläutern Sie, welche der Reaktionsschritte (1) bis (4) dafür verantwortlich sind.



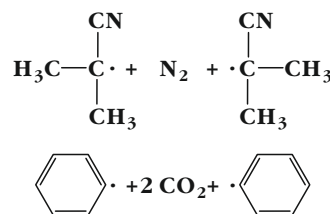
Methylmethacrylat $C_5H_8O_2$



Eigenschaften: farblose Flüssigkeit, charakteristischer Geruch, schlecht wasserlöslich, $\rho = 0,94 \text{ g/cm}^3$, $\vartheta_m = -48 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_b = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

B4 Steckbrief Methylmethacrylat MMA.

A: Erstellen Sie mithilfe des Internets einen analogen Steckbrief für Styrol (Ethenylbenzol).



B5 Radikale und Moleküle. **A:** Erklären Sie, welche Bindungen in den Molekülen aus B2 gespalten werden müssen, damit diese Teilchen entstehen.

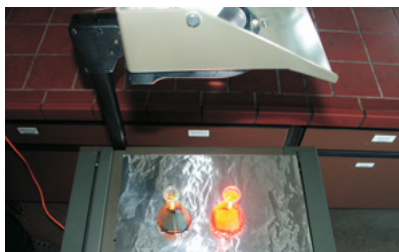


B6 Designer-Gegenstände aus Plexiglas®.

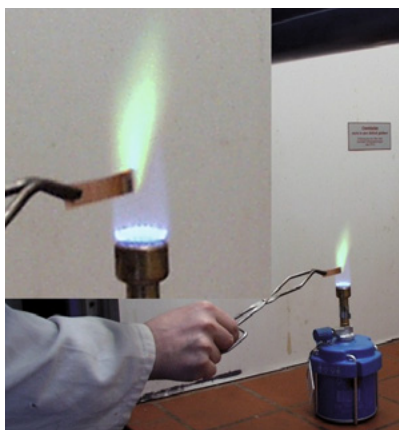
A: Erklären Sie, warum es schwierig ist, dicke Platten und Blöcke aus Plexiglas® blasenfrei herzustellen.

Fachbegriffe

Starter (Initiator), Polymerisation, Startreaktion, Radikal, Kettenreaktion, Abbruchreaktion, Radikalketten-Mechanismus, Kammergießverfahren



B1 Bromierung von Heptan bei Blaulicht und bei Rotlicht (V1)



B2 Fällt die BEILSTEIN-Probe (Grünfärbung der Flamme) positiv aus, sind in den Molekülen der untersuchten Substanz Halogen-Atome gebunden.

Lichtfarbe	Wellenlängenbereich in nm $\Delta\lambda$	Energiebereich in kJ/mol
Violett	440 bis 400	271 bis 298
Blau	480 bis 440	248 bis 271
Grünblau	490 bis 480	243 bis 248
Blaugrün	500 bis 490	238 bis 243
Grün	560 bis 500	213 bis 238
Gelb	595 bis 580	200 bis 206
Rot	700 bis 605	170 bis 197

B3 Zusammenhang Lichtfarbe – Wellenlänge – Energie. **A:** Berechnen Sie mithilfe von B4 und B6 die maximale Wellenlänge eines Lichtquants, der ein Brom-Molekül in zwei Brom-Atome (Brom-Radikale) spalten kann.

Andere Radikale, andere Produkte

Versuche

Vorsicht! Brom wird unter dem Abzug von der Lehrperson zugegeben!

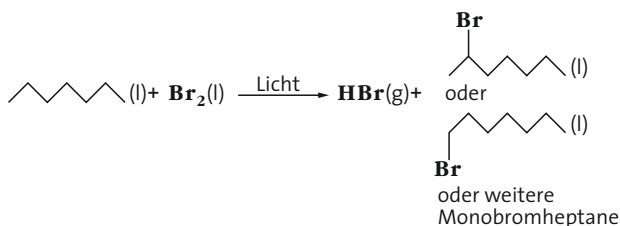
Die BEILSTEIN-Probe wird nur im Abzug durchgeführt!

V1 Geben Sie in einen trockenen 100-mL-Erlenmeyerkolben ca. 30 mL n-Heptan* und lassen Sie 5 bis 6 Tropfen elementares Brom* hinzufügen. Schütteln Sie durch und gießen Sie die Hälfte der Lösung in einen zweiten trockenen Erlenmeyerkolben ab. Decken Sie beide Kolben mit einem Uhrglas ab und belichten Sie die Proben gleichzeitig auf dem Overhead-Projektor durch eine blaue bzw. eine rote Glasscheibe (B1). Beobachten Sie den zeitlichen Unterschied bei der Entfärbung. Testen Sie die Gasphase in den beiden Kolben mit feuchtem Indikatorpapier und mit einem Tropfen konzentrierter Ammoniak*-Lösung, die an einem Glasstab hängt. Geben Sie in die Erlenmeyerkolben mit den Reaktionsprodukten je 30 mL Wasser und trennen Sie jeweils die beiden Phasen im Scheidetrichter. Lassen Sie mit den organischen Phasen im Abzug die BEILSTEIN-Probe von der Lehrperson (LV2) durchführen.

LV2 BEILSTEIN-Probe (**Abzug!**): Ein Streifen Kupferblech wird ausgeglüht, bis keine Flammenfärbung mehr zu sehen ist. Einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit werden auf den abgekühlten Kupferstreifen gegeben. Dieser wird wiederum in die Flamme gehalten (B2). Die BEILSTEIN-Probe wird a) mit der organischen Phase aus V1 und b) mit Heptan* durchgeführt.

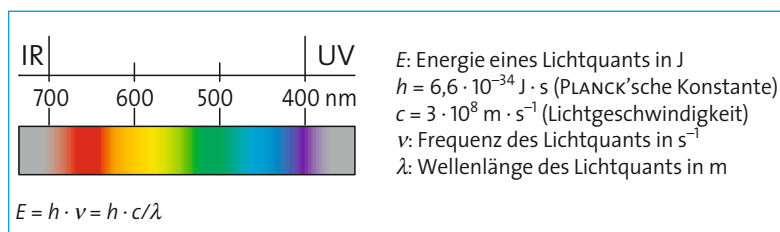
Auswertung

- Fassen Sie alle Versuchsergebnisse tabellarisch zusammen.
- Die Reaktion von Heptan mit Brom verläuft nach folgendem Schema:



Erläutern Sie, inwiefern die Nachweisversuche in V1 und in LV2 die Bildung der hier angegebenen Produkte bestätigen. Geben Sie die Gerüstformel (das Molekülsymbol) eines weiteren möglichen Produkts an.

c) Die molare Bindungsenergie von Brom, d.h. die zur Trennung der Moleküle in Atome erforderliche Energie, beträgt 193 kJ/mol. Erklären Sie die unterschiedlichen Reaktionszeiten bei den Reaktionen mit blauem und mit rotem Licht in V1.



B4 Die Energie E eines Lichtquants (eines Photons) ist proportional zu seiner Frequenz ν und antiproportional zu seiner Wellenlänge λ .



Radikalische Substitution

Der **Radikalketten-Mechanismus**, nach dem einige Polymerisationen verlaufen (vgl. S. 131), ist auch für andere Reaktionen z. B. in Industrieanlagen und Umweltbereichen kennzeichnend. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Reaktionen von Alkanen aus dem Erdöl mit Halogenen. Durch sie können **Halogenalkane** hergestellt werden, die viel reaktionsfreudiger sind als die Alkane und die für die Synthese weiterer Produkte benötigt werden. Heptan reagiert mit Brom bei Licht zu Bromwasserstoff **HBr** und einem Gemisch aus mehreren Monobromheptan-Isomeren **C₇H₁₅Br** (V1, Auswertung b). Diese Reaktion ist eine **Substitutionsreaktion**, weil in den Alkan-Molekülen Wasserstoff-Atome durch andere Atome ersetzt werden. Da es Halogen-Atome sind und die Reaktion durch Licht ausgelöst wird, bezeichnet man diesen Reaktionstyp auch als **photochemische Halogenierung**.

Diese Radikalkettenreaktionen laufen in Start-, Ketten- und Abbruchreaktionen ab (B5). Anders als bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat MMA oder Styrol (vgl. S. 131) muss bei der Bromierung von Heptan kein Starter eingesetzt werden. Die für den Start der Kettenreaktion notwendigen Radikale werden aus Brom-Molekülen gebildet. Wenn ein **Photon¹ (Lichtquant)** geeigneter Energie auf ein Brom-Molekül trifft, wird dieses **homolytisch²** in zwei Brom-Atome (Brom-Radikale) getrennt. Diese starten die Kettenreaktionen aus B5, die sich häufig wiederholen, bis es schließlich zu einer Abbruchreaktion kommt.

Die Bromierung von Heptan verläuft bei blauem Licht schneller als bei rotem (V1). Alle Photonen des blauen Lichts sind so energiereich, dass sie Brom-Moleküle in Radikale trennen und damit die Kettenreaktion starten können. Das ist bei rotem Licht nicht der Fall (B6, B3).

Halogenalkane finden in der Technik verschiedene Verwendungen. Die wichtigsten unter ihnen, die Chloralkane, können durch radikalische Substitutionsreaktionen aus Alkanen und Chlor durch Lichtbestrahlung hergestellt werden. Für den Start dieser Chlorierungen eignet sich violettes oder ultraviolette Licht.

Aufgaben

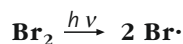
A1 Wenn bei der Halogenierung eines Alkans das Halogen im Überschuss eingesetzt wird, können in den Alkan-Molekülen zwei und mehr Wasserstoff-Atome durch Halogen-Atome ersetzt werden. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Herstellung von Dichlormethan **CH₂Cl₂** und Trichlormethan (Chloroform) **CHCl₃**.

A2 Berechnen Sie mithilfe von B3 und B4 die Wellenlänge eines Lichtquants aus rotem Licht mit $E = 180 \text{ kJ/mol}$.

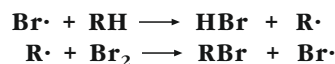
A3 Recherchieren Sie im Internet zehn technisch wichtige Halogenalkane und tabellieren Sie die Namen, Formeln und Anwendungen dieser Verbindungen (vgl. auch *Chemie 2000+ Online*).

A4 Informieren Sie sich über die Umweltverträglichkeit und die Abbaumöglichkeiten organischer Halogenverbindungen. Beurteilen Sie Vor- und Nachteile der technischen Nutzung von Halogenverbindungen.

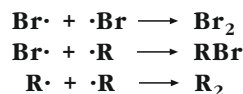
Startreaktion



Kettenreaktionen



Abbruchreaktionen



B5 Radikalketten-Mechanismus bei der Bromierung eines Alkans. **A:** Nennen Sie je zwei Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum Radikalketten-Mechanismus bei der Polymerisation (vgl. S. 131).

Halogen	Bindungsenergie in kJ/mol	Wellenlänge in nm
$\text{F}-\text{F}$	155	769 (!)
$\text{Cl}-\text{Cl}$	243	490
$\text{Br}-\text{Br}$	193	618
$\text{I}-\text{I}$	151	789

B6 Zusammenhang Bindungsenergie – Wellenlänge bei Halogenen. **A:** Begründen Sie, warum rotes Licht (B3) nur zum Teil aus Photonen besteht, die Brom-Moleküle in Brom-Radikale spalten können.

Fachbegriffe

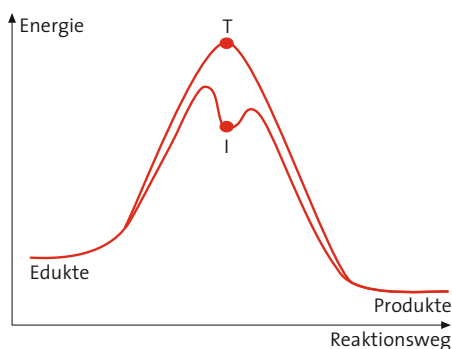
Radikalketten-Mechanismus, Halogenalkane, Substitutionsreaktion, photochemische Halogenierung, Photon (Lichtquant), homolytisch

¹ von *photo...* (griech.) = Licht; kleinstes „Lichtteilchen“ oder „Energiepäckchen“ mit der Energie $E = h \cdot \nu$ (vgl. auch B4).

² von *homos* (griech.) = gleich und von *lyein* (griech.) = lösen, trennen. Bei der Homolyse einer Elektronenpaarbindung behält jedes der beiden Bruchstücke ein Elektron aus der Bindung.



Der Reaktionsmechanismus – ein Modell für den Reaktionsverlauf



B1 *Tradukt T (Übergangszustand) und Interdukt I (reaktive Zwischenstufe) einer Reaktion*

INFO

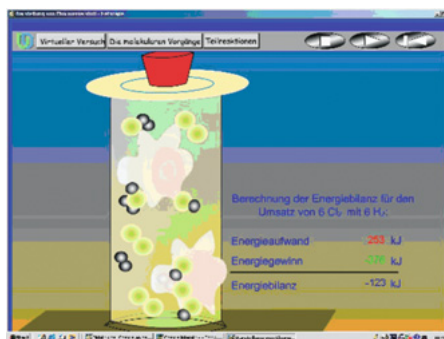
In der Reaktionsgleichung werden i. d. R. nur die Edukte und die Produkte einer Reaktion angegeben. Über den Weg, den die Edukte zu den Produkten nehmen, gibt eine Reaktionsgleichung keine Auskunft.

Dieser Weg kann grundsätzlich einen der beiden Verläufe aus B1 aufweisen. In dem einen Fall muss im Reaktionsverlauf nur ein „Energieberg“ überwunden werden. Die Spitze dieses „Berges“ entspricht dem **Tradukt** oder **Übergangszustand** des reagierenden Systems. Im anderen Fall durchläuft die Reaktion ein energetisches „Zwischental“. Dieses entspricht einem **Interdukt** oder einer **reaktiven Zwischenstufe**, z. B. einem Radikal.

Der **Reaktionsmechanismus** ist ein Modell für den Verlauf der Reaktion zwischen Edukten und Produkten. Der Reaktionsmechanismus macht zum einen Aussagen zum energetischen Verlauf nach einer der beiden Kurven aus B1. Er beinhaltet aber auch Vorschläge für die molekulare Struktur (die Formeln) des Übergangszustands bzw. der reaktiven Zwischenstufen.

Auswertung

- Geben Sie die Formeln von zwei Interdukten an, die bei der Polymerisation von Methylmethacrylat (vgl. S. 130, 131) auftreten und benennen Sie sie.
- Ein Gemisch aus Methylmethacrylat MMA und einem Starter, der beim Erhitzen in Radikale zerfällt, wird erhitzt. Treffen Sie Aussagen über die zu erwartenden Produkte und begründen Sie Ihre Vorschläge.

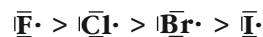


B2 *Flash-Animation zum Radikalketten-Mechanismus in Chemie 2000+ Online*

Aufgaben

A1 Erkunden Sie das Video und die Flash-Animation zur Chlorknallgasreaktion in *Chemie 2000+ Online* (B2). a) Geben Sie die Reaktionsgleichung der hier ablaufenden Reaktion an. b) Erläutern Sie mithilfe der Animation den Radikalketten-Mechanismus dieser Reaktion.

A2 Die Reaktivität der Halogen-Atome nimmt vom Fluor-Atom zum Iod-Atom ab:



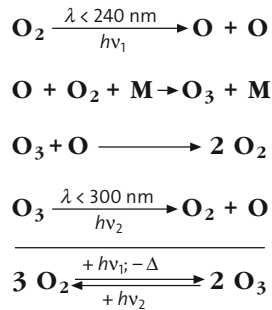
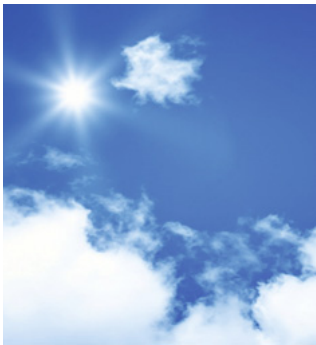
Die **Quantenausbeute** einer photochemischen Reaktion gibt die Zahl der umgesetzten Moleküle pro Zahl der absorbierten Lichtquanten (Photonen) an. Die Quantenausbeute bei Chlorierungen kann bis zu 100 000 betragen. Schätzen Sie im Vergleich dazu die Quantenausbeute bei Bromierungen und begründen Sie Ihre Schätzung.

A3 Für Reaktionen von Chlor- bzw. Brom-Atomen mit Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen verschiedener Art gelten folgende *relative Reaktivitäten*:

	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$
$\text{Cl}\cdot$	1	2	3
$\text{Br}\cdot$	1	250	6 300

Geben Sie näherungsweise das Verhältnis an, in dem sich 1-Brom-2-methylpropan und 2-Brom-2-methylpropan bei der photochemischen Bromierung von 2-Methylpropan (Isobutan) bilden. Berücksichtigen Sie dabei die Angaben über die relativen Reaktivitäten und die Anzahl der jeweiligen Art von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen im Isobutan-Molekül.

Radikalkettenreaktionen in Umwelt und Technik



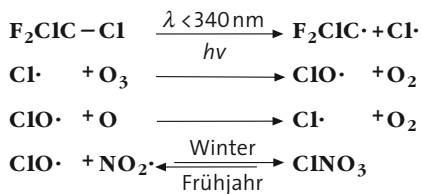
B1 Natürlicher Solarreaktor Stratosphäre und CHAPMAN-Zyklus des Ozon-Gleichgewichts (vgl. Chemie 2000+ Online)



B2 Die Fassade der Münchner Sportarena ist aus ETFE, einem innovativen Kunststoff.

Radikalkettenreaktionen in der Stratosphäre

Das Ozon-Gleichgewicht in der Stratosphäre (B1) ist für das Leben auf unserem Planeten unentbehrlich, weil dabei der größte Teil der schädlichen UV-Strahlung der Sonne absorbiert und in Wärme umgewandelt wird. Die Ursachen des seit dem Jahr 1984 beobachteten **Ozonlochs** waren ein Jahrzehnt lang stark umstritten. Im Jahr 1995 erhielten P. J. CRUTZEN, M. J. MOLINA und F. S. ROWLAND dann den Chemie-Nobelpreis für eine auch heute noch allgemein anerkannte Erklärung zum Abbau des Ozons. Der von ihnen vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist eine Radikalkettenreaktion und wird als **Chlor-Katalyse-Zyklus** bezeichnet:



Aufgaben

A1 Begründen Sie, warum der erste Reaktionsschritt des Chlor-Katalyse-Zyklus nur in der Troposphäre, nicht aber in Bodennähe ablaufen kann.

A2 Erklären Sie, warum das Ozonloch jeweils im polaren Frühling über dem Südpol und Teilen der nördlichen Hemisphäre auftritt.

A3 Die FCKW wurden zunächst in Europa, dann weltweit verboten. Dennoch dauert es viele Jahrzehnte, bis die stratosphärische Ozonschicht „geheilt“ ist und das Ozonloch nicht mehr auftritt. Erläutern Sie mithilfe des Chlor-Katalyse-Zyklus, woran das liegt.

Durchscheinend, flammbeständig, reißfest ...

... nicht brennbar, durchscheinend (transluzent) und selbstreinigend durch Regen – das sind Eigenschaften eines innovativen Kunststoffs, der beispielsweise für Dachkonstruktionen und Fassaden von Stadien, Zelten und Freilichtbühnen verwendet wird (B2). Sein Handelsname ETFE (für Ethentetrafluorethen) leitet sich von den beiden Monomeren Ethen und Tetrafluorethen ab, aus denen er durch Copolymerisation hergestellt werden kann. Dabei wird ein Gemisch aus Ethen und Tetrafluorethen mit einem Radikalbildner als Starter polymerisiert (vgl. S. 128; 130). Alternativ dazu kann man industriell von Polyethen ausgehen und dieses durch radikalische Substitution teilfluorieren.

Mit ETFE ist ein neuer Kunststoff nach Maß kreiert worden. Dieses Beispiel zeigt, dass die theoretischen Kenntnisse über den Radikalketten-Mechanismus in der Praxis genutzt und gewinnbringend angewendet werden können. Das gilt sowohl für die radikalische Polymerisation als auch für die radikalische Substitution.

Aufgaben

A4 Geben Sie die Valenzstrichformel eines Strukturausschnitts aus einem ETFE-Molekül an. Erläutern und begründen Sie, warum es mehrere Möglichkeiten gibt.

A5 Erläutern Sie anhand der Ihnen aus dem Alltag bekannten Anwendungen und Eigenschaften von Polyethen PE und Polytetrafluorethen Teflon, welchem der Monomere der Kunststoff ETFE die Eigenschaft *nicht brennbar* verdankt.