

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Protokoll zum Vortrag: Radikale

120

1. Was sind Radikale?

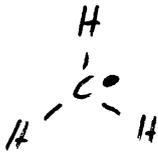
Radikale sind Moleküle oder Atome mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen.

z. B.:

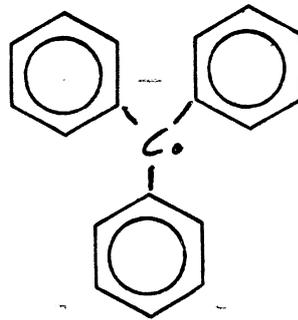
Wasserstoffatom H \cdot

Sauerstoffmolekül: $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$

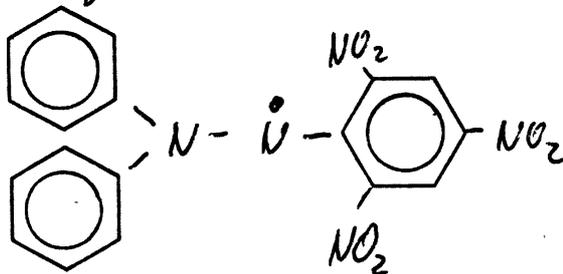
Methylradikal:



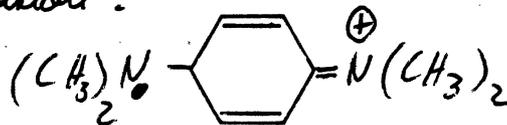
Triphenylmethylradikal:



Diphenylpicrylhydrazyl:



Wassersche Kation:



Herstellung von Radikalen: Homolytische Spaltung einer Bindung

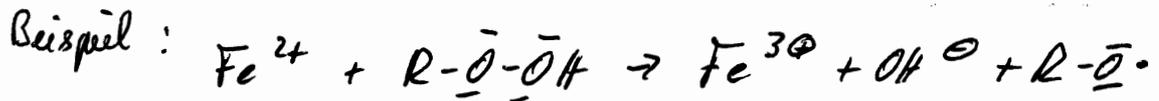
a) durch Wärmeenergie (Thermolyse) Bsp.: Benzoylperoxid



b) durch Strahlungsenergie (Photolyse, Radiolyse)



3.) durch Redoxprozesse (chemische Energie)

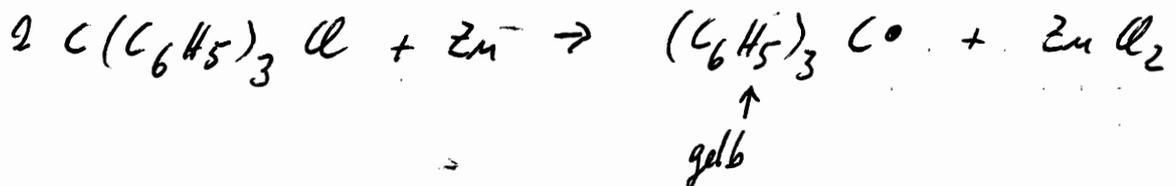


und Elektrolyse

4.) durch mechanische Energie:

z. B. beim Triphenylphenoxid

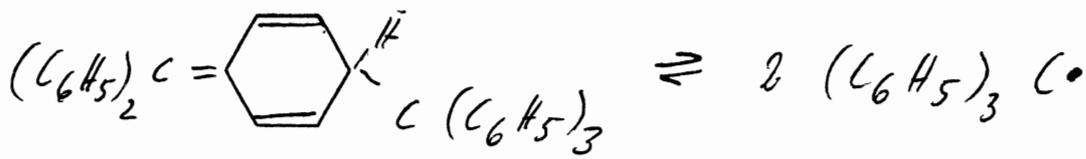
Versuch von Gomberg aus dem Jahre 1900:
 2 g reines Triphenylchloromethan werden in einer
 Glasstopselflasche von 25 ml Inhalt in 20 ml
 Toluol gelöst. Dann gibt man 5 g Zinkstaub zu und
 schüttelt 5 min lang kräftig durch. Es entsteht eine
 gold- bis orangegelbe Radikallösung.



Von der klaren Lösung gießt man 2 ml in ein Reagenzglas, verdünnt mit 2 ml Toluol und schüttelt um. Die Lösung entfärbt sich, kurz danach kommt die gelbe Färbung zurück. Dieser Versuch lässt sich mehrmals wiederholen.

Das Triphenylmethylradikal liegt in der Lösung im Dissoziationsgleichgewicht mit 1-Diphenylmethyl-4-triphenylmethylcyclohexadien-(2.5) vor. Beim Schütteln reagiert das Radikal mit Sauerstoff, die gelbe Farbe verschwindet, aus dem Dimeren

entstehen neue Radikale, die gelbe Farbe kommt zurück:

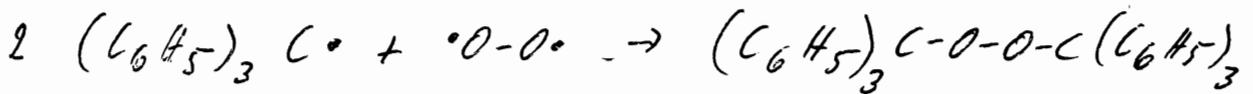


in 0,1 molarem

hexachlorisches Lsg:

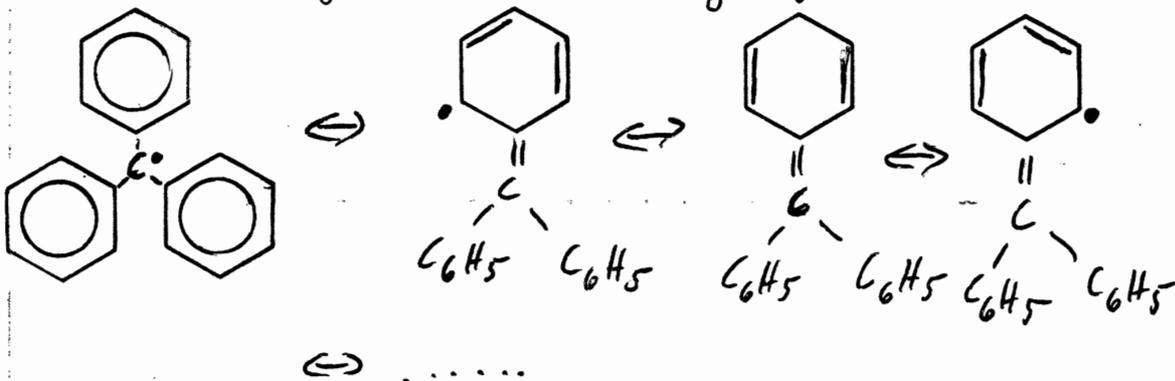
98%

2%

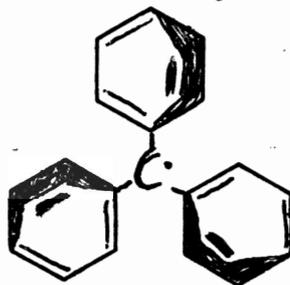


Stabilität des Radikale:

Das ungepaarte Elektron kann delokalisiert werden; beim relativ stabilen Triphenylmethylradikal sind insgesamt 10 mesomere Grenzstrukturen möglich:



Eine Reaktion von Triphenylmethylradikalen mit Hexaphenylathan wird aus sterischen Gründen verhindert:



Die Wasserstoffe in ortho-Stellung sind die Ursache für eine propellerartige Stellung der Benzol-

ringe, da sich die Wasserstoffe sonst gegenseitig behindern würden, Das neutrale C-Atom wird dann gegen Reaktionen geschützt.

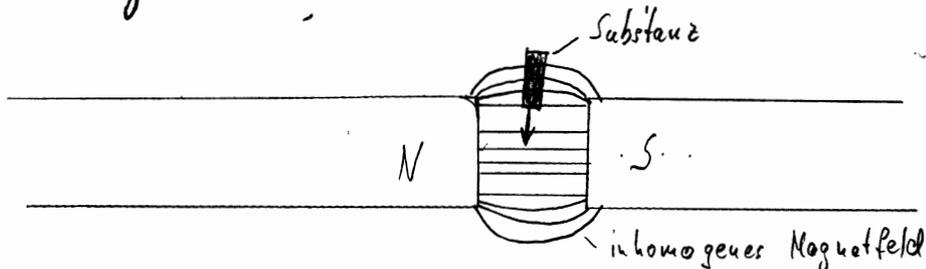
Die Stabilität der Radikale wird noch durch elektronenziehende Gruppen z.B.: $-NO_2$ gestärkt.

Bsp.: Diphenylpicrylhydrazyl.

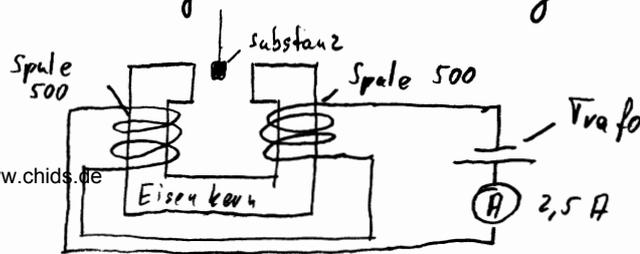
Nachweis von Radikalen:

Radikale sind am besten nachweisbar, wenn man ihren Paramagnetismus ausmisst:

enthält ein Atom oder Molekül ungepaarte Elektronen, so besitzt das Teilchen ein magnetisches Moment, dessen Größe durch die Zahl der insgesamt vorhandenen ungepaarten Elektronen bestimmt ist. Solche Substanzen werden durch ein Magnetfeld angezogen, man nennt sie paramagnetisch:

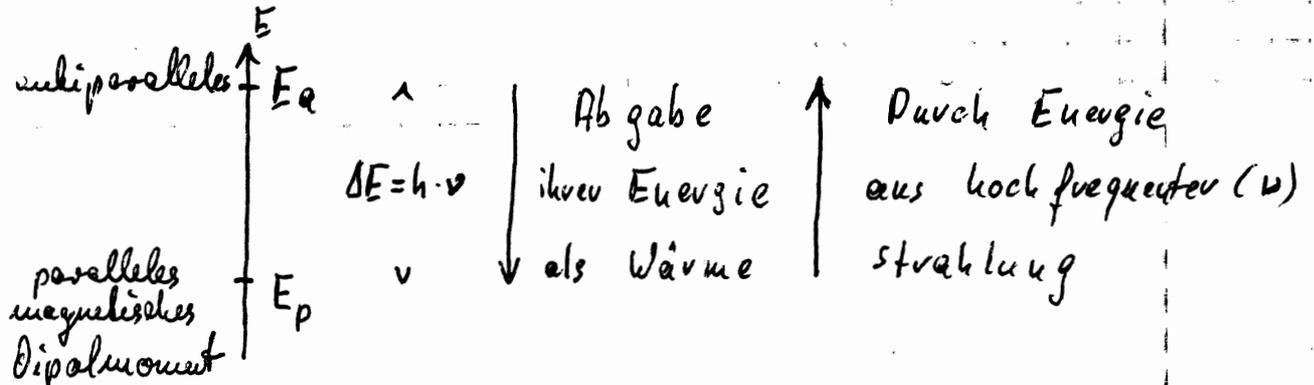


Als Substanz war Diphenylpicrylhydrazyl gewählt. Das Magnetfeld wurde mit zwei Spulen mit 500 Winden bei jeweils 2,5 A hergestellt, um den Effekt zu vergrößern wurde der Strom ein- und ausgeschaltet. Die Substanz beginnt zu schwingen.



Nachweis von Radikalen durch ESR-Spektroskopie

Unter dem Einfluss eines konstanten Magnetfeldes entsteht ein Energieunterschied zwischen den Elektronen mit unterschiedlichem Dipolmoment:



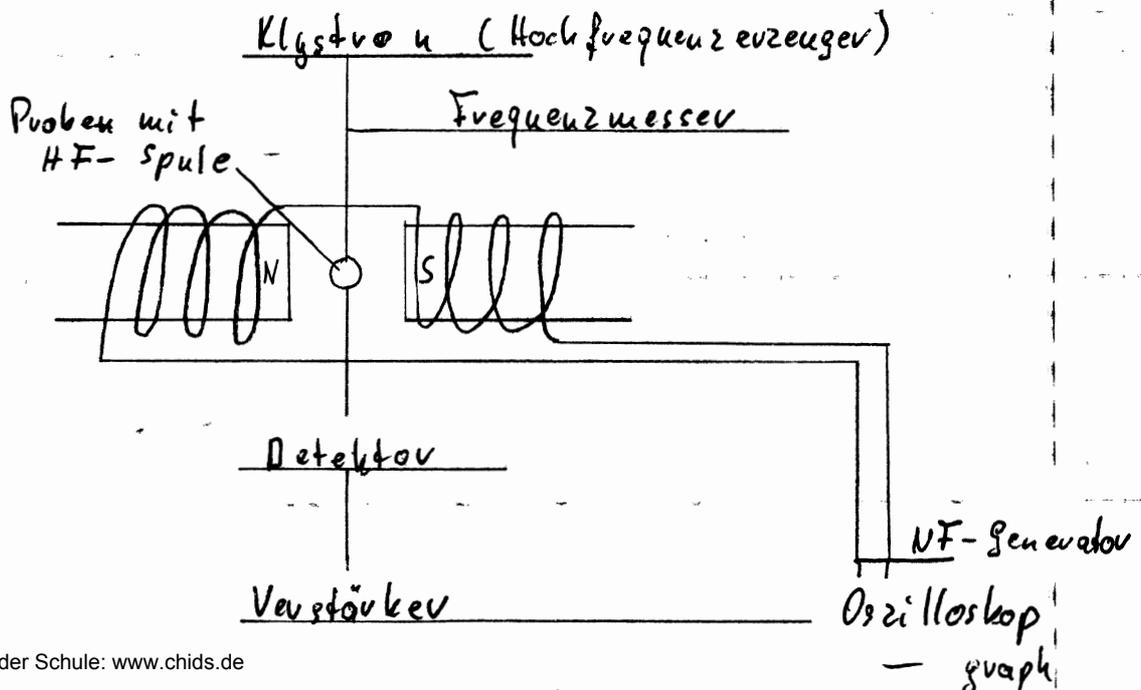
Durch Berechnung: $\nu \text{ (MHz)} = 2,8026 H_0 \text{ (Oersted)}$

Umso größer das Magnetfeld H_0 wird, in dem sich die Probe befindet, umso größer wird auch der Energieunterschied ΔE , umso hochfrequentere die Strahlung

z.B.: Magnetfeld: $H_0 = 20000 \text{ Oersted}$

$\Rightarrow \nu \approx 28000 \text{ MHz} \hat{=} 28 \text{ GHz}$

Blockdiagramm eines Elektronenresonanz-Spektrographen:

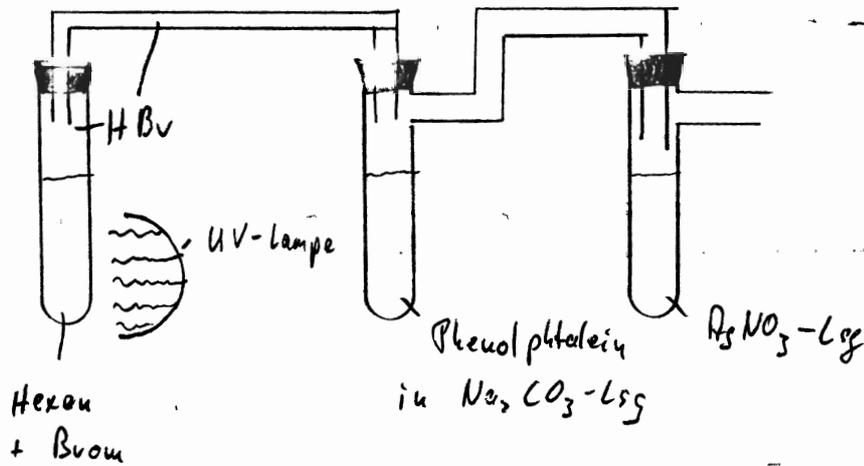


Auf dem Oszillograph ist die Absorption der hochfrequenten Strahlung in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes H_0 eingezeichnet.

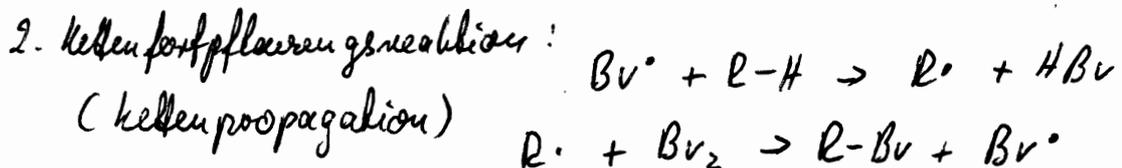
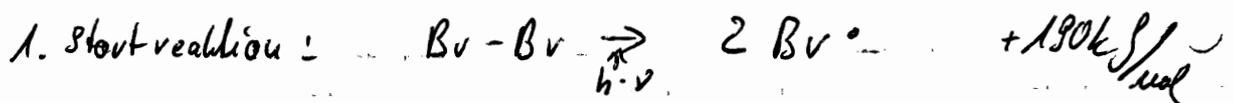
Genauere Informationen bei ESR-Gerät (Prof. Steuber)

Radikalreaktionen:

1.) Bromierung von Hexan:



Gesamtgleichung:



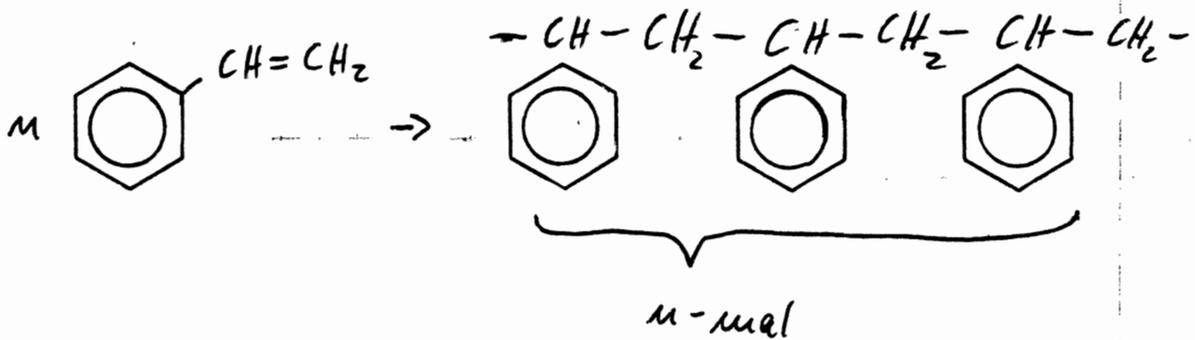
3. Abbruchreaktionen:



Lebensdauer der Radikale: $10^{-2} - 10^{-6} s$

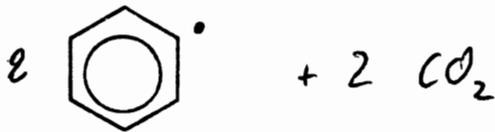
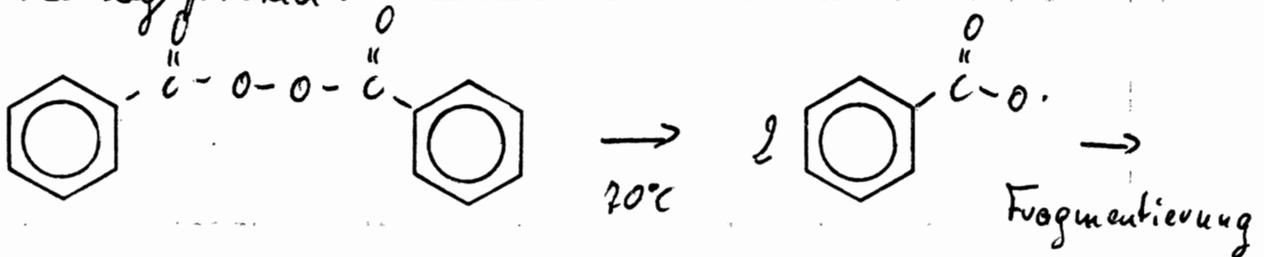
2. Polymerisation von Styrol:

Gesamtreaktion:

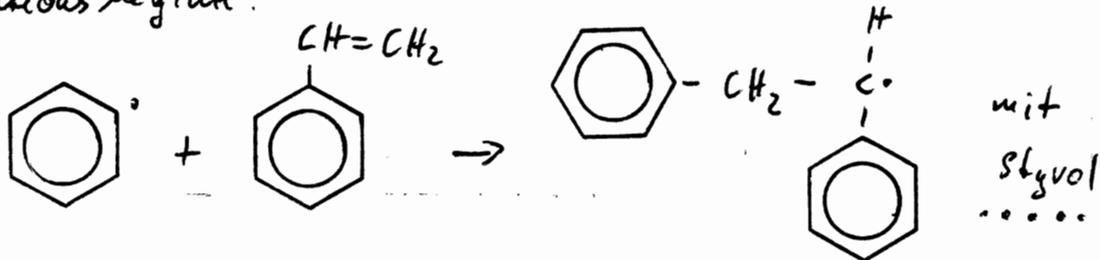


Als Radikalstarter:

Dibenzoylperoxid:



Reaktionsbeginn:



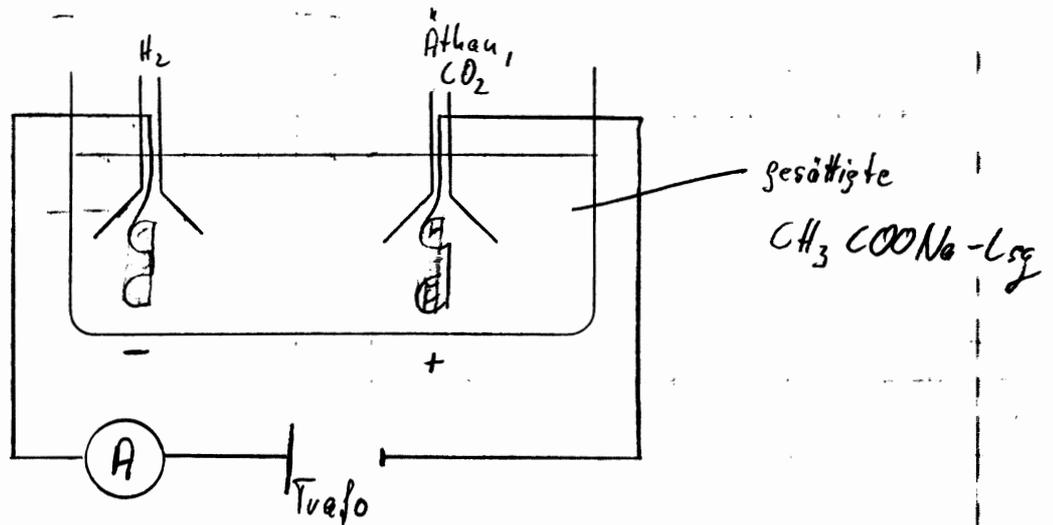
Die Reaktion bricht ab, wenn 2 Radikale miteinander reagieren

Die Reaktionsdauer ist abhängig von - Konzentration des Radikalstarters
- Temperatur

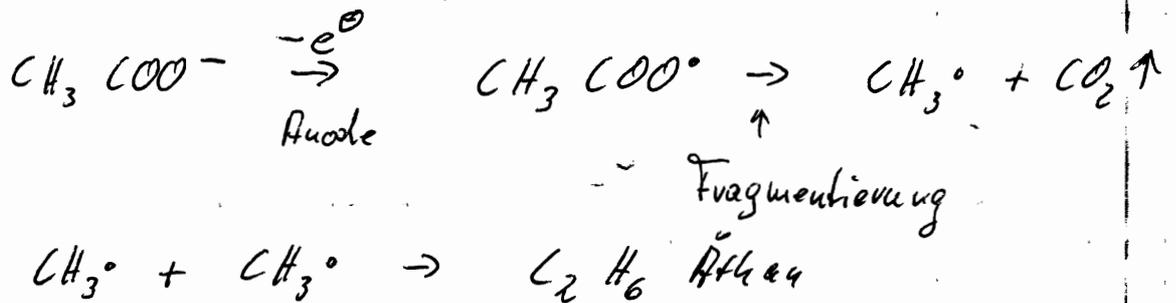
Bei einer etwa 1%igen Lösung von Benzoylperoxid in Styrol beträgt die Reaktionszeit bei 85-90°C etwa 1 Stunde.
Das meiste Styrol hat sich in dieser Zeit umgesetzt.

3. Elektrolyse von Na-Acetat

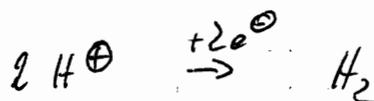
Versuchs aufbau:



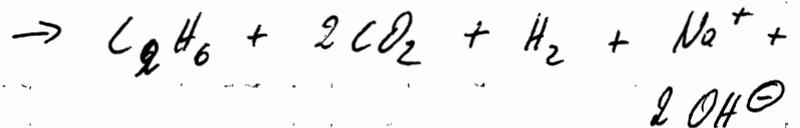
Reaktionen an der Anode:



Reaktionen an der Kathode:



Gesamtgleichung: $2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$



H_2 kann durch die Knallgasprobe
 CO_2 durch Barytwasser
 und Äthan durch Verbrennen nachgewiesen werden.