

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

531

Protokoll zum Lehramtsvortrag 2
am Fachbereich Chemie (Lehramt) der Philipps-Universität Marburg

Thema des Vortrags : Carbonsäuren

Erstellt von Martin Triebstein (Sport / Chemie, 11.Sem),
Fachbereich Chemie (Lehramt) im Wintersemester 1995/96

Betreuung durch Dr. J. Butenuth und Dr. E. Gerstner (Fachbereich
Chemie, Abt. Lehramt)

Gliederung

1. Einleitung

2. pKs-Bestimmung von Carbonsäuren durch Halbneutralisation

3. Schmelzpunktsvergleich von Propan- und Ethansäure

4. Darstellung von Methansäure durch Oxidation von Methanal

5. Darstellung von Ethansäure aus Grignard-Verbindungen

6. Nachweis von Oxalsäure in Pflanzensubstanz

7. Zersetzung von Oxalsäure

8. Alkydharzbildung (Polyesterbildung) durch Polykondensation

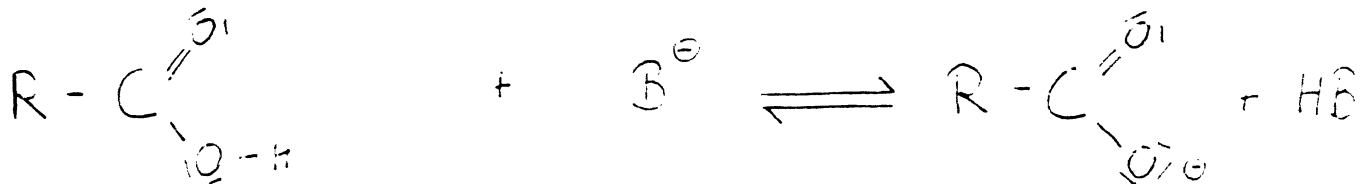
9. Alkalische Esterverseifung (Esterspaltung)

10. Chemikalien und Geräte

11. Literatur

1. Einleitung

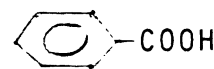
Carbonsäuren stellen eine organische Stoffklasse dar, welche sich durch eine besondere funktionelle Gruppe, der sogenannten Carboxylgruppe $-COOH$ auszeichnet, die in der Lage ist, ihr Proton leicht auf andere Basen übertragen zu können :



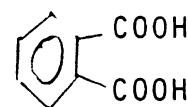
Daraus resultiert die saure Eigenschaft der Carbonsäuren.

Es gibt viele verschiedene Arten von Carbonsäuren, welche zwar die genannte Carboxylgruppe als gemeinsames Merkmal haben, sich in ihrem übrigen Aufbau jedoch deutlich unterscheiden :

- gesättigte aliphatische (kettenförmige) Monocarbonsäuren
z.B. Essigsäure $H_3C-COOH$
- ungesättigte aliphatische Monocarbonsäuren
z.B. Acrylsäure $H_2C=CH-COOH$
- gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren
z.B. Oxalsäure $HOOC-COOH$
- ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren
z.B. Maleinsäure $HOOC-CH=CH-COOH$
- Hydroxysäuren
z.B. DL-Milchsäure $H_3C-CH(OH)-COOH$
- Aminosäuren
z.B. Glycin $H_2C(NH_2)-COOH$
- Ketosäuren
z.B. Brenztraubensäure $H_3C-C(=O)-COOH$
- Aromatische Mono- und Dicarbonsäuren
z.B. Benzoesäure



Phthalsäure



2. pKs-Wert-Bestimmung von Ethan-, Propan- und Chloressigsäure durch Halbneutralisation

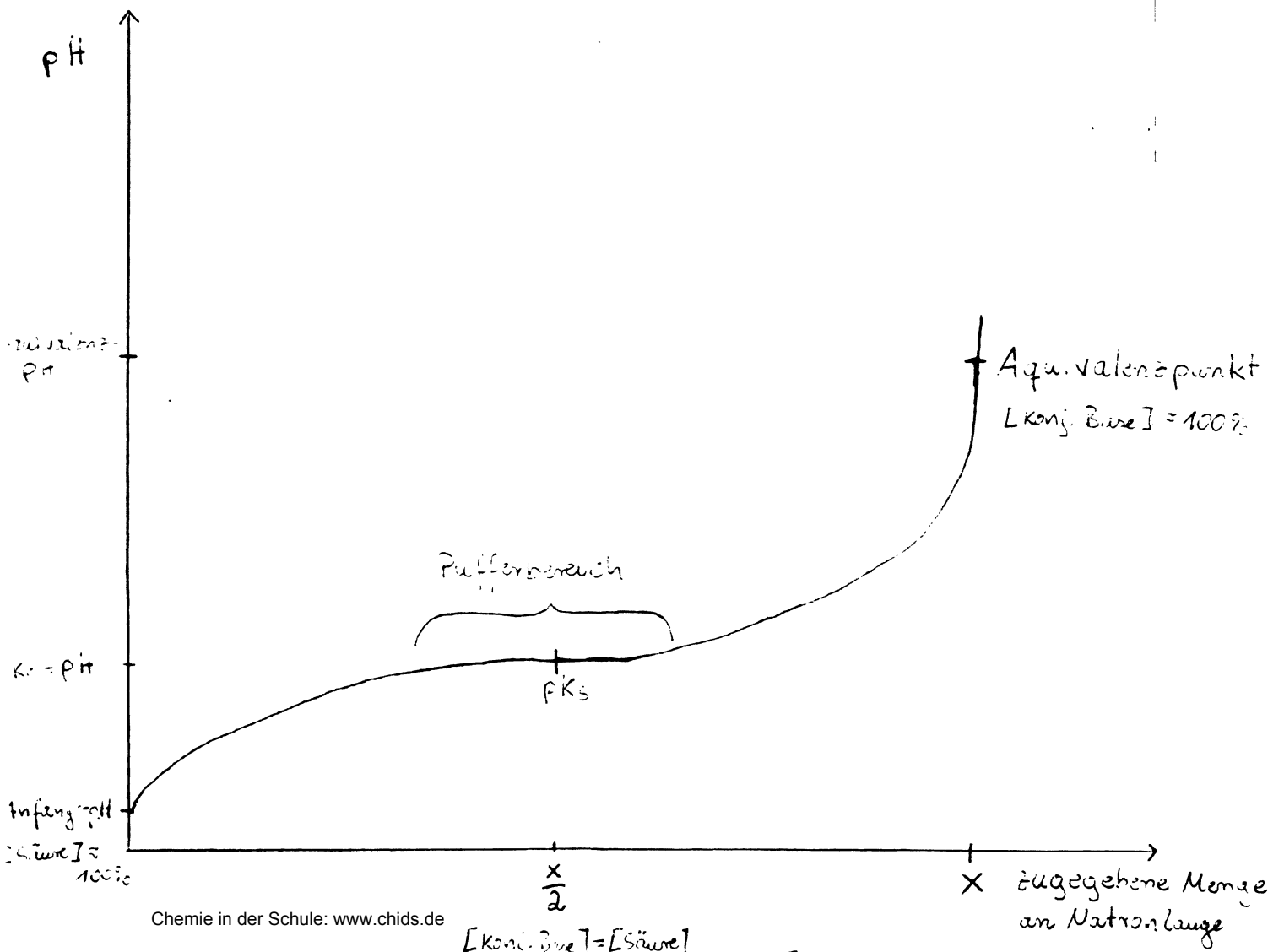
Um Aussagen über die Stärke einer Carbonsäure machen zu können bestimmt man die sog. Säuredissoziationskonstante K_s bzw. deren negativen Logarithmus pK_s .

Man erhält den pK_s -Wert aus der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung für Puffersysteme. Man kann diese Gleichung auf Carbonsäuren anwenden, da eben diese Säuren mit ihrer konjugaten Base Puffersysteme bilden :

$$pH = pK_s - \log \frac{\text{(Säure)}}{\text{(konj. Base)}}$$

Aus der Gleichung wird ersichtlich, daß wenn die Konzentration (genauer: Aktivität) an Säure gleich derer an konjugierter Base ist, der pK_s -Wert dem gemessenen pH-Wert der Lösung entspricht.

Säure-Base-Titrationskurve :

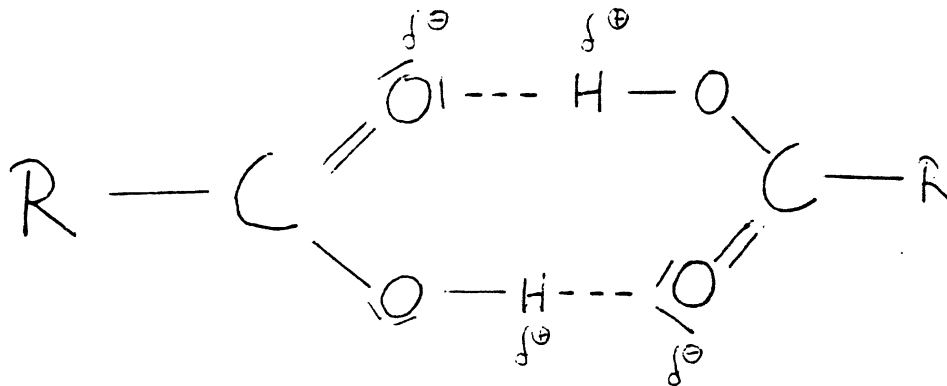


Versuchsdurchführung :(Chloressigsäure ist giftig, deshalb ABZUG)

In einem 200mL Erlenmeyerkolben werden 10ml Essigsäure ($c=1\text{mol/L}$) mit VE-Wasser auf 100ml aufgefüllt und mit etwas Phenolphthalein als Indikator versetzt. Anschließend wird gegen Natronlauge ($c=1\text{mol/L}$) bis zum Äquivalenzpunkt (Umschlag von farblos zu violett) titriert. Die verbrauchte Menge an Natronlauge wird abgelesen (im Idealfall genau 10ml). Nun wird eine zweite Probe Essigsäure derselben Menge und Konzentration wie oben mit genau der Hälfte der oben verbrauchten Menge an Natronlauge versetzt und anschließend der pH-Wert der Lösung mit einem geeichten pH-Meter bestimmt. Der gemessene pH-Wert entspricht dem pKs-Wert von Essigsäure und wird mit dem Literaturwert (4,76) verglichen. Man verfährt genauso mit Propionsäure (4,88) und Chloressigsäure (2,81). Bei der Volltitration von Chloressigsäure verwendet man am besten Methlorange (rot zu gelb) als Indikator. Während des Vortrages sollte man aus Zeitgründen nur die erstgenannte Titration voll durchführen und für die weiteren pKs-Bestimmungen die benötigte Menge an Natronlauge schon vorher abmessen und nur noch zur Säure geben.

3. Schmelzpunktsvergleich von Ethan- und Propansäure

Carbonsäuren liegen in fester und flüssiger sowie sogar teilweise im Gaszustand als Dimere vor. Zwischen den Carboxylgruppen zweier Säuremoleküle bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche einen relativ hohen Schmelz- und auch Siedepunkt der Säuren zur Folge haben.



Offenkettige Carbonsäuren mit gerader Anzahl an C-Atomen können dabei eine symmetrischere und dichtere Anordnung einnehmen als Carbonsäuren mit ungerader C-Atom-Anzahl. Die Folge davon sind große Festpunktsunterschiede insbesondere "benachbarter" Säuren :

	Fp.(°C)	Alkohole zum Vgl.
Essigsäure	16,6	Ethanol -114 °C
Propionsäure	-22	Propanol -126 °C
Differenz(°C)	38,6	12

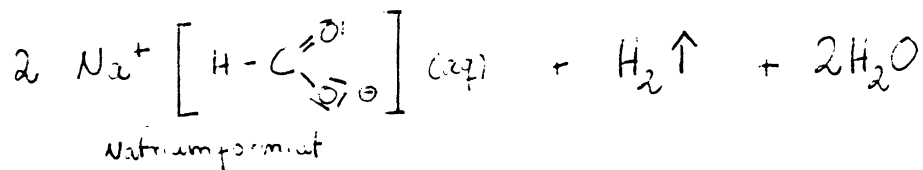
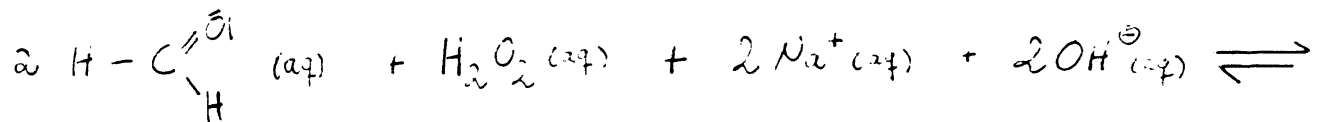
Versuchsdurchführung :

In je einem (Demonstration-)Reagenzglas werden etwa 5mL Ethan- bzw. Propansäure bis zur Bildung fester Säurekristalle mit Hilfe von Kühlbädern eingefroren. Es muß jedoch noch genügend flüssige Phase vorhanden sein, um die Temperatur mit Hilfe eines (Demo-)Thermometers messen zu können. Im Falle der Essigsäure genügt zum Einfrieren ein gewöhnliches Eisbad, Propionsäure wird mit Trockeneis (fein gemahlen in einem Becherglas o.ä.) eingefroren. Das Einfrieren dauert etwa 1 min.

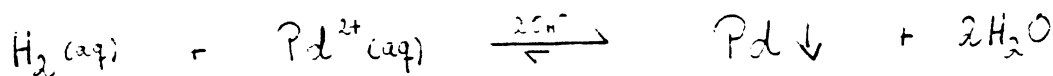
4. Bildung von Methansäure (Ameisensäure) aus Methanal (Formaldehyd) (ABZUG)

Eine gängige Labormethode zur Herstellung von Carbonsäuren ist die Oxidation von Aldehyden. Im folgenden Versuch wird Ameisensäure durch Oxidation von Formaldehyd mit Wasserstoffperoxid dargestellt:

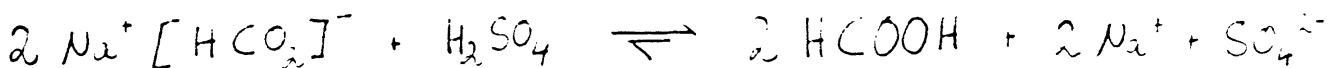
In einem 250mL-Rundkolben werden 10mL Methanallösung ($w=0,35$) mit 40ml Natronlauge ($w=0,11$) vermischt. Durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich werden nun vorsichtig unter Rühren 20mL 10%ige Wasserstoffperoxidlösung in das Gemisch getropft. Man stellt gerade zum Beginn des Eintropfens eine heftige Gasentwicklung fest. Das entstehende Gas ist Wasserstoff:



Den Wasserstoff weist man nach indem man ein mit leicht alkalischer Palladiumchloridlösung angefeuchtetes Filterpapier auf die Öffnung des Tropftrichter legt. Die Pd^{2+} -Ionen werden durch den Wasserstoff reduziert und das entstehende elementare Palladium färbt das Filterpapier schwarz.



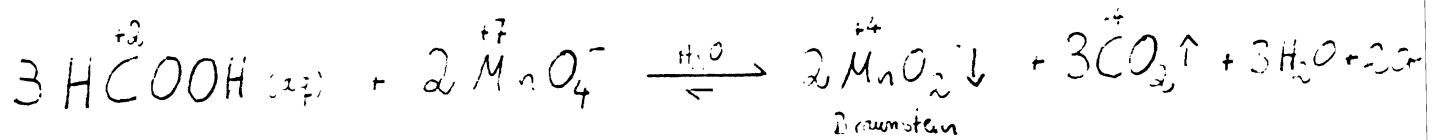
Das bei der Methanaloxidation entstandene Natriumformiat wird nun durch Versetzen mit 5ml konzentrierter Schwefelsäure (vorsichtig zugeben) in freie Ameisensäure "umgewandelt".



Man nimmt nun den Tropftrichter ab und erhitzt den Rundkolben mit einem Ölbad bis weißlicher Dampf aufsteigt. Unter Umständen ist dieses zusätzliche Erhitzen gar nicht mehr notwendig, da bei der Reaktion überschüssiger Schwefelsäure mit der Natronlauge große Wärme entsteht und schon besagter Dampf, welcher verdampfende Methansäure ist, entweichen kann.

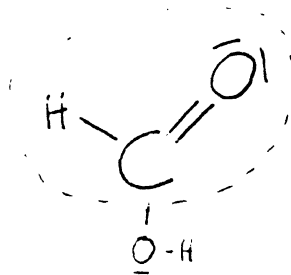
In den Dampf hält man zunächst ein Stück angefeuchtetes Indikatorpapier, welches sich schwach rot färbt und so die Säure anzeigt.

Anschließend gibt man auf ein Filterpapier etwas verdünnte aber deutlich violette Kaliumpermanganatlösung und legt das Papier auf die Öffnung des Rundkolbens. Nach kurzer Zeit verliert das Papier die violette Farbe und färbt sich hellbraun, es entsteht Braunstein:



Die Methansäure wird durch das Permanganat zu Kohlendioxid oxidiert.

Die reduzierende Eigenschaft verdankt die Ameisensäure der in ihr enthaltenen Aldehydgruppe :



Verwendung:

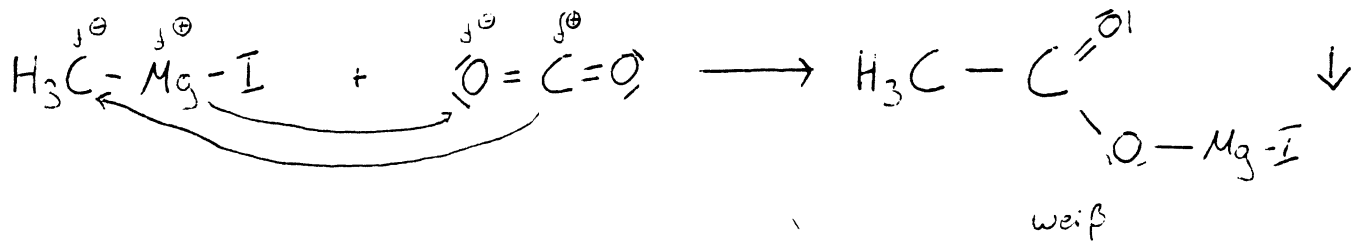
Ameisensäure wird wegen ihrer bakteriziden Wirkung als Konservierungsstoff z.B. in Fruchtkonserven benutzt. Desweiteren dient sie als Hilfsbeize in der Wollfärberei sowie zum Entkalken von Leder in der Gerberei, da das entstehende Calciumformiat wasserlöslich ist.

5. Darstellung von Ethansäure aus Grignard-Reagenz (ABZUG)

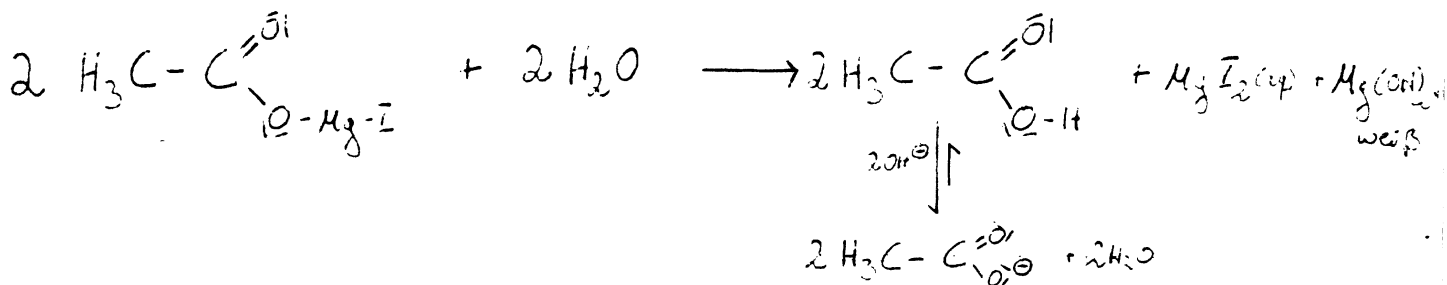
(Zur Darstellung von Grignard-Reagenz vgl. ORGANIKUM S.555)

Zur Darstellung von Essigsäure mit Grignard-Reagenz gießt man zunächst etwa 40 ml des aus Iodmethan enthaltenen Methylmagnesiumiodid in ein 200ml-Becherglas welches einige kleine Brocken Trockeneis ($\text{CO}_2(\text{s})$) enthält.

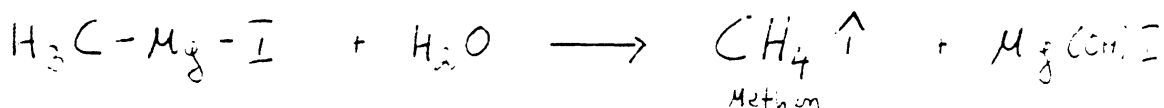
Man beobachtet ein Sprudeln und die Lösung trübt sich milchig ein:



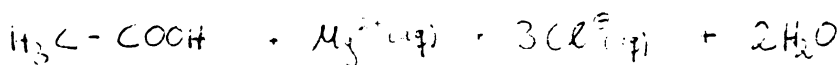
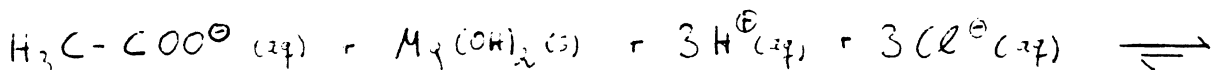
Nun gibt man vorsichtig etwa 80ml Eiswasser auf die entstandene Verbindung und wartet, bis die Reaktion beendet ist :



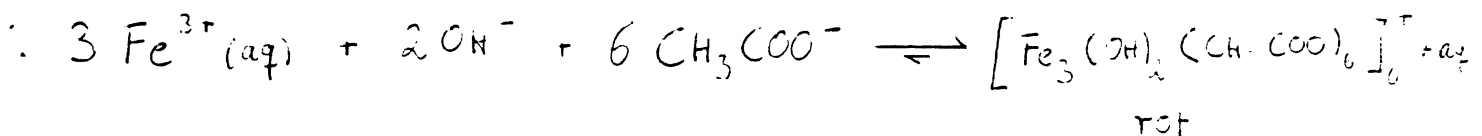
Als Nebenreaktion entsteht mit nicht umgesetzten G-Reagenz Methan:



Um die freie Säure zu erhalten neutralisiert man die Lösung mit halbkonzentrierter Salzsäure, bis der Niederschlag von Magnesiumhydroxid gelöst ist :



In der etwa neutralen Lösung weist man das Acetat mit Hilfe verdünnter Eisen (III)-Lösung nach, es bildet sich ein löslicher, roter Komplex :

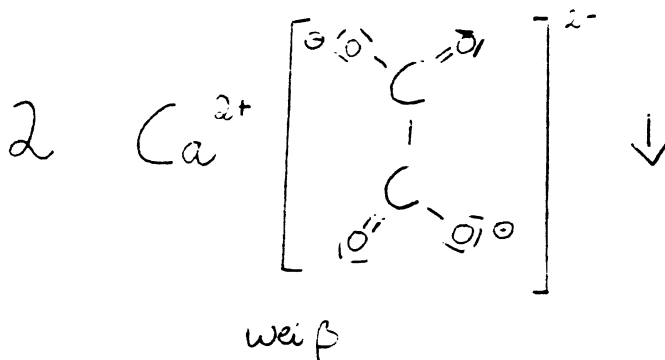
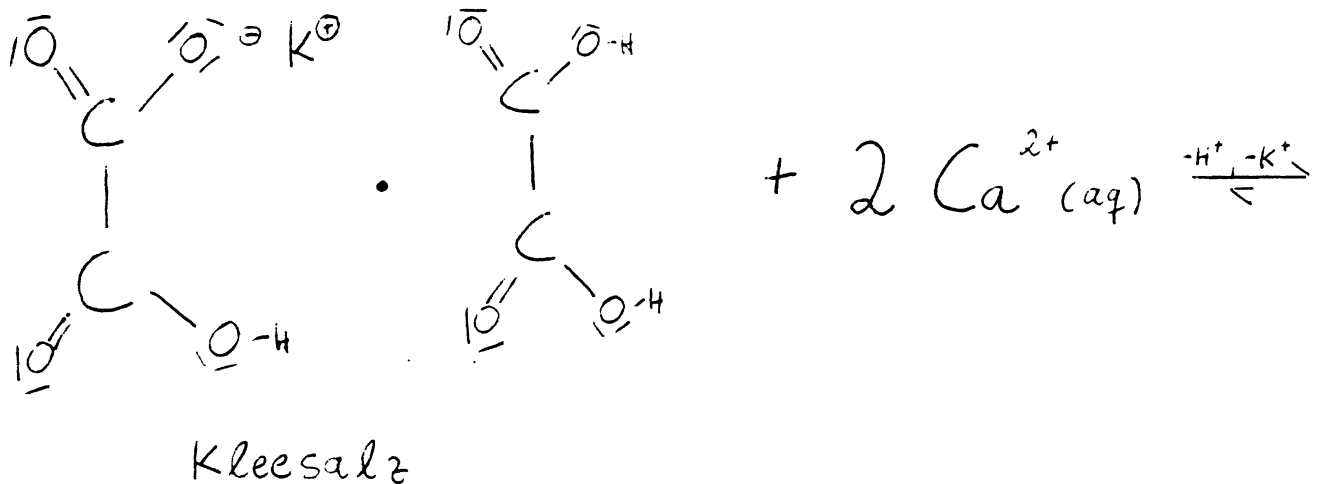


6. Nachweis von Oxalsäure im Sauerampfer

Oxalsäure ist die einfachste aliphatische Dicarbonsäure. Sie kommt als freie Säure und in Form ihrer Salze in vielen Pflanzen vor, z.B. in Rhabarberblättern, im Sauerklee und im Sauerampfer. Sie kann in Form ihres schwerlöslichen Calciumsalzes nachgewiesen werden.

Versuchsdurchführung:

100g Sauerampferblätter (wenn möglich frisch gepflückt) werden in einem großen Becherglas (800ml) in 200ml Wasser 20 min. lang gekocht. Die noch heiße Lösung wird mittels eines Faltenfilters filtriert und das Filtrat mit konzentrierter Calciumchloridlösung versetzt. Es fällt nach einigen Sekunden ein weißer Niederschlag von Calciumoxalat aus, welchen man absitzen läßt oder abzentrifugiert.

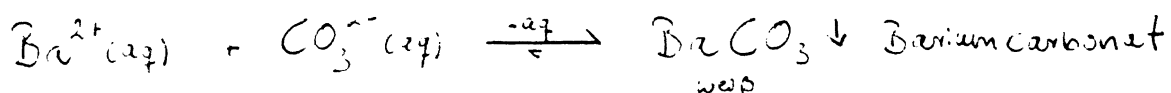
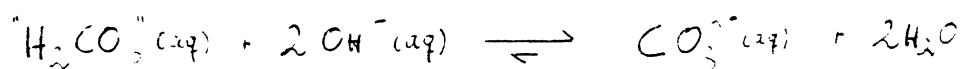
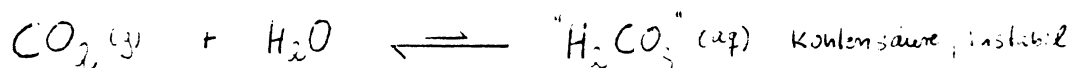


7. Zerfall der Oxalsäure (ABZUG)

Erhitzt man Oxalsäure in konzentrierter Schwefelsäure so zerfällt erstere in Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser. Eine ähnliche Eigenschaft zeigt sonst nur noch die Ameisensäure, mit der die Oxalsäure genetisch verwandt ist, beide Säuren lassen sich wechselseitig ineinander überführen.

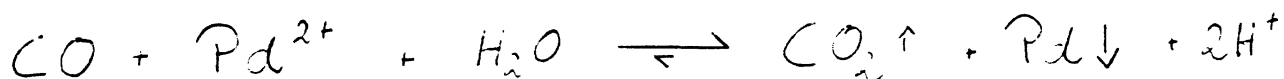
Versuchsdurchführung:

In einem Demonstrationsreagenzglas werden 20ml konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt und 1-2g Oxalsäure hinzugegeben. Man setzt nun zunächst einen Stopfen mit Gährrohrchen (enthält Bariumhydroxidlösung) auf das RG und erhitzt die Schwefelsäure vorsichtig mit einem Bunsenbrenner. Nach kurzer Zeit tritt eine Gasentwicklung ein, im Gährrohrchen fällt ein weißer Niederschlag aus.



Das Kohlendioxid reagiert zunächst mit Wasser, das weiterhin gebildete Carbonat wird durch die Ba^{2+} -Ionen als schwerlösliches Bariumcarbonat gefällt.

Man entfernt den Stopfen mit dem Gährrohrchen und legt ein mit Palladiumchloridlösung angefeuchtetes Filterpapier auf die RG-Öffnung. Man erhitzt weiter und nach kurzer Zeit färbt sich das Filterpapier schwarz:

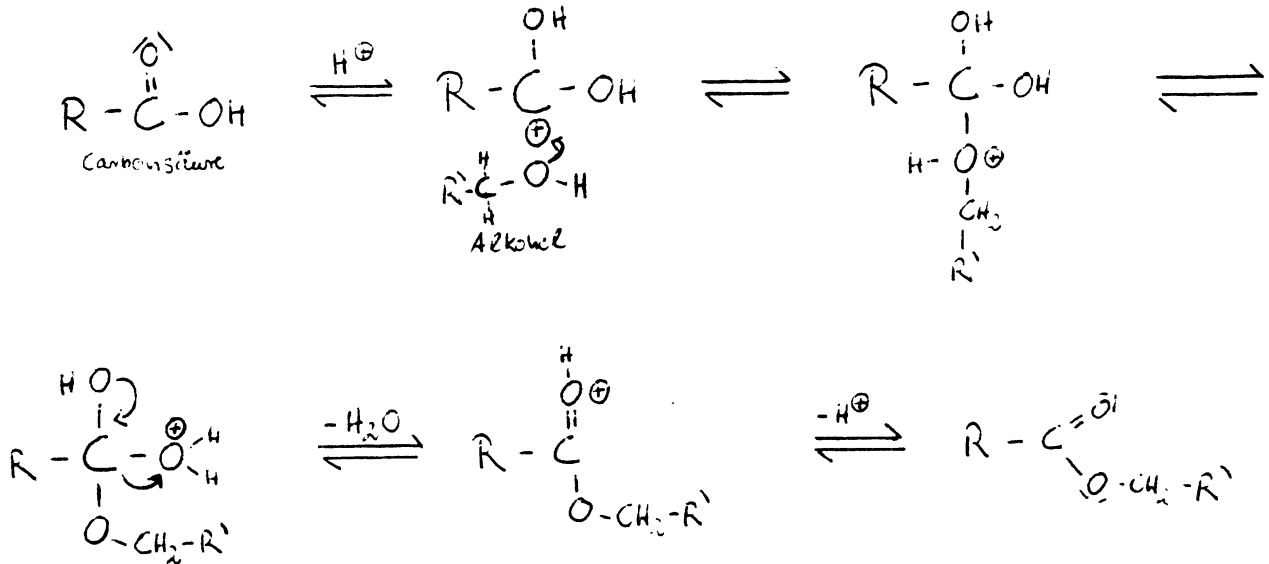


Die Pd^{2+} -Ionen werden durch das CO zu elementarem Palladium reduziert, das CO zu CO_2 oxidiert.

8. Darstellung eines Alkydharzes durch Polykondensation

Alkydharze sind Polyester, welche aus mehrwertigen Alkoholen und Carbonsäuren bzw. aus deren Anhydriden hergestellt werden.

Die allgemeine säurekatalysierte Estersynthese hat folgenden Mechanismus :

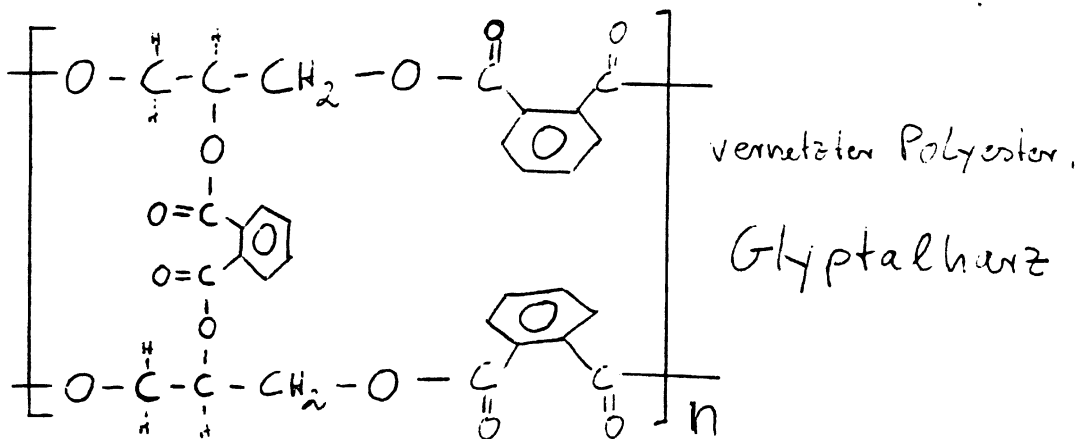
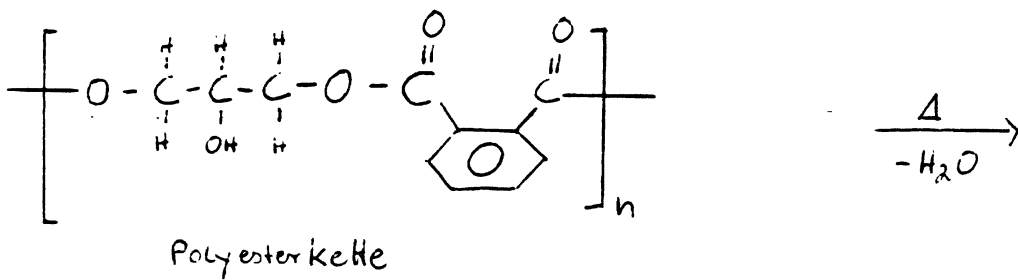
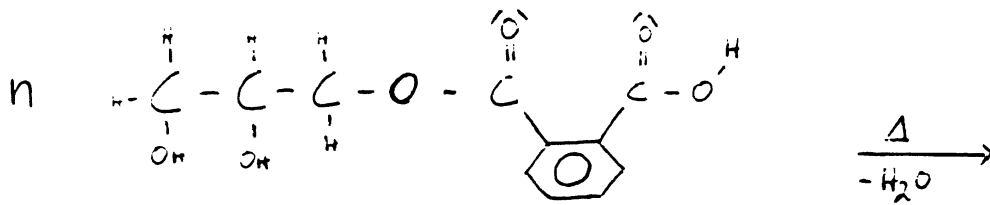
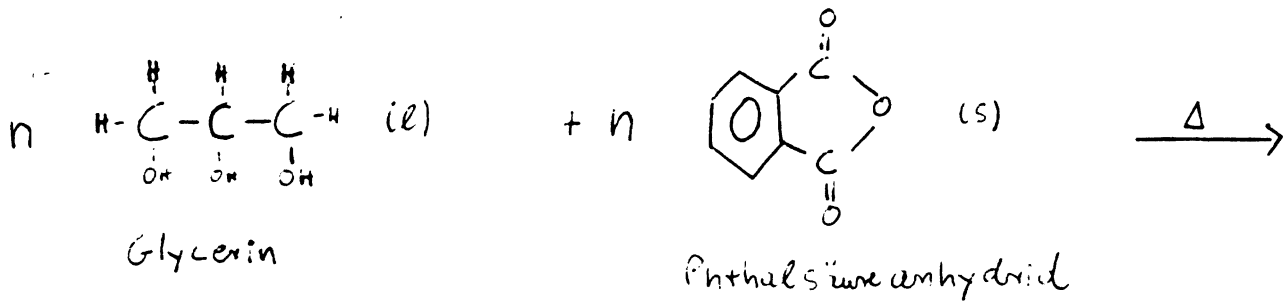


Zunächst wird der Carbonylsauerstoff der Carbonsäure protoniert. In einer der resultierenden mesomeren Grenzformen trägt das C-Atom die positive Ladung. Hier greift das O-Atom des Alkohols nucleophil an. Im folgenden wird unter Acyl-Sauerstoffspaltung Wasser aus dem Molekül eliminiert. Durch Abgabe eines Protons erhält man den neutralen Ester der Carbonsäure bzw. des Alkohols. Der Mechanismus wird als A_{AC}^2 -Mechanismus bezeichnet (säurekatalysiert, unter Acyl-Sauerstoffspaltung, bimolekular).

Versuchsdurchführung:

In zwei Reagenzgläsern werden je 4g Glycerin mit a) 2g und b) 5g Phthalsäureanhydrid versetzt und mit dem Bunsenbrenner noch ca 1 min über das Lösen des Anhydrids hinaus erhitzt. Anschließend läßt man Abkühlen und vergleicht die Viskosität der erhaltenen Polyester, welche bei b) aufgrund stärkerer Vernetzung höher ist als bei a).

Reaktionsgl. auf nächstem Blatt



Es bildet sich zunächst ein kettenförmiger Polyester, der sich bei einem Überschuß an Phthalsäureanhydrid zu einem sog. Glyptalharz vernetzt, welches als Grundstoff in der Lackindustrie Verwendung findet.

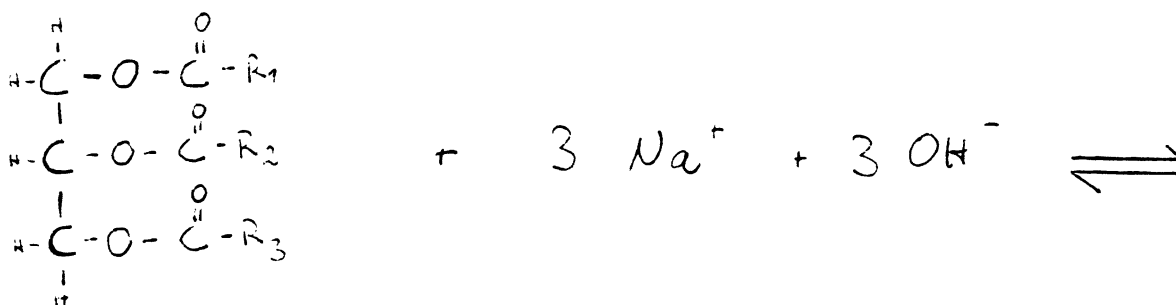
Die Reaktion läuft auch ohne Säurekatalyse, da Säureanhydride im allgemeinen reaktionsfreudiger sind als ihre Säuren und zudem stark Erhitzt wird.

9. Alkalische Esterverseifung (Esterspaltung)

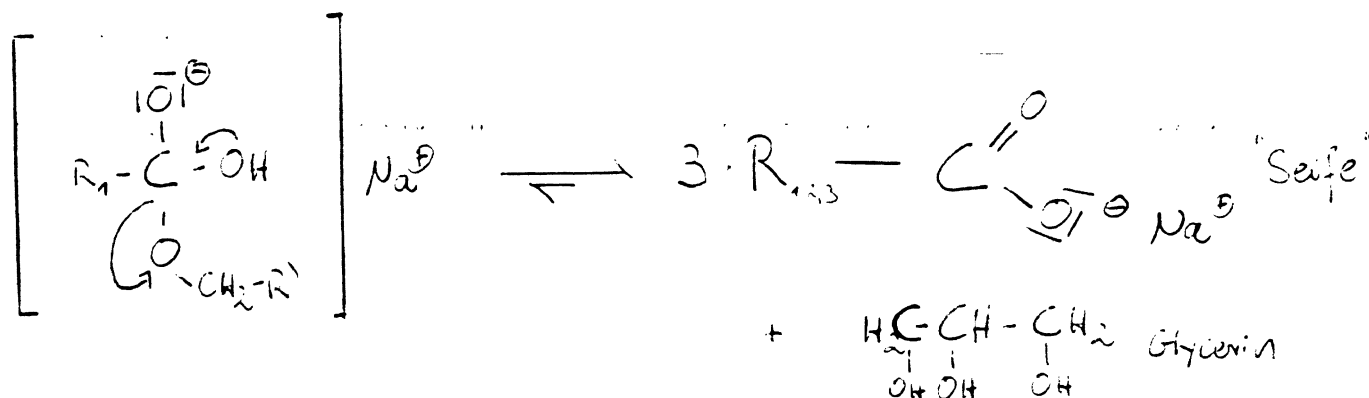
Versetzt man Ester mit Wasser, oder besser mit Lauge, so werden diese in Umkehr der Esterbildungsreaktion in Carbonsäure(-salz) und Alkohol gespalten.

Versuchsdurchführung:

20g Pflanzenfett (z.B. Biskin, Palmin) werden unter Rühren in einem offenen Rundkolben (100ml) auf einem Wasserbad auf ca 70°C erhitzt und geschmolzen. Man gibt dazu etwa 5mL Ethanol und läßt aus einem Scheidetrichter innerhalb von 8-10min 25ml 30%ige Natronlauge hinzutropfen :



Glycerinester (Fett)



Das Ethanol dient zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Fett und Laugenlösung und beschleunigt so die Reaktion, welche nach einem B_{AC}^2 -Mechanismus verläuft (basekatalysiert, Acyl-Sauerstoffspaltung, bimolekular).

Man erhält als Produkt die sog. Leimseife, welche nach dem Erkalten eine feste Masse bildet. Man löst etwas Seife (heiß oder fest) in warmen Wasser. Durch schütteln der Lösung bildet sich der für Seifenlösungen typische Schaum.

10. Geräte und Chemikalien

A. Chemikalien

V1 (pKs): Essigsäure, Propionsäure, Chloressigsäure, jeweils $c=1\text{mol/L}$
Natronlauge $c=1\text{mol/L}$; Phenolphthalein

V2 (Smp.): Eisessig, Propionsäure(rein), Trockeneis, Eis

V3 (Methansre.): Methanallsg. $w=0,35$; Natronlauge $w=0,11$; H_2O_2 -lsg $w=0,1$; PdCl_2 -lsg (kochen); Schwefelsäure, conc. ;
Kaliumpermanganatlsg.; pH-Papier

V4 (Essigsre.): Grignard-Reagenz (Methyl-Magnesiumiodid aus Iodmethan+Magnesiumspäne in abs. Ether unter Feuchtigkeitsausschluß); Salzsäure, halbconc.; FeCl_3 -lsg;
Trockeneis; Eis

V5 (Oxalsre.1): Sauerampfer; CaCl_2 -lsg; Wasser

V6 (Oxalsre.2): Oxalsäure(s); Schwefelsäure, conc; PdCl_2 -lsg.;
Bariumhydroxidlsg.

V7 (Polyester): Phthalsäureanhydrid(s); Glycerin

V8 (Verseifung): Pflanzenfett; Ethanol; Natronlauge $w=0,3$; Eis;
Wasser

B. Geräte

V1 : Plattenstativ m. Stange; Stativmat.; Bürette;
Bürettenklammer; 4 Erlenmeyerkolben(50)mL ; 4 Rührfische;
Magnetrührer; pH-Meter; kl. Trichter; Pelusball; Meßpipette;
Abdeckungen f. Erlenmeyerkolben (Alu)

V2 : 2 Demo-RG's mit Stopfen; Plattenstativ, Stange, Stativmat.;
Demo-Thermometer; 2 Eisbäder (Bechergläser)

V3 : Plattenstativ, Stange, Stativmat.; Rundkolben (250ml);
Tropftrichter m. Druckausgl.; Magnetrührer m. Heizer; 2
Rührfische; Ölbad; Liftboy; Pipetten f. Lösungen; Filterpapier

V4 : 3 Bechergläser (200ml); Demo-RG m. Stopfen; pH-Papier;
Abdeckungen f. Becherglas

V5 : Becherglas (800ml); Dreifuß m. Netz; Bunsenbrenner;
Glastrichter m. Faltenfilter; Plattenstativ, Stativmat.,
Stativring; 2 Demo-RG's (eins für Blindprobe); Glasstab

V6 : Plattenstativ, Stativmat.; Demo-RG m. durchbohrtem Stopfen u.
Gährrohrchen; Bunsenbrenner; Filterpapier

V7 : 2 (Demo)-RG's; RG-Ständer; Bunsenbrenner; Wasserbad (kalt)

V8 : Stativplatte m. Stange, Stativmat.; Rundkolben (NS29,100ml);
Scheidetricher (100ml); Wasserbad; Magnetrührer m. Heizer; 2
Rührfische; Demo-RG; Abdampfschale (klein) zum Abkühlen und
Probenentnehmen

11. Literatur

- V1 : Christen/Vögtle : Organische Chemie Bd.1 S.282ff , S.416ff
Riedel : Anorganische Chemie, S.301ff, S.313f
Schülerduden : Die Chemie S.188
- V2 : Christen/Vögtle : Organische Chemie Bd.1 S.283
- V3 : Butenuth : Versuchsanleitungen zum organisch-chemischen
Praktikum S.85
- V4 : Organikum : S.555f
Christen/Vögtle : Organische Chemie Bd.1 S.287, S.660f
Gerstner : Versuche zur Chemie der Elemente der
Ammoniumsulfidgruppe S.18
- V5 : ~~Just~~/Hradetzky : Chem. Schulfexperimente ^{Bd.4} V266 S.234
Beyer/Walter : Lehrbuch der organischen Chemie S.326
- V6 : Christen/Vögtle : Organische Chemie Bd.1 S.296
- V7 : Beyer/Walter : Lehrbuch der organischen Chemie S.310
- V8 : Sykes : Reaktionsmechanismen der organischen Chemie S.282
~~Just~~/Hradetzky : Chem. Schulfexperimente ^{Bd.4} V504 S.387