

Übungen im Experimentalvortrag

Leitung: Dr. J. Butenuth

Dr. E. Gerstner

Prof. Dr. H. Perst

Dicarbonsäuren

Elvira Bold

Am Schwanhof 2

35037 Marburg

Tel: 06421/ 270 886


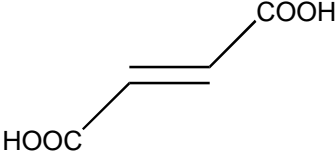
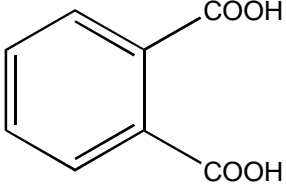
Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	2 - 3
2. Eigenschaften	4 - 13
2.1. Physikalischen Eigenschaften	4 - 7
Demonstration 1: Löslichkeit von Dicarbonsäuren in Wasser	
2.2. Chemische Eigenschaften	7 - 10
Versuch 1: pKs- Bestimmung	
2.3. Das thermische Verhalten der Dicarbonsäuren	10 - 13
Versuch 2: Thermische Zersetzung von Malonsäure	
3. Oxalsäure	13 - 18
3.1. Technische Herstellung	15 - 16
Versuch 3: Darstellung von Oxalsäure	
3.2. Verwendung	17 - 18
Versuch 4: Oxalsäure als Reduktionsmittel	
4. Verwendung	18 - 24
4.1. Polyester aus Dicarbonsäuren	19 - 22
Versuch 5: Herstellung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure und Glycol	
4.2. Brausepulver aus Weinsäure	22 - 24
Versuch 6: Brausepulver aus Weinsäure	
Literatur	25

1. Einleitung

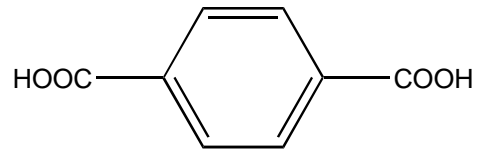
Die Dicarbonsäuren sind ein Teil der organischen Stoffklasse Carbonsäuren. Sie besitzen die allgemeine Formel: **HOOC - C_nH_m - COOH**, wobei die funktionelle Gruppe die Carboxylgruppe ist. Durch das zweimalige Auftreten dieser funktionellen Gruppe in einem Molekül laufen Reaktionen zweimal ab.

Beispiele von aliphatischen u. aromatischen Dicarbonsäuren.

Trivialname	IUPAC-Name	Formel
Oxalsäure	Ethandisäure	HOOC-COOH
Malonsäure	Propandisäure	CH ₂ (COOH) ₂
Bernsteinsäure	Butandisäure	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH
Glutarsäure	Pentandisäure	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH
Adipinsäure	Hexandisäure	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH
Pimelinsäure	Heptandisäure	HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH
Azelainsäure	Nonandisäure	HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH
Sebacinsäure	Decandisäure	HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH
Maleinsäure	(Z)-Butendisäure	
Fumarsäure	(E)-Butendisäure	
Phthalsäure	Benzol-1,2-dicarbonsäure	

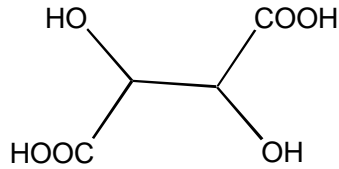
Terephthalsäure

Benzol-1,4-dicarbonsäure



Weinsäure

Dihydroxybernsteinsäure



Die Trivialnamen rühren von den Substanzen her, aus denen sie das 1. Mal isoliert wurden. Die Malonsäure wurde z.B. bei der Oxidation der Äpfelsäure entdeckt, wobei zu beachten ist, daß lateinisch malum = Apfel bedeutet. Bernsteinsäure verdankt ihren Namen Funden in fossilen Harzen.

Adipinsäure ist eine wichtige Ausgangssubstanz zur Herstellung von Nylon, Phthalsäure und Terephthalsäure sind wichtige Vertreter zur Kunststoffherstellung.

Die ungesättigte Maleinsäure wandelt sich bei Erhitzen oder UV-Bestrahlung irreversibel in die thermodynamisch stabilere Fumarsäure um.

Die Weinsäure ist ein Vertreter einer Hydroxydicarbonsäure.

In der Natur kommen sie als substituierte und unsubstituierte Dicarbonsäuren in freier oder in veresterter Form vor. Besondere Bedeutung haben hierbei zweibasige Aminosäuren (z.B. die Glutaminsäure) erlangt.

Die Herstellung kann folgendermaßen erfolgen:

1. durch oxidative Spaltung von nicht aromatischen Cyclen mit gleicher C-Zahl (z.B. Adipinsäure aus Cyclohexan) oder von ungesättigten Monocarbonsäuren (z.B. Azelainsäure aus Ölsäure)
2. durch alkalische Spaltung von substituierten Monocarbonsäuren (z.B. Sebacinsäure aus Ricinolsäure)
3. durch Hydrierung von ungesättigten Dicarbonsäuren (z.B. Bernsteinsäure aus Maleinsäure),
4. durch Oxidation von ω , ω' - Diolen (z.B. Pimelinsäure aus 1, 7-Heptandiol)
5. aus Nitrilen durch Verseifung (z.B. Malonsäure)

Dies sind die Hauptherstellungsmethoden. Die Dicarbonsäuren werden aber auch einzeln nach ganz spezifischen Verfahren hergestellt.

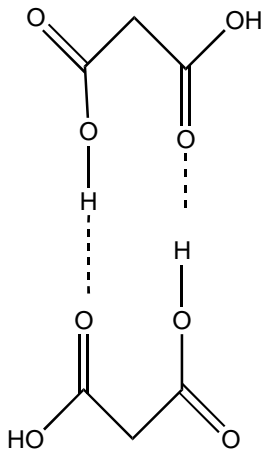
2. Eigenschaften

2.1. physikalische Eigenschaften

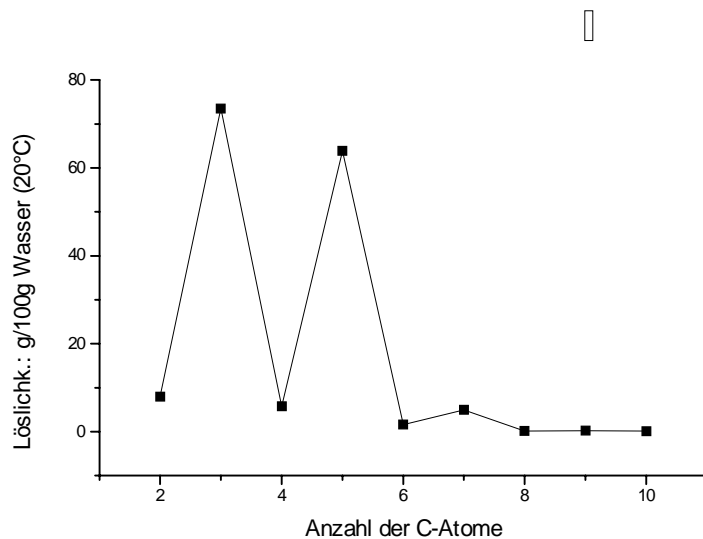
Die Dicarbonsäuren sind farb- und geruchlos, außerdem kristallin bei Raumtemperatur.

Eine Besonderheit stellt das thermische Verhalten dar (siehe Versuch 2). Mit Zunahme der Kettenlänge nimmt sowohl die Dichte und die Dissoziationskonstante als auch die Wasserlöslichkeit ab. Die hydrophobe Wirkung des langen kettenförmigen Kohlenstoff-Restes nimmt mit steigender Kohlenstoff-Anzahl zu. Die hohen Schmelz- und Siedepunkte resultieren aus dem festen Zusammenhalt, der aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen besteht.

z.B.:



Innerhalb homologer Reihe oszillieren Schmelzpunkte und Löslichkeit.



Demonstration 1 : Löslichkeit von Dicarbonsäuren in WasserGeräte:

5 Demo-Reagenzgläser, 5 Stopfen, Spatel, Reagenzglasständer, Waage

Chemikalien:

8,0 g Oxalsäure, 73,5 g Malonsäure, 5,8 g Bernsteinsäure, 1,6 g Adipinsäure, 100 g Wasser

Durchführung:

Man wiege die angegebene Mengen an jeweiliger Dicarbonsäure ab und gebe sie in ein Demo-Reagenzglas und verschließe dieses mit einem Stopfen. Mit dem Wasser verfähre man genauso.

Auswertung:

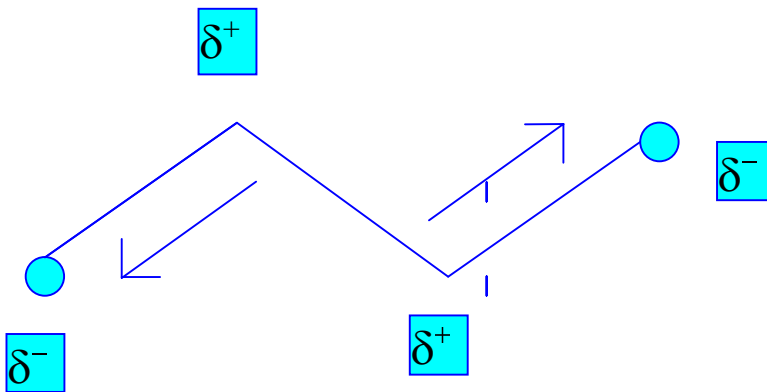
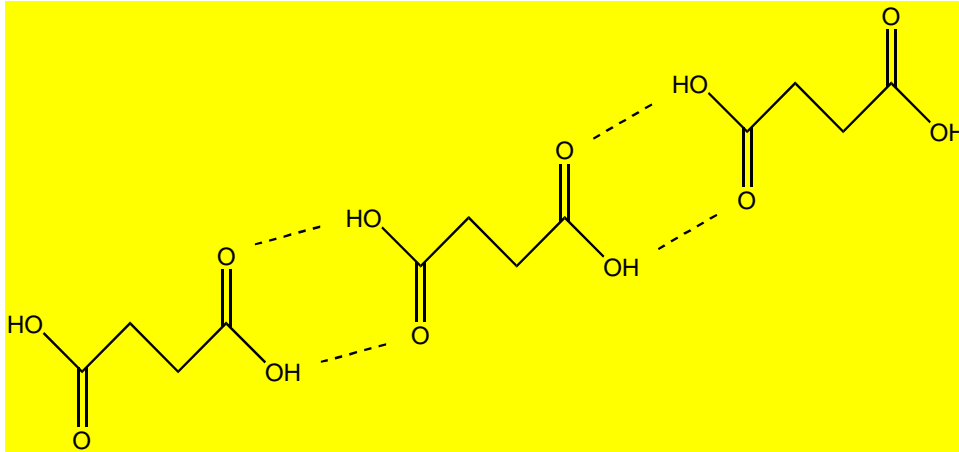
Mit steigender Kohlenstoffanzahl, d.h. mit Zunahme des Einflusses des hydrophoben Restes, nimmt die Wasserlöslichkeit ab.

Dicarbonsäure	Formel	Löslichkeit in 100g Wasser
		(20°C) in g
Oxalsäure	$(\text{COOH})_2$	8,0
Malonsäure	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	73,5
Bernsteinsäure	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$	5,8
Glutarsäure	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$	63,9
Adipinsäure	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	1,6
Pimelinsäure	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$	5,0
Korksäure	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$	0,16
Azelainsäure	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	0,24
Sebacinsäure	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$	0,10

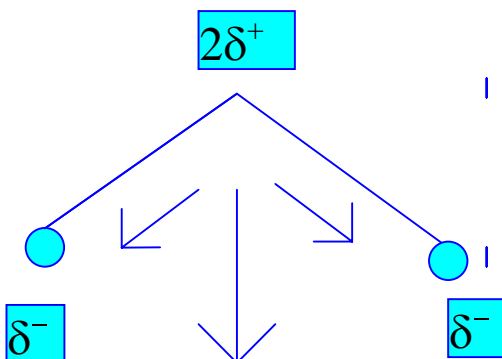
Die geradzahligen Dicarbonsäuren sind eher unpolar, da sich die Dipolmomente in einem Molekül aufheben. Außerdem sind die Moleküle besser stapelbar und bieten somit kaum Angriffsflächen für Wasser. Sie zeichnen sich durch eine schlechte Wasserlöslichkeit aus.

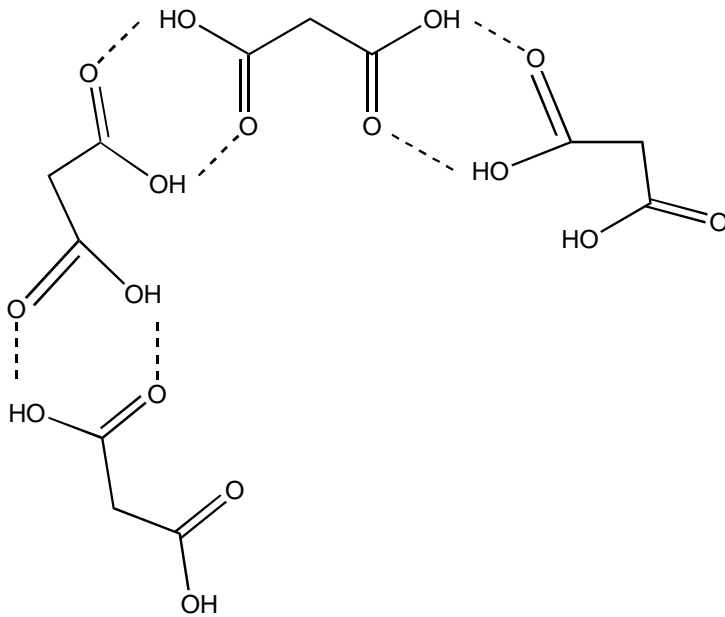
Die ungeradzahigen Dicarbonsäuren sind polar, da die Moleküle ein permanentes Dipolmoment aufweisen. Außerdem sind die Moleküle schlechter stapelbar und somit für Wasser besser angreifbar. Sie zeichnen sich durch eine gute Wasserlöslichkeit aus.

Geradzahlige C-Anzahl im Molekül:



ungeradzahlige C-Anzahl im Molekül:





2.2. Chemische Eigenschaften

Die chemischen Eigenschaften werden vorwiegend durch die 2 Carboxylgruppen bestimmt.

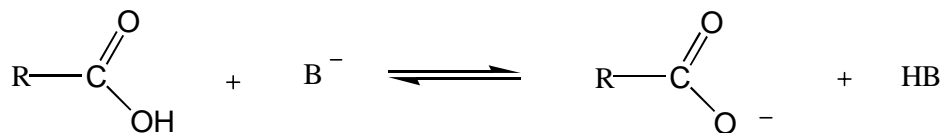
Allerdings sind auch die H-Atome in α -Stellung zur Reaktion befähigt.

Sie sind mit Ausnahme der Oxalsäure oxidationsresistent

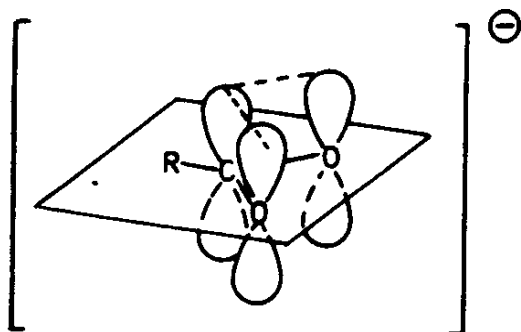
Dicarbonsäuren reagieren sauer, d.h. sie übertragen ihre 2 Protonen leicht auf eine geeignete Base.

Dicarbonsäuren besitzen deshalb auch 2 K_s -Werte.

Die nachfolgende allgemeine Reaktion kann also zweimal ablaufen.



Die Dicarbonsäurenacidität resultiert aus der Stabilisierung des entstehenden Carboxylat-Anions durch Delokalisierung der Ladung zwischen den Sauerstoff-Atomen (mesomeriestabilisiert).



Alle Atome liegen auf einer Ebene. Die 3 2p-Orbitale der Sauerstoff-Atome und des Carboxy-C-Atoms, die senkrecht auf dem δ - Bindungsgerüst stehen, überlappen zu einer delokalisierten π -Bindung über und unter der δ -Bindungsebene. Delokalisierung ist immer auch mit Abgabe von Energie verbunden.

Dicarbonsäuren sind zu folgenden Reaktionen befähigt:

1. Austausch des aciden Wasserstoffs gegen andere Atome oder Gruppen (\rightarrow z.B. Salze)
2. Austausch der OH-Gruppe gegen andere Substituenten (\rightarrow z.B. Dicarbonsäurechloride)
3. CO_2 - Abspaltung (Decarboxylierung) (\rightarrow siehe Versuch 2)
4. Substitution der α -ständigen H-Atome

Versuch 1: pK_s - Bestimmung: „Doppelt so viele Carboxylgruppen = doppelt so sauer“

Geräte:

pH-Meter mit Display, Spritzflasche mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$

2 100ml Bechergläser

Chemikalien:

Essigsäure (0,1 mol/l)

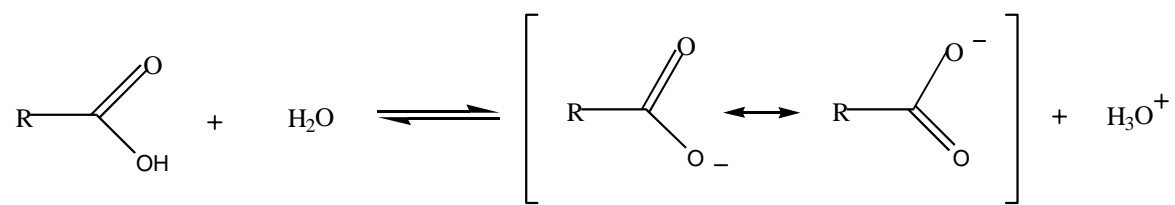
Oxalsäure (0,1 mol/l)

Durchführung:

Man messe mit dem pH- Meter den pH- Wert von Essigsäure und dann von Oxalsäure.

Auswertung:

Dicarbonsäuren dissoziieren in wässriger Lösung unter Abgabe 2-er Protonen. Die Dissoziation erfolgt in 2 Stufen, die durch die Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 beschrieben werden. Die erste Stufe ist hier dargestellt, die 2. Stufe läuft nach demselben Prinzip.





Um Aussagen über die Säurestärke machen zu können, d.h. über das Dissoziationsgleichgewicht, braucht man den K_S bzw. den $\text{p}K_S$ - Wert.

Der $\text{p}K_S$ ist der negativ dekadische Logarithmus der Säuekonstante K_S . Er wird benutzt, um die Acidität von Säuren bei bestimmter Temperatur auszudrücken. Er ist also ein Maß für die Säurestärke. Je größer der $\text{p}K_S$, umso schwächer die Säure.

Die Säurekonstante K_S definiert sich wie folgt:

$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Monoanion})}{c(\text{undissoziierte Säure})}$$

Die Konzentration der undissoziierten Säure beträgt 0,1 mol/l. Da der $\text{pH} = -\lg(\text{H}^+)$, wird die Konzentration der Protonen mittels pH-Wertmessung ermittelt. Die Konzentration der H^+ - Ionen = die Konzentration des Monoanions.

Der K_S - Wert ist somit ermittelbar und aus dem K_S - Wert der $\text{p}K_S$ - Wert.

Säure c = 0,1 mol/l	K_{S1} - Wert (mol/l) (Theorie)	$\text{p}K_{S1}$ - Wert (Theorie)	$\text{p}K_{S1}$ - Wert (Praxis)
Essigsäure	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75	
Oxalsäure	$5,36 \cdot 10^{-2}$	1,27	

Die $\text{p}K_S$ - Werte differieren um mehr als 3 Zehnerpotenzen. Die Säurestärke der Oxalsäure ist durch den -I-Effekt der 2. COOH-Gruppe größer als die Säurestärke der Essigsäure, der solch ein elektronenziehender Substituent fehlt.

Der Satz „Doppelt soviel Carboxylgruppen = doppelt so sauer“ hat sich in diesem konkreten Fall nicht bewahrheitet.

Ein direkter Vergleich der K_S - Werte der Dicarbonsäuren mit denen der entsprechenden Monocarbonsäuren:

Säure	K_{S1} - Wert (mol/l)	K_{S2} - Wert (mol/l)
Propandisäure	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-6}$
Propansäure	$1,3 \cdot 10^{-5}$	-

Butandisäure	$6,21 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$
Butansäure	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-
Pentandisäure	$4,58 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$
Pentansäure	$1,6 \cdot 10^{-5}$	-
Hexandisäure	$3,85 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$
Hexansäure	$1,4 \cdot 10^{-5}$	-

Die niederen Glieder der Dicarbonsäuren sind stärker sauer als die entsprechenden Monocarbonsäuren.

Mit Entfernung der Carboxylgruppen voneinander nimmt die Säurestärke ab.

Die größte Acidität weist demnach die Oxalsäure auf. Die Bernsteinsäure (pK_{S1}) ähnelt größenordnungsmäßig der Monocarbonsäurenacidität.

2.3. Das thermische Verhalten der Dicarbonsäuren

Carbonsäuren und deren Salze, die am α - C-Atom einen elektronenziehenden Substituenten tragen, können beim Erhitzen CO_2 abspalten. Man nennt diesen Vorgang Decarboxylierung.

Die Reaktion läuft besonders gut ab, wenn der Substituent in α - Stellung eine Carbonyl- bzw. eine Carboxylgruppe ist. Diese Substituenten sind in der Lage, die beim Decarboxylierungsvorgang am α - C-Atom auftretende negative Ladung zu delokalisieren.

Versuch 2: Thermische Zersetzung von Malonsäure

Geräte:

Stativmaterial, Schlenk, Kühlfinger + 2 Wasserschläuche, rechtwinkliges Glasrohr, Gummischlauch, Kristallisierschale mit Silikonöl und Rührfisch, Magnetrührer (mit Heizplatte), Hebebühne, Kontaktthermometer

Chemikalien:

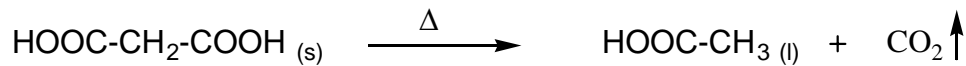
1 Spatelspitze Malonsäure

Durchführung

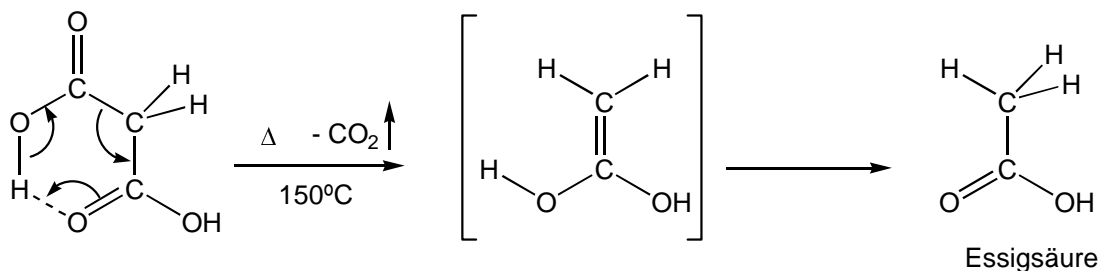
Man gebe 1 Spatelspitze Malonsäure in den Schlenk, verschlieÙe ihn mittels des Kühlfingers, stelle das Kühlwasser an und erhitze die Malonsäure im Siliconölbad für ca. eine halbe Stunde bei 180 - 190°C.

Auswertung:

Es handelt sich um eine intramolekulare Umlagerung unter CO₂- Abspaltung.



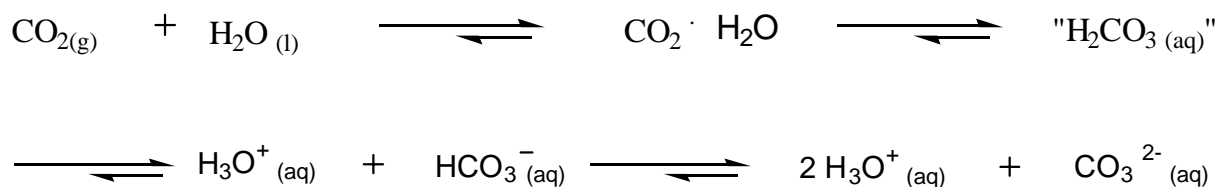
Mechanismus:

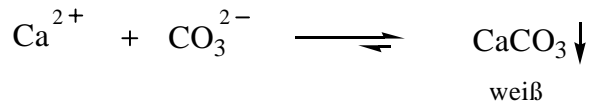


Die Malonsäure liegt mit Wasserstoffbrücken zwischen der Hydroxylgruppe und der Carbonylgruppe vor, so daß sich ein energetisch günstiger 6- Ring bildet. Bei Erhitzen reagiert sie unter CO₂-Abspaltung zu einer instabilen Zwischenstufe weiter, die man quasi als Enolform bezeichnen kann, die aber sogleich weiterreagiert und sich die Essigsäure ausbildet. Sie stellt quasi die stabilere Ketoform dar.

Nachweis:

Der CO₂- Nachweis erfolgt mittels Einleitung in Kalkwasser, wobei das CO₂ mit dem Wasser über das Gashydrat und über die freie Kohlensäure zum Hydrogencarbonat - und zum Carbonation weiterreagiert. Das Carbonation reagiert mit den Ca²⁺ - Ionen zum CaCO₃, welches weiß ausfällt.





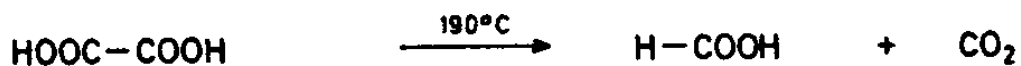
BLANCsche Regel (1907)

C5 u. niedrigere offenkettige Dicarbonsäuren gehen beim Erhitzen mit dehydratisierenden Mitteln wie Acetanhydrid in cyclische Anhydride über.

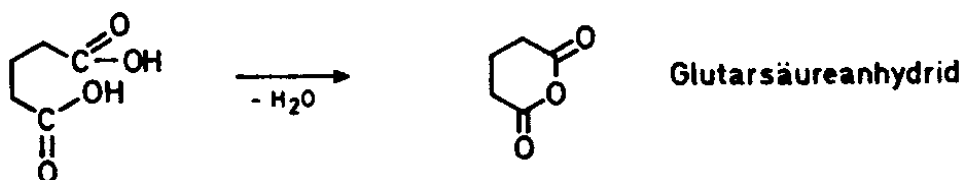
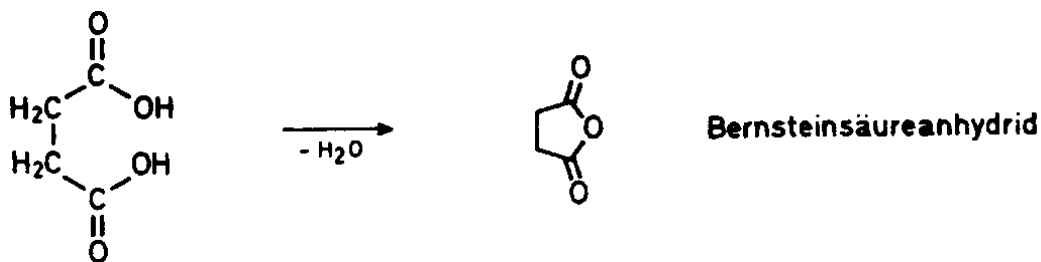
C6- u. höhere Dicarbonsäuren reagieren bei gleichen Bedingungen zu cyclischen Ketonen.

Bei alkylierten Derivaten versagt die Blanc'sche Regel gelegentlich.

1. Oxalsäure reagiert nach dem selben Prinzip wie die Malonsäure:

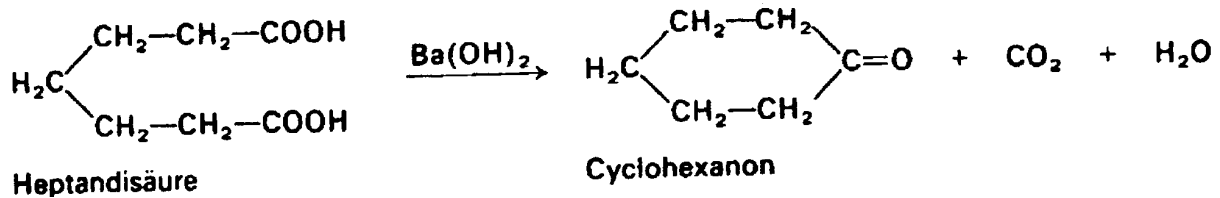
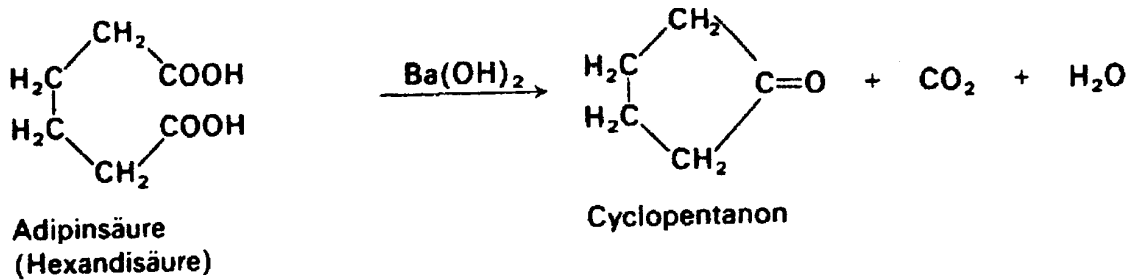


2. Die höheren Glieder sind nicht in der Lage, CO_2 abzuspalten, da ihnen am α -C-Atom ein elektronenziehender Substituent fehlt. Sie bilden bei Erhitzen unter Wasserabgabe cyclische Anhydride (stabile 5- und 6-Ringe).



Auch Maleinsäure und Phthalsäure reagieren nach diesem Prinzip.

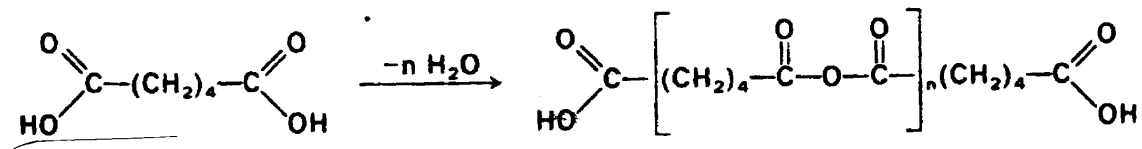
3. Die höheren Dicarbonsäuren bringen diese Voraussetzung nicht mehr mit. Sie bilden bei Basenzugabe unter Wasser- und CO_2 -Abgabe cyclische Ketone.



Der Mechanismus erfolgt wahrscheinlich wie folgt:

Durch den nucleophilen Angriff der Base kommt es zur Enolatbildung. Das Enolat greift intramolekular an der 2. Carboxylatgruppe nucleophil an. Es bildet sich ein β -Ketoester, der bei Erhitzen in CO_2 und ein Cycloketon zerfällt.

4. Bei normalen Erhitzen dieser Dicarbonsäuren (ab einem C_6 -Gerüst) kommt es zur Polymerbildung. Hier ist dies anhand der Adipinsäure gezeigt, welche beim Erhitzen und Wasserabspaltung zu einem polymeren Anhydrid reagiert.



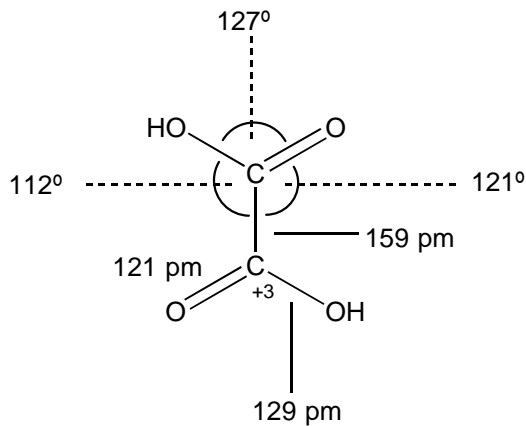
3. Oxalsäure

Die Oxalsäure ist die einfachste und bekannteste Dicarbonsäure, die Ethandisäure mit der Formel $\text{HOOC} - \text{COOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

1769 entdeckte Wiegand sie als Bestandteil des Pflanzenpreßsaftes des Waldsauerklees. Daher rührt auch der Name Kleesäure. 1776 stellten Bergmann und Scheele unabhängig voneinander erstmals die Oxalsäure in reiner Form durch Oxidation von Zucker mit HNO_3 her. Sie wurde damals auch Zuckersäure genannt.

Sie kristallisiert aus wäßriger Lösung als farblose, monokline Prismen (2 mol H_2O).

wasserfreie Oxalsäure:



Vorkommen

Die Oxalsäure ist die verbreitetste Pflanzensäure. Sie kommt als Ca-Salz als kristalline Ausscheidung in vielen Pflanzenzellen (bes. Algen und Flechten) vor. Als saures Kaliumoxalat findet man sie in Spinat, Sauerklee, Sauerampfer und Rhabarber. Auf 1 g Biomasse kommen 4-6 mg Oxalat.

Viele Pilze und Bakterien sind in der Lage, größere Mengen an Oxalsäure zu produzieren. Man findet deshalb in reifen süßen Früchten viel Oxalat.

Auch in Blut und Harn von Mensch und Tier kommen kleine Menge vor, die im Glycinstoffwechsel produziert werden. Die ausgeschiedene Gesamtmenge pro Tag sollte 15-20 mg betragen, kommt es zu einer vermehrten Ausscheidung, spricht man von Oxalurie.

Toxikologie:

Oxaläure wirkt ätzend (besonders auf Schleimhäute) und entzündungserregend. Eine Resorption durch die Haut und Schleimhaut kann zu einer resorptiven Vergiftung führen. Schon 5 g können tödlich sein. Deshalb auch die Kennzeichnung als „Gift“.

Es kommt zu einem Ca-Entzug im Blut, d.h. Ca^{2+} kann nicht mehr als Transmitter im Muskel und als second-messenger agieren. Es kann zu akuten Herz- und Kreislaufschäden (Erbrechen, Durchfall; Krämpfe) führen. Langfristig wird auch der Knochenaufbau verändert. Durch Ausfall von Ca-oxalat in der Niere (Harnstein) kann es zu einem Nierenverschluß (Verschluß der Nierenkanälchen) und Urämie kommen.

Eine 1. Hilfe Maßnahme ist Aufnahme von CaCl_2 - Lsg. oder Milch, die den Ca- Haushalt unterstützen und stabilisieren.

Eigenschaften:

Oxalsäure bildet kein inneres Anhydrid.

Bei raschem Erhitzen (oder auch mit konz. Schwefelsäure) zerfällt sie in CO, CO₂ und Wasser.

Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Sie ist eine sehr starke Säure ($K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$). Der Wert der ersten Stufe liegt um etwa 3 Zehnerpotenzen höher als der der Bernsteinsäure, kommt also sehr nahe an die Dissoziationskonstanten einiger Mineralsäuren heran.

Sie besitzt reduzierende Eigenschaften , wobei als Endprodukte CO₂ und H₂O entstehen.

3.1. Technische Herstellung:

Es gibt folgende technische Methoden, Oxalsäure herzustellen:

1. Oxidation von Kohlenhydraten, Glycolen, Olefinen, Acetylenen od. Acetaldehyd mit konz Salpetersäure (Kat.)
2. Thermische Dehydrierung von Natriumformiat zu Natriumoxalat
3. geringe Rolle: Salpetersäureoxidation von Kohlenhydraten
4. Nebenprodukt bei der Herstellung von Citronensäure durch Zuckergärung
5. historisch: saure Hydrolyse von Dicyan (Wöhler, 1824) (1. Naturstoffsynthese)

Versuch 3: Darstellung von Oxalsäure

Geräte:

1 Reagenzglas, 1 Reagenzglas mit Schliff, 1 Quickfitthülse, 1 rechtwinkliges Glasrohr, Bunsenbrenner, Kristallisierschale mit Wasser, Hebebühne, Tropfpipette, Holzspan, Stativmaterial

Chemikalien:

2-3 Spatelspitzen Natriumformiat (wasserfrei), 50 %ige Natronlauge, Ca(OH)₂ - Lsg. (gesättigt), verdünnte H₂SO₄, dest. Wasser

Durchführung:

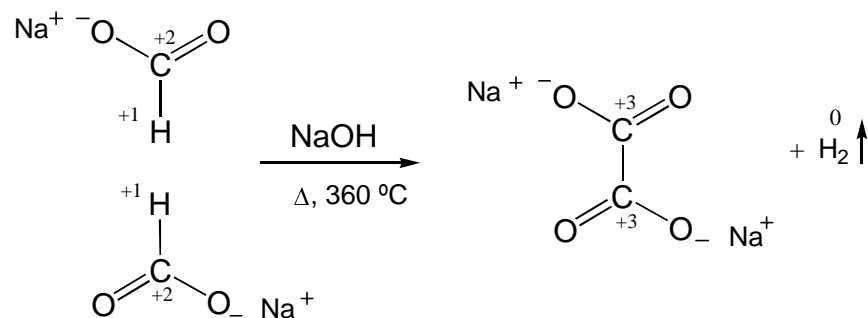
Man gebe 2-3 Spatelspitzen Natriumformiat (wasserfrei) in das Reagenzglas mit Schliff, füge 2-3 Tropfen 50 %ige Natronlauge hinzu und erhitze es rasch auf ca. 380°C.

Die richtige Temperatur ist erreicht, wenn Masse schmilzt und sich unter Gasentwicklung aufbläht. Das entweichende Gas wird über das Glasrohr in das mit dest. Wasser gefüllte Reagenzglas in der Kristallisierschale geleitet und somit aufgefangen. Man führe mit diesem Gas die Glimmspanprobe durch.

Der entstandene weiße Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Ca(OH)_2 - Lsg. versehen. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich in verdünnter Schwefelsäure wieder löst.

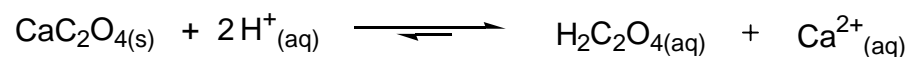
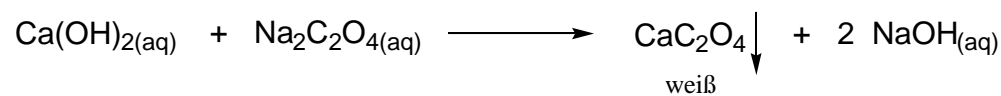
Auswertung:

Das entstandene Gas ist Wasserstoff.

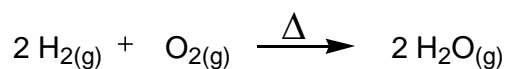


In einer alkalischen Schmelze bei 360°C reagiert das wasserfreie Natriumformiat in einer Dehydrierungsreaktion zu Natriumoxalat unter Wasserstoffabspaltung. Es findet eine Redoxreaktion statt, bei der der Wasserstoff von +1 zu 0 reduziert und der Kohlenstoff von +2 zu +3 oxidiert wird. Wahrscheinlich läuft diese Reaktion über Radikale ab.

Die Aufarbeitung erfolgt dann wie folgt:



H_2 - Nachweis: Glimmspanprobe



3.2. Verwendung:

Oxalsäure findet Verwendung als Textilhilfsmittel (als Beize in der Druckerei und Färberei, in Wäschereien zur Neutralisation der gewaschenen Artikel beim Spülen), zum Bleichen von Stroh, Federn, Stearin und Celluloid und auch zum Bleichen und Gerben von Leder.

Man kann mit Oxalsäure Rost- und Tintenflecken entfernen, da sich wasserlösliche Fe-Oxalatkomplexe durch Einsatz von Kleesalz (KH-Oxalat) bilden.

Sie dient außerdem zum Aufschließen von Stärke, zum Verseifen von Küpenfarbstoffestern, zum Drucken von Säurefarbstoffen auf Wolle und als Hilfsmittel im Indigoätzdruck.

Als Urtitersubstanz findet sie in der Alkali- und Manganometrie Verwendung. Auch zur quantitativen Ca^{2+} -Bestimmung wird sie benutzt.

Versuch 4 : Oxalsäure als Reduktionsmittel

Oxalsäure wird in der Permanganometrie zum „Einstellen“ von KMnO_4 -Lsg. verwendet.

Geräte:

N_2 - Kolben 250 ml, Tropftrichter mit Druckausgleich und Stopfen, rechtwinkliges Glasrohr, Reagenzglas, Bunsenbrenner, Stativmaterial

Chemikalien:

5 %ige Oxalsäurelösung, 5 %ige KMnO_4 - Lösung, gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Lösung

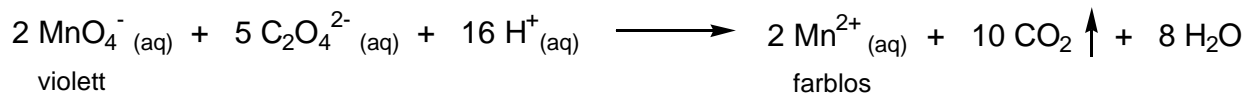
Durchführung:

Tropfenweise läßt man Kaliumpermanganatlösung zur Oxalsäurelösung fließen. Bis zum Einsetzen der Reaktion wird der Kolben mit schwacher Bunsenbrennerflamme erwärmt. Es entsteht ein Gas, welches in der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Lösung im Reagenzglas einen weißen Niederschlag erzeugt. Die violette KMnO_4 - Lösung wird farblos.

Auswertung:

Die Wirkungsweise des MnO_4^- ist pH- abhängig.

Im stark Sauren wird Mangan von +7 zu +2 reduziert, wobei der Kohlenstoff im Oxalation von +3 zu +2 im Kohlendioxid oxidiert wird.

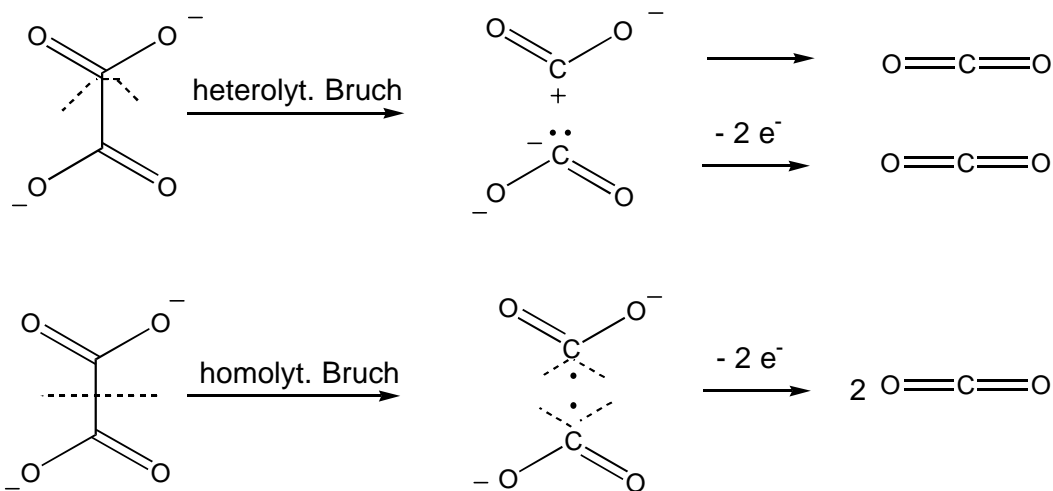


Nachweis:

Das entstandene CO_2 wird in eine gesättigte Ca(OH)_2 -Lsg. geleitet. Es fällt Ca-Carbonat als weißer Niederschlag von Calciumcarbonat aus.



Mechanismus der Oxidation von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:



Die Mn^{2+} -Ionen dienen als Katalysator (Autokatalyse). Diese müssen erst entstehen, deshalb zuerst langsame, dann rasche Entfärbung. Die Reaktion läuft unter Beteiligung verschiedener Ox-stufen des Mangans (IV, III) an der Oxidation ab.

4. Verwendung

Die niedersten Glieder finden Verwendung in Synthesen aller Art.

Die Dicarbonsäuren werden als Speisезusatz verwendet (Säuerungsmittel (Succin- u. Adipinsäure, Weinsäure)).

Außerdem dienen sie zur Herstellung von Polyamiden (z.B. Nylon), Polyestern, Harzen, Farbstoffen (aromatische Dicarbonsäuren), Schmiermitteln und Weichmachern.

4.1. Polyester aus Dicarbonsäuren

Es gibt verschiedene Polyester aus Dicarbonsäuren:

1. aromatische Polyester:

Sie besitzen mengenmäßig die größte technische Bedeutung und werden aus Therephthalsäure oder Phthalsäure mit zweiwertigen Alkoholen hergestellt.

Wichtige Beispiele sind PET (Poly(ethylterephthalat)) aus Therephthalsäure und Ethylenglycol und PBT (Poly(butylterephthalat)) aus Therephthalsäure und 1,4-Butylenglycol.

Diese Typen von Polyestern können durch Mitverwenden anderer aromat. Dicarbonsäuren (z.B. Isophthalsäure) bzw. durch Einsatz von Diol-Gemischen bei der Polykondensation in ihren Eigenschaften breit variiert und den unterschiedlichen Anwendungs-Gebieten angepaßt werden.

2. aliphatische Polyester:

Diese Polyester werden aus aliphatischen Dicarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen hergestellt.

Polyester aus Adipinsäure oder Sebacinsäure und Ethylenglycol werden als Weichsegmente für elastische Fasern, sekundäre Polymerweichmacher usw. verwendet.

Die Polyglutarat(e) werden als Weichmacher für PVC, Klebstoffe und Synthesekautschuk eingesetzt.

3. Alkyd-Harze:

Sie werden bei Temperaturen zwischen 200-250°C aus drei-oder mehrwertigen Alkoholen mit entweder zweiwertigen Säuren (Phthalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure) + Fettsäure (aus Leinöl,...) oder mit Säureanhydriden hergestellt.

Auch im Kork ist die Hauptkomponente Suberin eine hochmolekulare Verbindung aus Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren (insbes. Phellogensäure (C22) und Phloionolsäure (C18)) mit Ester- und Lactonstruktur.

4. Es gibt nun aber auch technisch wichtige ungesättigte Polyester aus ungesättigten D. und zweiwertigen Alkoholen

Versuch 5: Herstellung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure und GlycolGeräte:

Siliconölbad in Kristallisierschale, Hebebühne, 100 ml Erlenmeyerweithalskolben, Siedesteine, 3 Tropfpipetten, Stativmaterial, Kontaktthermometer, 2 Reagenzgläser mit Wasser

Chemikalien:

Glycol, Maleinsäure, konz. H₂SO₄

Durchführung:

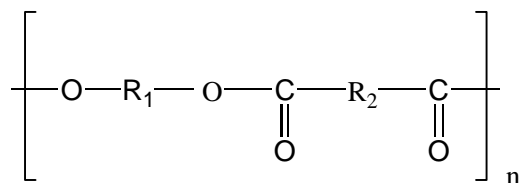
Man fülle 4,8 g Maleinsäure und 2,4 g Glycol in einen Erlenmeyerkolben, gebe rasch 4 Tropfen konz. Schwefelsäure und Siedesteine hinzu und erhitze es im Siliconölbad auf 180°C. Man nehme sobald es flüssig geworden ist, eine Probe und teste sie auf ihre Wasserlöslichkeit. Nach ein paar Minuten nimmt man erneut eine Probe und verfähre mit ihr wie mit Probe 1.

Wenn die Masse gelblich und sirupartig geworden ist und nur noch wenig Wasserdampf entweicht, ist die Reaktion beendet.

Auswertung:

Polyester werden mittels einer Polykondensationsreaktion hergestellt.

allg.: Polyester aus Diolen und Dicarbonsäure (-Derivaten)

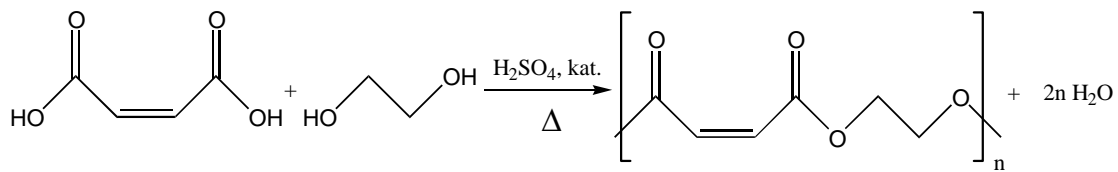


Reaktion:

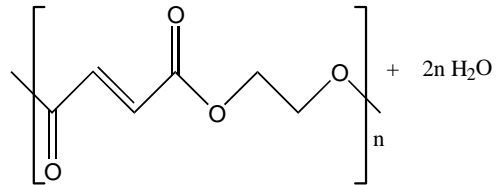
Maleinsäure reagiert mit Glycol unter Katalysatorwirkung beim Erhitzen zu einem ungesättigten Polyester unter Wasserabspaltung.

Es kommt größtenteils zur Isomerisierung der Maleinsäure zur Fumarsäuregruppierung. Außerdem kommt es zur Glycolanlagerung an die Maleinsäuredoppelbindung (bis zu 15%), so daß Ethergruppierungen entstehen. Die Folge ist, daß kein stöchiometrisches Arbeiten notwendig ist.

Das Produkt wird als ungesättigter Polyester (oder: ungesättigter Polyesterharz) bezeichnet.



bzw. Isomerie zu

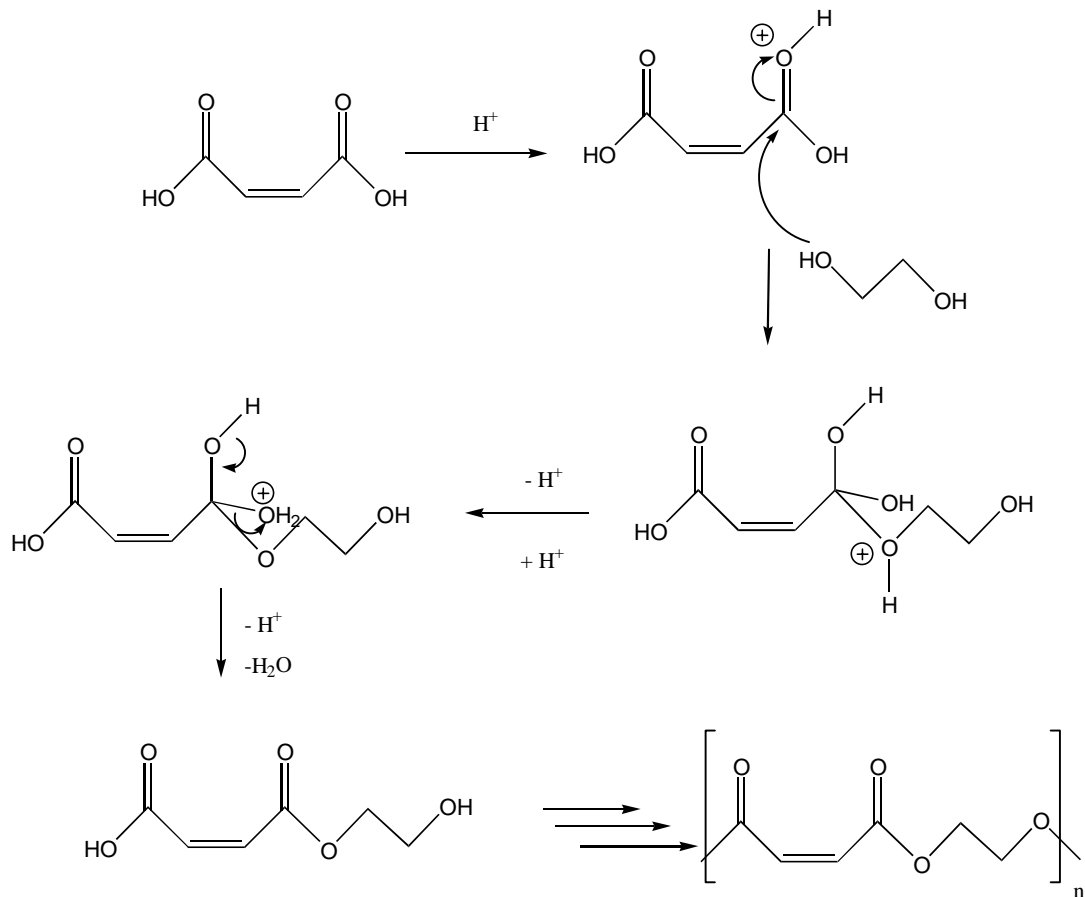
**Mechanismus:**

Durch die Katalysatoranlagerung wird die Elektrophilie des Carboxyl- C-Atoms erhöht, wodurch ein nucleophiler Angriff der Hydroxylgruppe des Glycols erleichtert wird.

Nach Umlagerung, d.h. nach H^+ -Wanderung wird die gute Abgangsgruppe Wasser erhalten.

Sowohl Wasser als auch der Katalysator werden unter Ausbildung eines Maleinsäureglycolesters abgespalten.

Diese Reaktion wird mehrmals durchlaufen, so daß es am Ende zur Polyesterbildung kommt.



Probe 1 der Reaktion ist noch wasserlöslich, da zu Beginn der Reaktion noch genügend Edukte vorhanden sind. Probe 2 hingegen zeigt keine Wasserlöslichkeit mehr, da die freien OH- und COOH-Gruppen mit fortgeschrittener Esterbildung seltener werden.

Die Doppelbindung des ungesättigten Polyesters wird durch Zugabe eines ungesättigten Monomers (meist Styrol) und unter Initiierung durch z.B. eines peroxidischen Starters vernetzt und damit ausgehärtet. Die Aushärtung erfolgt durch radikalische Copolymerisation. Man erhält sogenannte Duroplaste.

Verwendung:

Die ausgehärteten UP-Harze (ungesättigte Polyesterharze) finden Verwendung als Material für die Bau- und Elektroindustrie, das Transportwesen, den Schiffsbau und für die Herstellung von Formteilen unterschiedlichster Art für Getränke, Heizöl, Nahrungsmittel,....

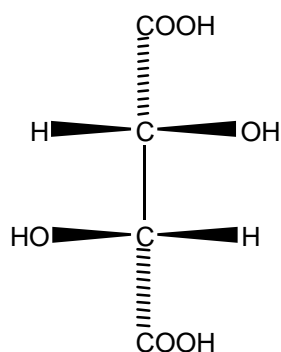
1990 lag der Verbrauch bei 1 625 000 t.

In der Technik werden folgende Dicarbonsäuren mit folgenden Alkoholen polykondensiert:

Maleinsäure-anhydrid		Ethylenglycol
Phthalsäure-anhydrid	mit	Propandiolen
Isophthalsäure		2,2- Dimethylpropylglycol
Therephthalsäure		oxylierten Bisphenolen

4.2. Brausepulver aus Weinsäure

Die Weinsäure ist die 2,3-Dihydroxybutandisäure oder 2,3-Dihydroxybernsteinsäure.



Die Weinsäure besitzt 2 stereogene Zentren.

Die 2 R, 3 R - Weinsäure ist eine starke Säure, die in vielen Pflanzen und Früchten vorkommt.

Die 2S, 3S -Form ist in der Natur sehr selten. Sie kommt nur in Blättern des westafrikanischen Baumes *Bankinia reticulata* vor. Die racemische Weinsäure (Traubensäure) kommt nicht in der Natur vor.

Eine wichtige Eigenschaft der Weinsäure ist ihre Fähigkeit, Schwermetall-Ionen wie Cu-, Fe-, Pb-Ionen (z.B. Fehlingsche Lösung) zu komplexieren.

Sie fällt als Nebenprodukt in der Weinerzeugung an.

Verwendung findet die Weinsäure in der Textil-Industrie als Reduktionsmittel, in Nahrungsmitteln (Speiseeis, Obstproduktion, Backpulver, Brausepulver, Limonaden, Gelees und Konditorwaren) und zur Herstellung von Fehlingsche Lösung, Brechweinstein und Weichmachern. Im Labor wird sie zur Racemattrennung und zur Herstellung chiraler Bausteine eingesetzt.

Ein Vergleich des Weinsäuregeschmacks mit dem der Citronensäure durch einen Fachmann für Geschmackscharakterisierung ergab folgende Charakterisierungen:

Weinsäure: herb, kräftig, burschikos

Citronensäure: mild, harmonisch, unauffällig

Versuch 6: Brausepulver aus Weinsäure

Geräte:

Reibschale mit Pistill, Becherglas (400ml)

Chemikalien:

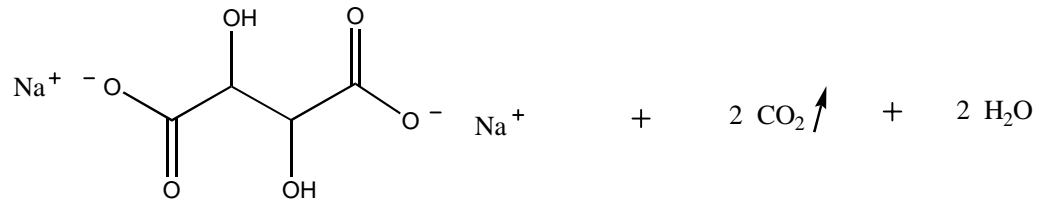
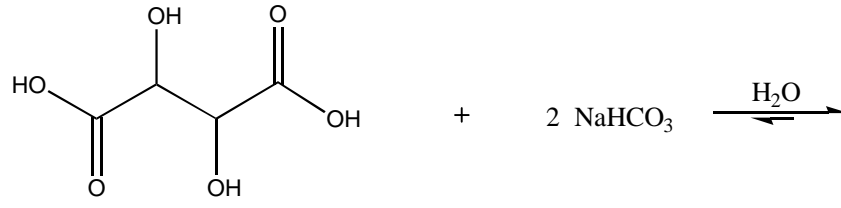
Weinsäure, NaHCO_3 , Wasser

Durchführung:

Etwa 2 g Natriumhydrogencarbonat und etwa 2 g Weinsäure werden gründlich verrieben. Das Stoffgemisch wird dann in 200 ml Wasser geschüttet. Unter starkem Aufschäumen entweicht ein Gas.

Auswertung:

Weinsäure reagiert in Gegenwart von Wasser in einer Säure-Base-Reaktion heftig mit Natriumhydrogencarbonat unter CO_2 -Entwicklung. Es entsteht Natriumtartrat.



Literatur:

1. CD Römpp Chemie Lexicon - Version 1.0, Stuttgart/ New York, Georg Thieme Verlag, 1995
2. Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Bd. 5, 12, 13, 18, VCH-Weinheim
3. Ullmann`s *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A8, VCH Verlagsgesellschaft, 1995
4. Naturwissenschaften im Unterricht Chemie - *Carbonsäuren-*, **8**, (1997), Nr. 41
5. PdN-Ch.6/ 37. Jahrgang, 1988
6. PdN-Ch. 2/ 83
7. PdN-Ch. 5/ 80
8. Beyer/ Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*
9. Stapf/ Hradetzky, *Chemische Schulversuche* Teil 3, Berlin, 1971
10. M. Just, A. Hradetzky, *Chemische Schulversuche* Band 4, Organische Chemie, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/ M, 1978
11. E. Finkenrath, Praxis 20, 1971
12. PHYWE-Schriftenreihe Rolf Flügel „ *Die Chemie in Versuchen Teil II, Organische Chemie*“, Göttingen, 1971
13. E. Gerstner, *Versuchsvorschriften und Script zum Praktikum*
14. Breitmaier, Jung, *Organische Chemie II*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1983
15. J. Budderus, *Grundlagen der organischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1980
16. H. Beyer, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 18. Aufl., S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1976