

Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts

WS 08/09

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent: Jan Schäfer

Name: Sarah Henkel

Datum: 09.12.2008

Gruppe 8: Ester, Fette, Seifen und Tenside

Versuch: Veresterung von Zitronensäure mit unterschiedlichen Alkoholen (Assi)

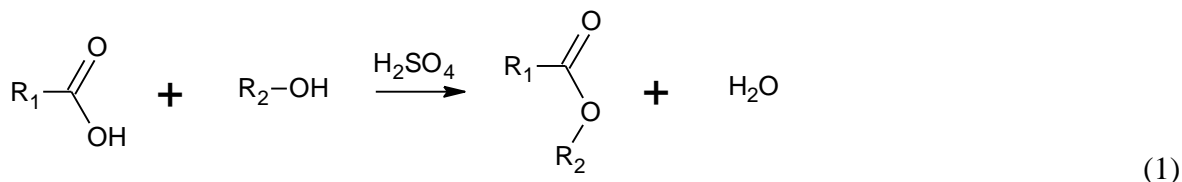
Zeitbedarf

Vorbereitung: 10 Minuten

Durchführung: 1 Stunde

Nachbereitung: 10 Minuten

Reaktionsgleichung



Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Formel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schul-einsatz
Wasserfreie Zitronensäure	(HOOC-CH ₂) ₂ C(OH)(COOH)	27 g	36	24/25	Xi	S I
1-Propanol	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -OH	11,8 g	11-41-67	2-7-16-24-26-39	F, Xi	S I
1,3-Propandiol	CH ₃ -CHOH-CH ₂ OH	7,5 g	-	-	-	S I
Glycerin	HO-CH ₂ -CHOH-CH ₂ OH	6 g	-	-	-	S I

	CH ₂ -OH					
Konzentrierte Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	1,5 mL	35	26-30-45	C	S II

Geräte

- 3 50 mL-Reagenzgläser
- 3 kleine Reagenzgläser mit passendem Stopfen
- 1 L-Becherglas
- Magnetrührer
- 3 Glasstäbe
- Stativmaterial
- Saugfähiges Papier (z.B. Toilettenpapier)

Aufbau



Abb. 1: Gemisch aus Zitronensäure und Alkohol.



Abb. 2: Reagenzgläser mit langem saugfähigem Stopfen.



Abb. 3: Reagenzgläser im Wasserbad.



Abb. 4: Farbveränderung nach der Reaktion.

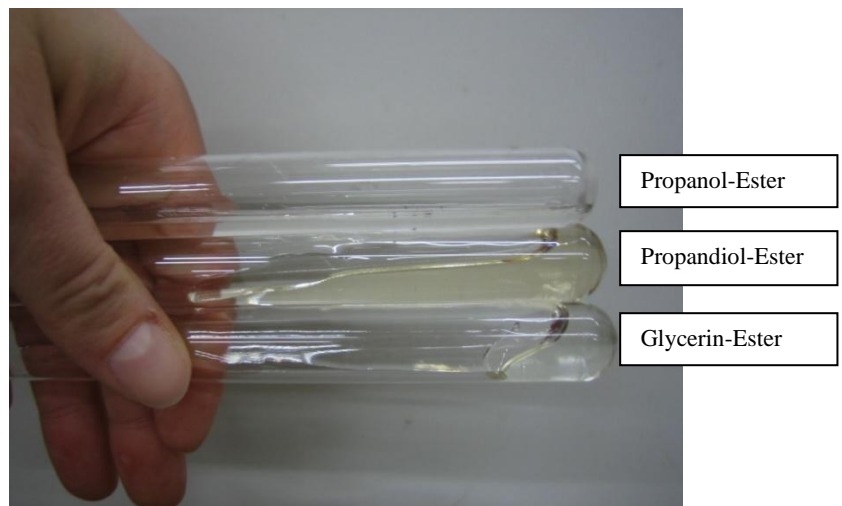


Abb. 5: Viskosität der entstandenen Ester.

Durchführung

In die drei großen Reagenzgläser werden jeweils 9 g Zitronensäure und 1,5 mL konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Dann werden in Reagenzglas 1 11,8 g 1-Propanol, in Reagenzglas 2 7,5 g 1,3-Propandiol und in Reagenzglas 3 6 g Glycerin gegeben und jeweils mit einem Glasstab verrührt. Die Reagenzgläser werden dann lose mit einem langen Stopfen aus saugfähigem Papier verschlossen, um das gebildete Wasser zu binden. In dem 1 L-Becherglas wird Wasser zum Sieden gebracht. Danach werden die großen Reagenzgläser so in das Becherglas eingespannt, sodass sie möglichst tief eintauchen. Sie bleiben dann eine halbe Stunde in dem Wasserbad stehen. Zwischendurch wird mit einem Glasstab umgerührt. Nachdem sie aus dem Wasserbad entnommen wurden, lässt man sie abkühlen. Anschließend können die entstandenen Ester auf ihre Viskosität geprüft werden, indem man mit einem Glasstab umrührt und indem man den Reagenzglasinhalt in ein kleines Reagenzglas überführt und diese dann mit einem Stopfen verschließt. Durch Neigen wird das Fließverhalten beobachtet.

Beobachtung

Beim Erhitzen beginnt sich die feste Zitronensäure langsam in dem jeweiligen Alkohol zu „lösen“. Bei der Reaktion entsteht Wasser, das sich allmählich in dem Papierstopfen ansammelt. Beim Rühren ist festzustellen, dass sich die Ester der mehrwertigen Alkohole deutlich schlechter rühren lassen, als der des Einwertigen. Das Gleiche ist auch beim Fließverhalten zu beobachten. Der Propanol-Ester ist sehr flüssig und fließt dementsprechend schnell. Der Pro-

pandiol-Ester fließt zwar noch recht gut, aber schon langsamer als der erste. Der Glycerin-Ester fließt am langsamsten.

Entsorgung

Die Lösungen werden in den Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

In diesem Versuch geht es um die Veresterung verschiedener **Alkohole** mit Citronensäure. Die Alkohole unterscheiden sich dabei in ihrer Wertigkeit. Der Versuch wurde mit dem einwertigen Alkohol 1-Propanol, dem zweiwertigen Alkohol 1,3-Propanol und dem dreiwertigen Alkohol Glycerin durchgeführt. Im Folgenden sind die Strukturformeln zum Vergleich aufgeführt.

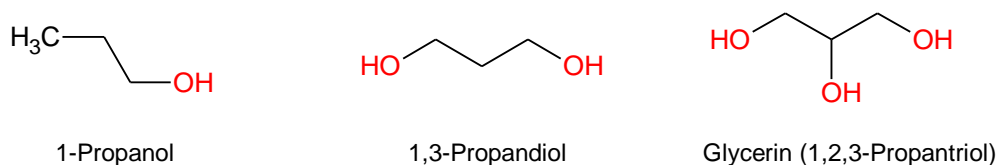


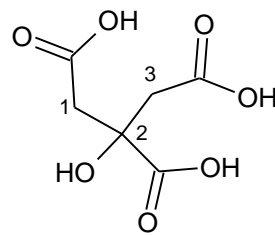
Abb. 6: Strukturformeln der verschiedenwertigen Alkohole.

Bei mehrwertigen Alkoholen sind mehrere Hydroxylgruppen in einem Molekül enthalten. Im Namen wird dies durch das griechische Zahlwort di-, tri-, tetra-, usw. kenntlich gemacht. Das Zahlwort geht der Endung -ol voraus. Ein zweiwertiger Alkohol ist demnach ein Diol. Weiterhin ist es nur möglich, dass eine einzige Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom gebunden ist, da es bei einer Verbindung mit zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom zur Bildung einer Carbonylverbindung unter Abspaltung von Wasser käme.

Citronensäure ist in einer Vielzahl von Lebensmitteln enthalten. Sie kommt in zahlreichen Früchten als vorherrschende Säure vor, z.B. in Zitronen, Orangen, Ananas, Preisel-, Johannis- und Erdbeeren. Carl Wilhelm Scheele (1742 – 1786) entdeckte und isolierte in den Jahren 1769 – 1785 viele organische Säuren aus ihren natürlichen Vorkommen. Zu diesen Säuren gehörten neben der Citronensäure auch Wein-, Milch-, Äpfel- und Oxalsäure.

Sie gehört zur Klasse der organischen Hydroxy-Carbonsäuren. Der systematische Name der Citronensäure nach IUPAC ist 2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure. Die Strukturformel ist

in Abbildung 7 zu sehen. Wie an der Strukturformel zu erkennen ist, besitzt die Citronensäure drei Carbonsäuregruppen, von denen jeweils ein Proton ab gespalten werden kann.



Citronensäure

Abb. 7: Strukturformel der Citronensäure.

Die Kristalle der Citronensäure sind rhombische Prismen, die leicht in Wasser löslich sind. Ihre Salze werden Citrate genannt, von denen das Calciumcitrat zu den wenigen Salzen gehört, die in heißem Wasser schlechter löslich sind, als in kaltem. In konzentrierter Schwefelsäure spaltet die Citronensäure Wasser und Kohlenstoffdioxid ab und bildet damit die Acetondicarbonsäure.

Die Citronensäure kommt in der Natur in Margarine als Säuerungsmittel vor und ist auch in Gelierzucker und Milch enthalten. In kleinen Mengen kommt sie sogar im Blut und im Harn vor und ist ein bedeutendes Zwischenprodukt im Stoffwechsel. Sie wird vielen Lebensmitteln als Konservierungsmittel beigesetzt, das völlig unschädlich ist. Lebensmittel, die mit Citronensäure versetzt sind, erhalten die Bezeichnung E330 für Citronensäure als Zusatzstoff. Weiterhin wird sie auch in Reinigungsmitteln zum Entkalken eingesetzt. In Blutkonserven verhindert sie die Blutgerinnung und in der Textilindustrie kann sie zum Entfärben von Tintenflecken genutzt werden.

Ester stellen die wichtigste Gruppe der Carbonsäurederivate dar. Sie nehmen besonders in der Natur eine bedeutsame Rolle ein, da sie größtenteils charakteristische, angenehme Gerüche haben, die in natürlichen oder künstlichen Fruchtaromen vorkommen. Besonders die niedermolekularen Ester kommen als Aromastoffe in Früchten vor. Doch auch im Tierreich haben sie eine wichtige biologische Funktion. Dort treten sie als Pheromone bzw. Pheromonbestandteile auf. In der Industrie beschränkt sich die Verwendung größtenteils auf den Einsatz als Lösungsmittel. Butylbutanoat wird anstelle des umweltschädlichen Trichlorethans, das die Ozonschicht angreift, als Reinigungsflüssigkeit bei der Herstellung von Computerchips und dergleichen eingesetzt. In der Polymerchemie werden höhere, nichtflüchtige Ester als

Weichmacher verwendet. So zum Beispiel für flexiblere Rohrleitungen (Gummirohre und Polsterungen).

Bei der Nomenklatur der Ester gibt es zwei Möglichkeiten zur Benennung. Zum einen kann der Name der Säure vorgehen. Er wird dann gefolgt vom Alkyl des Alkohols und schließlich der Endung –ester. Weiterhin wird eine andere Benennung benutzt, die die Ester als Alkanoate bezeichnet. Dabei werden sie als „Alkylsalze“ der Carbonsäuren aufgefasst. Folglich kann die Verbindung aus Essigsäure und 1-Pentanol entweder Essigsäurepentylester oder Pentylacetat heißen. Letztendlich handelt es sich um die gleiche Verbindung.

Ester lassen sich aus der Reaktion eines Alkohols mit einer Carbonsäure gewinnen. Sie entstehen aber auch mit Carbonsäureanhydriden und Acylhalogeniden. Die Esterbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion, die durch Säure katalysiert wird. Die Säure beschleunigt in diesem Fall die Protonierung des Carbonylsauerstoff-Atoms. Dies gestaltet den nukleophilen Angriff um einiges leichter. Bei dem Mechanismus handelt es sich um eine Additions-Eliminierungs-Reaktion, da zunächst der Alkohol an die Carbonsäure addiert wird und anschließend Wasser eliminiert wird.

Die in Gleichung (1) aufgeführte allgemeine Reaktionsgleichung, nach der eine Esterbildung erfolgt, ist wie gesagt, eine Gleichgewichtsreaktion. Das Gleichgewicht stellt sich bei hoher H^+ -Ionenkonzentration und erhöhter Temperatur relativ schnell ein. Da die Geschwindigkeit der Esterbildung von der H^+ -Ionenkonzentration abhängig ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur H^+ -Ionenkonzentration. Auch für diese Gleichgewichtsreaktion lässt sich das Massenwirkungs-Gesetz aufstellen:

$$K = \frac{[Ester] \cdot [Wasser]}{[Säure] \cdot [Alkohol]} \quad (2)$$

Da das Ziel der Veresterung eine besonders hohe Konzentration an Ester ist, kann für eine quantitative Überführung der Säure in den Ester die Gleichung (2) umgestellt werden.

$$[Ester] = K \cdot \frac{[Säure] \cdot [Alkohol]}{[Wasser]} \quad (3)$$

An Gleichung (3) ist deutlich zu erkennen, dass eine maximale Ausbeute von Ester nur durch die Erhöhung der Alkoholkonzentration und die Erniedrigung der Konzentration an Wasser möglich ist. Da ständig neues Wasser gebildet wird, muss dieses aus dem Gleichgewicht ent-

fernt werden, was durch die zuvor dazugegebene konzentrierte Schwefelsäure erfolgt. Konzentrierte Schwefelsäure kann aufgrund ihres Hydratationsvermögens eine bestimmte Menge an Wasser binden.

Die Reaktion in diesem Versuch verläuft über den folgenden allgemeinen Reaktionsmechanismus:

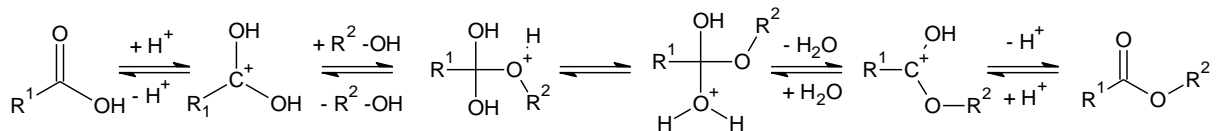
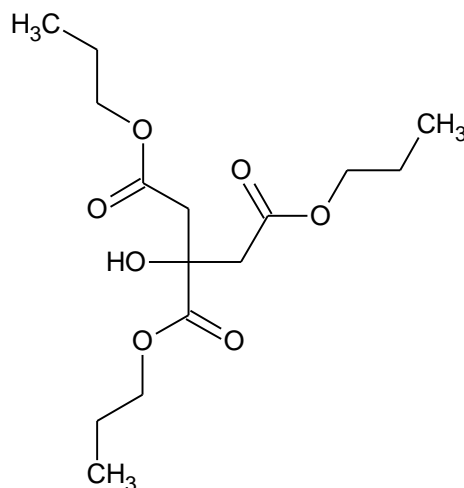


Abb. 8: Allgemeiner Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung.

Der Unterschied in der Veresterung liegt in der Wertigkeit des Alkohols. Bei dem einwertigen Alkohol ist nur eine Hydroxylgruppe vorhanden, die dementsprechend mit einer Carbonsäure (in diesem Fall Citronensäure) zu einem Ester reagieren kann. Die Citronensäure hat drei Carbonsäuregruppen, mit denen eine Reaktion zum Ester stattfinden kann. An jede dieser Säuregruppen kann eine Anlagerung des einwertigen Alkohols geschehen. Dabei entsteht ein Molekül mit drei Estergruppen.



1,2,3-Citronensäuretripropylester

Abb. 9: Reaktionsprodukt nach der Veresterung des einwertigen Alkohols.

Der zweiwertige Alkohol 1,3-Propandiol besitzt dagegen zwei Hydroxylgruppen und kann somit mit beiden zu einem Ester reagieren. Dies führt zu einer größeren Variation und vor allem auch einer größeren Vernetzung der Moleküle untereinander. Bei Glycerin ist dieser Effekt noch viel deutlicher zu erkennen. Alle drei Hydroxylgruppen haben die Möglichkeit,

mit drei Carbonsäuregruppen der Citronensäure zu reagieren und einen komplex vernetzten Ester zu bilden. Durch diese Quervernetzungen, die daraus resultieren, nimmt der entstandene Ester an Viskosität zu. Dies ist in Abbildung 5 veranschaulicht dargestellt. Der Ester des einwertigen Alkohols ist relativ flüssig und besitzt damit eine schnelle Fließgeschwindigkeit. Die Fließgeschwindigkeit nimmt jedoch mit der Anzahl der Hydroxylgruppen an den Alkoholmolekülen deutlich ab. Der Zweiwertige zeigt zwar die Eigenschaften einer Flüssigkeit, indem er fließt. Dies geschieht jedoch um einiges langsamer als beim Einwertigen. Das Extrem bildet der Glycerinester, der zunächst gar nicht zu fließen scheint und eher eine stark viskose Masse ist, die sich langsam in Richtung des Reagenzglasausganges bewegt.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung

Die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen wird im Grundkurs wie auch im Leistungskurs im ersten Halbjahr der Jahrgangsstufe 11 thematisiert. In diesem Versuch wird jedoch noch einmal speziell auf die unterschiedlichen Alkohole mit ihrer unterschiedlichen Wertigkeit eingegangen. Dies dient zugleich der Wiederholung des Themas Alkohole, was kurz vorher behandelt werden soll. Auch die Carbonsäuren gehören zu einem bereits bekannten Themenabschnitt. Da in diesem Versuch sozusagen drei Themenbereiche miteinander verknüpft werden, eignet er sich besonders gut am Ende einer Lerneinheit zur Wiederholung vor einer Klausur.

2 Aufwand

Die Vorbereitung dauert zwar nicht sehr lange, aber da die Reagenzgläser alleine eine halbe Stunde im heißen Wasserbad stehen müssen und dann wieder abkühlen sollen, geht sehr viel Zeit für diesen Versuch drauf. Er kann nur in einer Doppelstunde durchgeführt werden und muss so organisiert sein, dass die Wartezeit für einen Theorieeinschub genutzt werden kann.

3 Durchführung

Der Versuch funktioniert auf jeden Fall. Es ist nur problematisch, am Ende die Veresterungsprodukte des zweiwertigen und des dreiwertigen Alkohols in ein kleines Reagenzglas umzugießen. Da der Glycerin-Ester sehr viskos ist, dauert es natürlich sehr lange, bis er von einem in das andere Reagenzglas gegeben wurde. Es bietet sich vielleicht an, schon vor der Abkühlphase einen Teil des Esters aus dem großen in das kleine Reagenzglas zu gießen. Möglicher-

weise lässt er sich im heißen bzw. warmen Zustand doch noch etwas besser gießen. Außerdem kann so ein Teil der Wartezeiten zusammengelegt werden, sodass insgesamt Zeit gespart wird.

Literatur

- [1] PdN Chemie in der Schule 8/55 Seite 42-43.
- [2] Soester Liste. Version 2.7.
- [3] Hessischer Lehrplan: Chemie. 2008.
- [4] Vollhardt, K. P. C. und Neil E Schore: Organische Chemie. Übersetzungs-Hrsg: Holger Butenschön. Vierte Auflage. WILEY-VCH. Weinheim **2005**.
- [5] Mortimer, Charles, E. und Ulrich Müller: Das Basiswissen der Chemie. 8., komplett überarbeitete und erweiterte Auflage. Thieme Verlag. Stuttgart **2003**.
- [6] Beyer, Walter: Lehrbuch der Organischen Chemie. 24., überarbeitete Auflage mit 155 Abbildungen und 24 Tabellen. S. Hirzel Verlag. Stuttgart **2004**.