

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Katrin Hohmann

Name: Johannes Hergt

Datum: 7.12.2010

Gruppe 7: Aldehyde und Carbonsäuren

Assi-Versuch: Verteilungskoeffizient von Carbonsäuren für Wasser und Octanol

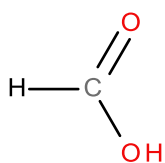
Zeitbedarf

Vorbereitung: 30 Minuten (inkl. Ansetzen der Lösungen)

Durchführung: 60 Minuten

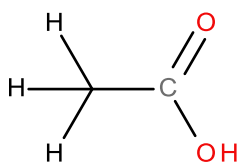
Nachbereitung: 10 Minuten

Beteiligte Moleküle

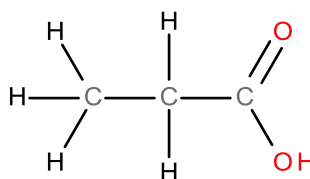


Ameisensäure

Abb. 1: Beteiligte Moleküle.



Essigsäure



Propionsäure

Chemikalien ^[1,2]

Tab.1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
1-Octanol	$C_8H_{18}O_{(l)}$	3 x 15 mL	36	26	Xi	S1
Ameisensäure (0,2 mol/L)	$CH_2O_{2(l)}$	15 mL				S1
Essigsäure (0,2 mol/L)	$C_2H_4O_{2(l)}$	15 mL				S1
Propionsäure (0,2 mol/L)	$C_3H_6O_{2(l)}$	15 mL				S1
Natronlauge (0,1 mol/L)	$NaOH_{(aq)}$	Titration-Lösung				S1
Phenolphthalein-Lösung	$C_{20}H_{14}O_4$	je 3 Tropfen	45-62-68	53-45	T	S1

Geräte

- Messkolben (100 mL)
- Erlenmeyerkolben
- Bürette
- Bürettenhalter
- Magnetrührer mit Rührfisch
- Stativmaterial

Aufbau

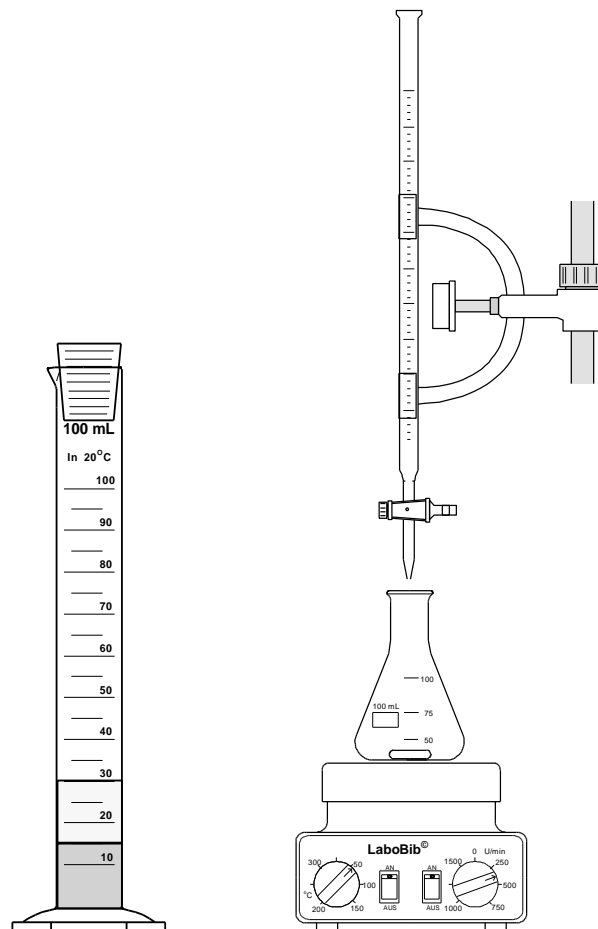


Abb. 2: Versuchsaufbau.

Durchführung

In einen 100 mL Messkolben werden 15 mL einer 0,2 molaren Ameisensäure (im zweiten Ansatz: 0,2 molare Essigsäure, im dritten Ansatz: 0,2 molare Propionsäure) vorgelegt und anschließend 15 mL 1-Octanol zugeführt. Nun wird der Messkolben (mit Stopfen) 15 Minuten lang geschüttelt.

10 mL werden der unteren, wässrigen Phase entnommen, in einen 100 mL Erlenmeyerkolben überführt und mit ca. 20 mL Wasser verdünnt. Anschließend wird mit 0,1 molarer Natronlauge titriert (Indikator: Phenolphthalein).

Beobachtung

Wird 1-Octanol der Carbonsäure zugeführt, bilden sich sofort zwei Phasen. Auch nach 15-minütigem Schütteln trennen sich diese wieder. Bei der anschließenden Titration erfolgt ein Farbumschlag von farblos nach pink-violett.

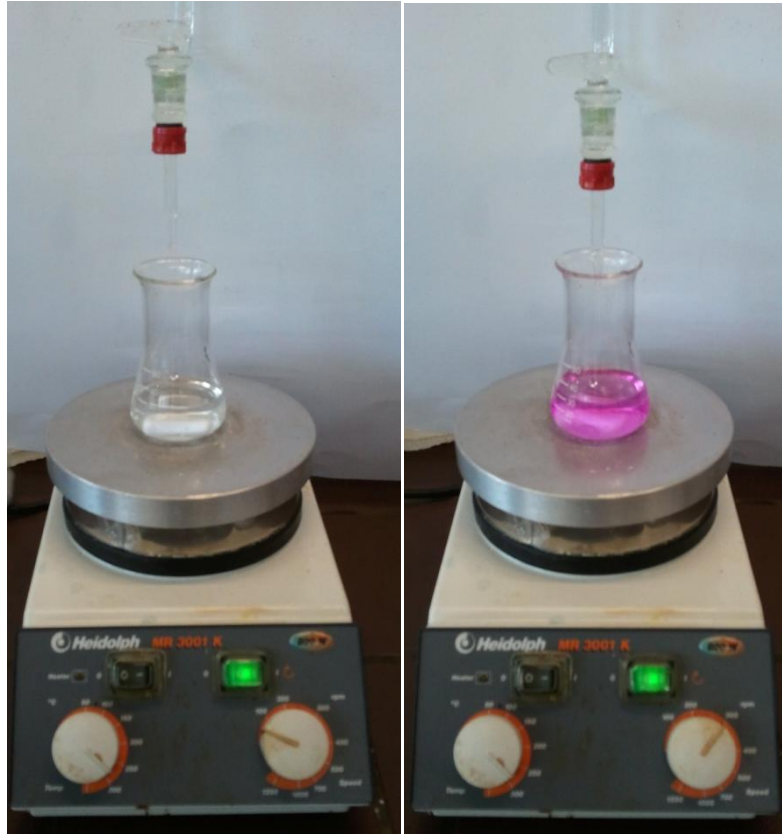


Abb. 2: Farbumschlag bei Titration von farblos nach pink-violett.

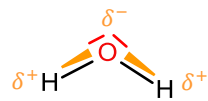
Der Farbumschlag erfolgt im Fall der Ameisensäure bei der Zugabe von 15,7 mL der Natronlauge. Für Essigsäure erfolgt er bei 12,1 mL und für Propionsäure bei 4,8 mL.

Entsorgung

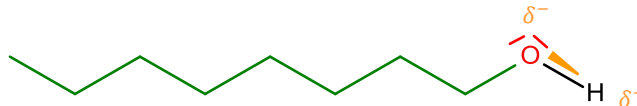
1-Octanol wird im Sammelbehälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt. Die Carbonsäuren werden neutralisiert in den Abguss gegeben.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse ^[4-6]

Die Lipophilie chemischer Moleküle spielt eine wichtige Rolle in der Medizin. Insbesondere für die Entwicklung und Wirkung von Arznei- und Betäubungsmitteln ist deshalb der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient als mögliches Maß der Lipophilie (und auch der Hydrophilie) von besonderer Bedeutung. Da Bioorganismen vor allem aus Fettgewebe und Wasser bestehen, können mit Hilfe des Koeffizienten Aussagen über Wirkungsweisen oder Wirkungsgrade verschiedener Medikamente gemacht werden.



polares
Wassermolekül



großer aliphatischer, unpolarer Teil
des Octanols

Abb. 3: Wasser (l.) und Octanol (r.).

Werden Octanol und Wasser zusammengegeben, bilden sich zwei nicht mischbare Phasen. Wird eine weitere Chemikalie zugeführt, so beschreibt der Verteilungskoeffizient als dimensionslose Größe das Verhältnis der Konzentrationen der Chemikalie in beiden nicht mischbaren Lösungsmitteln (Zweiphasensystem):

$$P_{OW} = \frac{C_{n-Octanol}}{C_{Wasser}} = \left[\frac{mol/L}{mol/L} \right]$$

Anhand der Formel ist zu erkennen, dass der P_{OW} -Wert mit zunehmender Löslichkeit der Chemikalie in Octanol größer wird. Je nachdem, welcher Stoff untersucht wird kann der Verteilungskoeffizient Werte zwischen 10^{-3} und 10^{12} annehmen. Aus diesem Grund wird der Logarithmus von P_{OW} gebildet.

Im Versuch wurden je 15 mL 0,2 molarer Carbonsäuren eingesetzt. Das bedeutet, dass in den Octanol-Wasser-Mischungen jeweils 3 mmol der jeweiligen Carbonsäure vorlagen.

$$0,2 \frac{mol}{L} \cdot 0,015 L = 3 \cdot 10^{-3} mol = 3 mmol$$

Nun wurden 10 mL der wässrigen Phase mit einer 0,1 molaren Natronlauge titriert. Zur Berechnung des in der wässrigen Phase noch vorliegenden Anteils an Carbonsäure kann folgende Gleichung verwendet werden.

$$n_{Wasser} = V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot t_{NaOH} \cdot VF$$

n_{Wasser} : Stoffmenge an Carbonsäure in Wasser

V_{NaOH} : Verbrauch an Natronlauge als Maßlösung

c_{NaOH} : Konzentration der Natronlauge

t_{NaOH} : Titer der Natronlauge (wurde auf Grund fehlender Fixanallösung nicht bestimmt: $t = 1$)

VF: Verfielfältigungsfaktor

Für die Titration von 10 mL der Ameisensäurehaltigen wässrigen Lösung wurden 15,7 mL Natronlauge verbraucht.

$$n_{Wasser} = 0,0157 L \cdot 0,1 \frac{mol}{L} \cdot 1,5 = 0,002355 mol \approx 2,36 mmol$$

Daraus ergibt sich eine Stoffmenge von Ameisensäure in der unteren, wässrigen Phase von ca. 2,36 mmol. Dies bedeutet, dass sich in der organischen Phase (3 mmol - 2,36 mmol) 0,64 mmol Ameisensäure gelöst haben. Da die organische und die wässrige Phase in der Menge gleich groß waren (beide jeweils 15 mL), kann aus den berechneten Stoffmengen direkt der Verteilungskoeffizient P_{OW} berechnet werden.

$$P_{OW} = \frac{0,64}{2,36} \approx 0,271$$

$$\log(P_{OW}) = \log 0,271 \approx \underline{\underline{-0,57}}$$

Der im Versuch ermittelte logarithmierte Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient beträgt somit $\log P_{OW} = -0,57$. Der Literaturwert beträgt $P_{OW} = -0,54$ ^[2]. Dies entspricht einer Abweichung von 5,6 %.

Auf gleiche Weise können nun die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der Essigsäure und der Propionsäure bestimmt werden. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Tab. 2 aufgeführt.

Tab 2.: Versuchswerte und Berechnungen.

Carbonsäure	Verbrauch an NaOH (in mL)	P_{OW} (Versuchswert)	$\log P_{OW}$ (Versuchswert)	$\log P_{OW}$ (Literaturwert) ^[2]	Abweichung (in %)
Ameisensäure (Methansäure)	15,7	0,271	- 0,57	- 0,54	5,6 %
Essigsäure (Ethansäure)	12,1	0,653	- 0,19	- 0,17	10,5 %
Propionsäure (Propansäure)	4,8	3,17	0,5	0,33	34 %

Die hohen Abweichungen der experimentell ermittelten Werte von den theoretischen sind u.a. darauf zurückzuführen, dass die angegebenen Konzentrationen der Carbonsäuren auf den Chemikalienflaschen nicht sehr genau waren. Deshalb lagen die Konzentrationen der angesetzten Lösungen mit großer Wahrscheinlichkeit nicht genau bei 0,2 mol/L.

Trotz der Abweichungen ist aus den Werten ein klarer Trend abzulesen: Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette der Carbonsäure, der homologen Reihe der Carbonsäuren folgend, nimmt der logarithmische Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient zu. D.h. dass die Lipophilie von der Ameisensäure zur Propionsäure zunimmt. Aufgrund der negativen logarithmierten Verteilungskoeffizienten sind die Ameisensäure und die Essigsäure besser in Wasser als in Octanol löslich. Die Propionsäure mit einem positiven Wert löst sich hingegen besser im organischen Lösungsmittel als in Wasser.

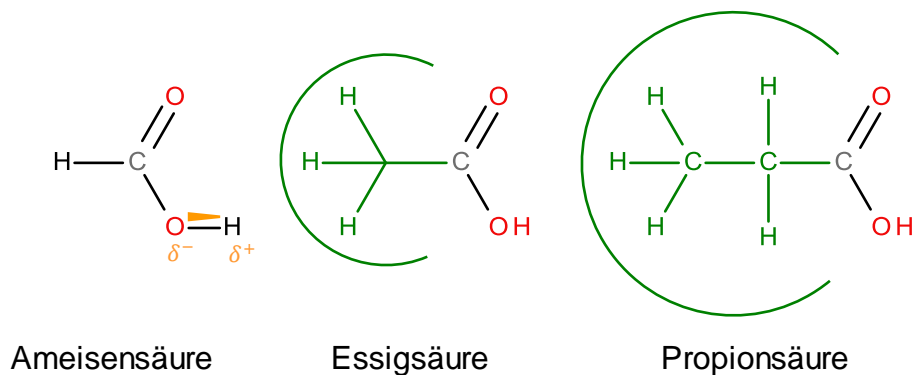


Abb. 4: Die eingesetzten Carbonsäuren mit zunehmend größerem unpolarem Molekülteil (grün).

Wie bei der Mischbarkeit von Alkoholen mit Wasser spielt auch bei der Löslichkeit von Carbonsäuren in Wasser die Größe des unpolaren Teils des Moleküls im Verhältnis zum polaren Teil eine wesentliche Rolle. Im Fall der Ameisen- und Essigsäure nimmt der polare Teil des Moleküls einen relativ großen Teil ein, sodass das Molekül insgesamt besser in einem polaren Lösungsmittel in Lösung geht. Bei der Propionsäure dominiert der unpolare Molekülteil, weshalb es sich besser in einem unpolaren Lösungsmittel löst.

Als Carbonsäuren können Ameisen-, Essig- und Propionsäuren Protonen abspalten. Die Stabilität der konjugierten Basen nimmt von der Ameisensäure zu Propionsäure jedoch ab. Dies liegt daran, dass aufgrund der immer längeren Kohlenstoffkette der +I-Effekt, also der elektronenschiebende Effekt zur Carboxyl- bzw. genauer zu Hydroxy-Gruppe zunimmt und so der polare Charakter des Sauerstoffatoms in Bezug auf das Wasserstoffatom abgeschwächt wird.

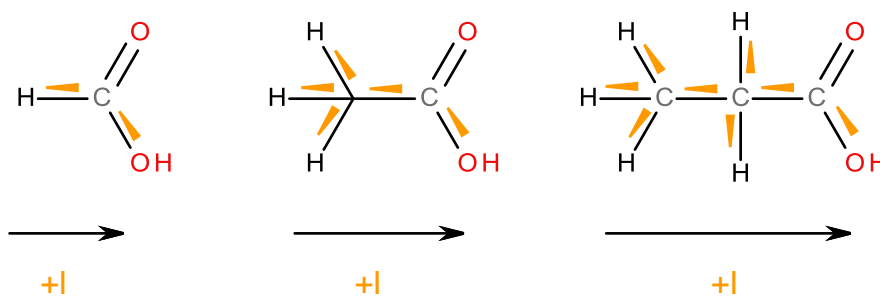


Abb. 5: Zunehmender Induktiver Effekt von der Ameisensäure (l.) zur Propionsäure (r.).

Somit liegt das Gleichgewicht zunehmend auf Seite der Carbonsäure und weniger auf der Seite der konjugierten Base (Carboxylat als entsprechendes Salz der Carbonsäure).

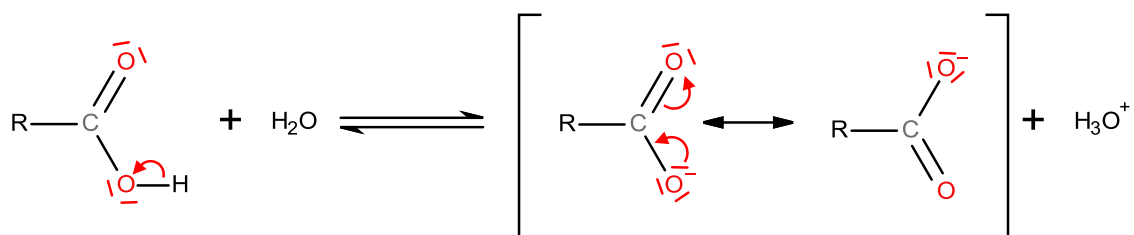


Abb. 6: Abspaltung eines Protons der Carbonsäuren (reversibler Prozess).

Der pK_s -Wert der Ameisensäure liegt mit 3,7 deshalb höher als der von Essigsäure (4,76) und der von Propionsäure (4,88). Ein niedriger pK_s -Wert trägt ebenfalls zur besseren Löslichkeit in Wasser bei, da sich die relativ stark polaren Carboxylate besser in einem polaren Lösungsmittel lösen.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung^[7]

Der 1-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient wird zwar nicht explizit im Lehrplan erwähnt, lässt sich jedoch in den lehrplanrelevanten Themenkomplex des chemischen Gleichgewichts (erstes Halbjahr der zwölften Klasse) integrieren. Auf Grund der fächerübergreifenden Dimension des Versuchs (Lipophilie als Maß dafür, wie gut sich eine chemische Substanz im Fettgewebe eines Organismus einlagert) kommt ihm noch mehr Bedeutung zu.

Im Rahmen des Themas „Alkanole“ und der Löslichkeit solcher sollten die Schüler bereits mit den Begriffen lipophil/-phob und hydrophil/-phob vertraut sein. Der Versuch zur Löslichkeit von Carbonsäuren kann deshalb als Vertiefung/Festigung dieser Begriffe bzw. des Themas „Löslichkeit“ betrachtet werden.

Die Schüler sollten in der Lage sein, das Wissen über Alkohole (unpolarer und polarer Molekülteil) auf Carbonsäuren zu übertragen. Sie sollten zudem mit den Begriffen Mesomerie und Mesomeriestabilisierung vertraut sein, da diese Begriffe für die konjugierte Base der Carbonsäuren von Bedeutung sind.

2 Aufwand

Das Ansetzen der Maßlösungen nimmt relativ viel Zeit in Anspruch. Sollte der Versuch als Schülerversuch durchgeführt werden, ist es sinnvoll, dass der Lehrer die Lösungen im großen Maß ansetzt, um Zeit zu sparen. Das Aufbauen der Titrationsapparatur nimmt hingegen wenig Zeit in Anspruch.

Da die 1-Octanol/Carbonsäure-Ansätze über 15 Minuten lang geschüttelt werden sollten, ist die eigentliche Versuchsdurchführung auch relativ zeitaufwändig. Die Titration geht dann relativ zügig vonstatten.

Die verwendeten Chemikalien sind nicht teuer und rasch entsorgt.

3 Durchführung

Der Versuch sollte als Demonstrationsversuch vor der gesamten Klasse durchgeführt werden. Dazu könnte der Lehrer die 1-Octanol/Carbonsäure-Ansätze vorbereiten und bereits vor der Unterrichtsstunde gut schütteln, sodass während der Unterrichtsstunde nicht mehr so lange geschüttelt werden muss. Es sollten drei Titrationsapparaturen aufgebaut werden. Der Lehrer könnte dann drei Schüler nach vorne bitten und diese auffordern die Titrationsen mit

Natronlauge simultan (möglichst gleiches „Zutropftempo“) durchzuführen. Die Titration sollte vom Rest der Klasse gut zu beobachten sein. Hinter den Apparaturen, an der Tafel sollten die jeweiligen Carbonsäure-Moleküle aufgezeichnet sein, sodass die Schüler einfach sehen können, bei welcher Carbonsäure der Farbumschlag zuerst, als zweites und als drittes erfolgt. Die benötigten Mengen an Natronlauge können unterhalb der Moleküle angezeichnet werden.

Im Plenum können dann die Beobachtungen gedeutet werden. Der Lehrer könnte versuchen einen Bezug zur Löslichkeit von Alkoholen in Wasser als Lösungsmittel zu bilden, wenn die Schüler nicht von selbst auf diesen Bezug kommen.

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten anhand der benötigten Mengen an Natronlauge könnte als Hausaufgabe aufgegeben werden.

4 Fazit

Auf Grund der langen Warte- bzw. Schüttelzeiten, ist der Versuch nicht als Schülerversuch und nur bedingt als Lehrerversuch geeignet.

Quellenverzeichnis

- [1] Versuchsquelle:
H. G. Aurich und P. Rinze: Chemisches Praktikum für Mediziner.
Teubner Verlag. Stuttgart **1997**. S.120. (Versuch 36).
- [2] GESTIS - Stoffdatenbank:
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(Zugriff am 12. Dezember 2010)
- [3] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht
Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004)
- [4] Klebe, G.: Wirkstoffdesign - Entwurf und Wirkung von Arzneistoffen. Zweite Auflage.
Spektrum Akademischer Verlag. Heidelberg **2009**. S. 267
- [5] Schrader, C.: Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft.
Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser. Band 190. Oldenbourg Industrieverlag. Stuttgart **2007**.
S. 20.
- [6] <http://www.guidobauersachs.de/oc/carbons.html>
Titel: Carbonsäuren und ihre wichtigsten Derivate
Urheber: Guido Bauerbach
Zugriff am 12. Dezember 2010
- [7] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 12. Dezember)