

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 des 2. Lehrantwortsprechers

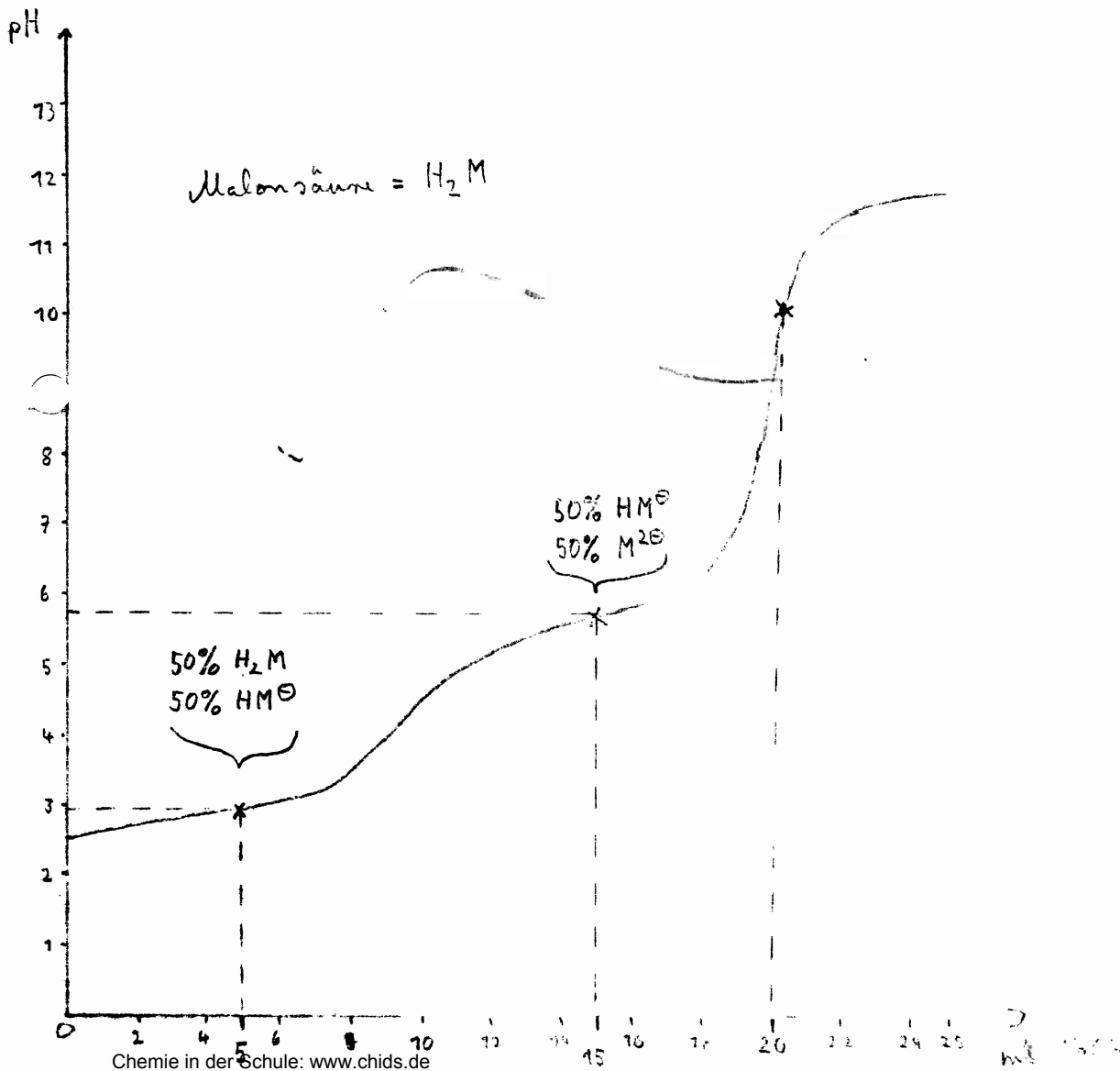
Thema: Dicarbonsäuren

A69

- Der Vortrag soll Eigenschaften und Reaktionen von Dicarbonsäuren zeigen, die in Zusammenhang mit dem Vorhandensein von 2 Carboxylgruppen stehen.

1. Versuch: Titration von Malonsäure

50 ml 0,01 M Malonsäure-Lsg. wird mit 0,05 M NaOH-Lsg. titriert; pH-Messung mittels pH-Meter ml-weise. Es ergibt sich folgende Titrationskurve:



Erklärung:

In den Bereichen zwischen 8 und 12 und zwischen 18 und 21 ml NaOH-Lsg. sind 2 pH-Sprünge erkennbar \rightarrow 2-protonige Säure.

Am Äquivalenzpunkt (20 ml) liegt der pH zwischen 10 und 11 \rightarrow das Malonat-Ion ist eine relativ starke Base.

Für schwache Säuren gilt: $\text{pH} = \text{pK}_s - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^\ominus]}$. Bei Zugabe von $\frac{1}{4}$ der äquivalenten Menge NaOH kann man annähernd davon ausgehen, daß die Hälfte der Malonsäure undissoziiert ist, die andere Hälfte 1 Proton abgegeben hat. Das Verhältnis Malonsäure / Hydrogenmalonat ist mithin 1 und nach obiger Gl. wird $\text{pH} = \text{pK}_s$ (für die Dissoziation des 1. Protons, also pK_{s1}): gemessen: 3,0, Lit.-Wert: 2,83

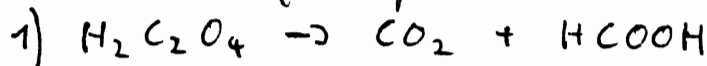
Bei Zugabe von $\frac{3}{4}$ der äquivalenten Menge NaOH ist das Verhältnis von Hydrogenmalonat zu Malonat annähernd 1; pH wird also pK_{s2} (für: $\text{Hydrogenmalonat} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Malonat} + \text{H}_3\text{O}^\oplus$). Gemessen 5,65, Lit.-Wert: 5,85

2. Versuch: Zersetzung von Oxalsäure

In einem Zweihalskolben wird zu 5 g Oxalsäure 10 ml konz. H_2SO_4 gegeben und erhitzt. Das entstehende Gas wird durch 2 Waschflaschen geleitet. In der ersten befindet sich gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg., in der zweiten 25%ige KOH. Das ausströmende Gas läßt sich an einer Pipettenspitze entzünden, es brennt mit blauer Flamme. Die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg. trübt sich.

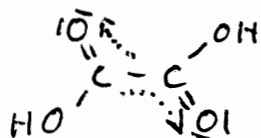
Erklärung:

Die Zersetzung erfolgt in 2 Schritten:



Das CO_2 verursacht die Trübung in der 1. Waschflasche (Bildung von $\text{CaCO}_3 \downarrow$). KOH-Lsg. absorbiert das weitere CO_2 und ausströmendes CO verbrennt zu CO_2 .

Ina 1. Reaktionsschritt handelt es sich um eine Decarboxylierung (CO_2 -Abspaltung), die bei Oxalsäure deshalb relativ leicht möglich ist, weil die C-C-Bindung durch die beiden elektronenziehenden (-I-Effekt) Carboxylsauerstoffe geschwächt ist:

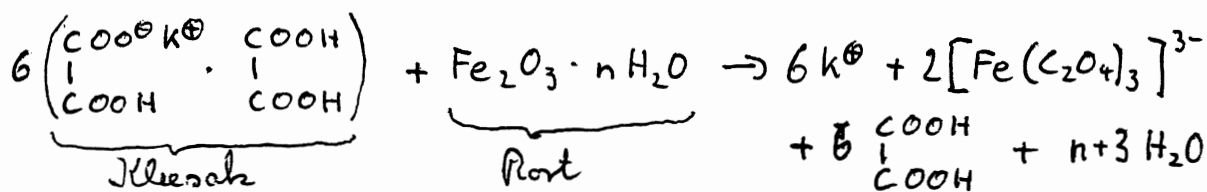


3. Versuch: Bildung eines Oxalato Komplexes

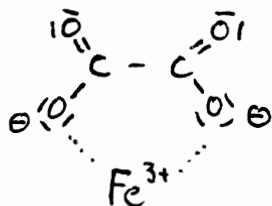
Eine Lsg. von Keesalze, in der sich ein rostiger Nagel befindet, wird erhitzt. Die Lsg. färbt sich gelblich.

Erklärung:

Keesalze ist ein Kalium-Salz der Oxalsäure.



Es bildet sich also ein Fe^{3+} -Komplex mit 3 Oxalat-Ionen als Liganden. Oxalat-Ionen sind 2-zählige Liganden (2 negativ geladene Sauerstoffe), so daß für Fe^{3+} die Koordinationszahl 6 gewahrt bleibt:

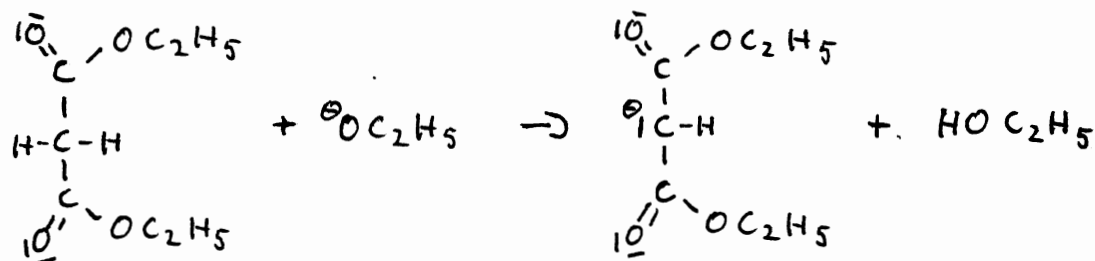


4. Versuch: C-H-Säurestärke von Malonester

Zu einer äthanolischen Phenolphthalein-Lsg. gibt man etwas Äthanolat-Lsg (in Äthanol) \rightarrow Rotfärbung. Dazu gibt man einige ml Malonsäurediäthylester \rightarrow Entfärbung.

Erklärung:

Äthanolat-Ionen sind starke Basen und reagieren mit Phenolphthalein analog wie OH^\ominus -Ionen (Rotfärbung). Malonester sind C-H-acide Verbindungen, die wie folgt mit starken Basen reagieren:



Die Lsg. enthält nun kein Äthanolat mehr und das entstandene Carbanion ist nicht basisch genug um eine Rotfärbung zu erzeugen.

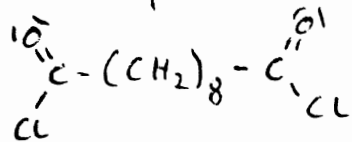
Die C-H-Säurestärke der Malonester ist zurückzuführen auf die Polarisierung der C-H-Bindung durch die beiden Carbonylgruppen (-I-Effekt) und die Tatsache, daß das Carbanion die negative Ladung delocalisieren kann.

5. Versuch: Herstellung eines Polyamid-Fadens

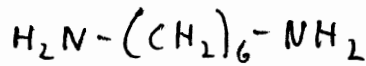
Eine Lsg. von 3 ml Sebacinsäuredichlorid in $\overset{50\text{ml}}{\text{CCl}_4}$ wird in einem Becherglas mit einer Lsg. von 3g Hexamethylen-diamin in 50 ml H_2O überschichtet. An der

Phasengrenze bildet sich eine Haut, die man mit einer Pinzette vorsichtig herausziehen kann, so daß sich ein Fortlauf der Faden ziehen läßt.

Erklärung:

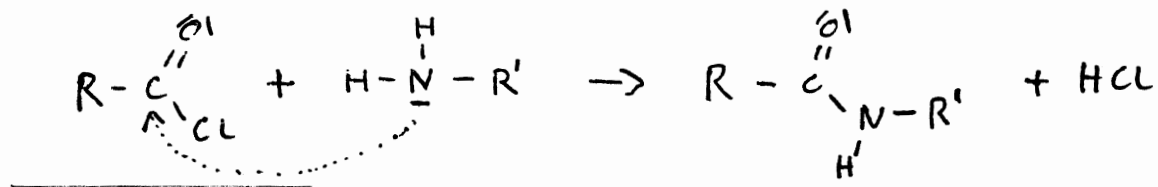


Sebacinsäure-
dichlorid



Hexamethylen-
diamin

Eine Säurechlorid- und eine Aminogruppe reagieren wie folgt miteinander:



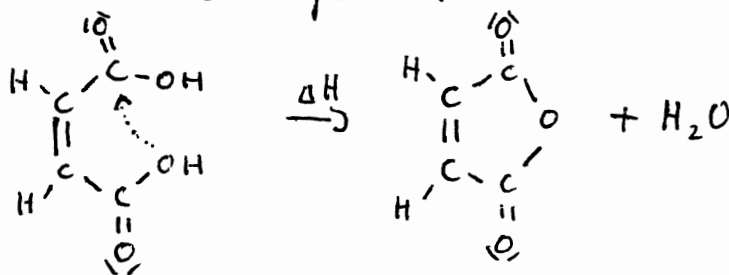
Es handelt sich um eine Carboxylreaktion (hier besonders leicht durch die große Carbonyl-Reaktivität des Säurechlorids), bei der ein Säureamid entsteht. Durch Verknüpfung an beiden Seiten der eingesetzten bifunktionalen Moleküle entsteht das Polyamid. Es handelt sich um eine Polykondensation.

6. Versuch: Bildung von Maleinsäureanhydrid

Auf ein Reagenzglas mit 3g Maleinsäure wird ein durchbohrter Stopfen gesetzt, in dem sich ein Glasröhrchen befindet. Dieses enthält auf etwas Glaswolle wasserfreies CuSO_4 . Wird die Maleinsäure erhitzt, entweicht Wasser, das das CuSO_4 blau färbt.

Erklärung:

Beim Erhitzen von Maleinsäure entsteht das cyclische Maleinsäureanhydrid:

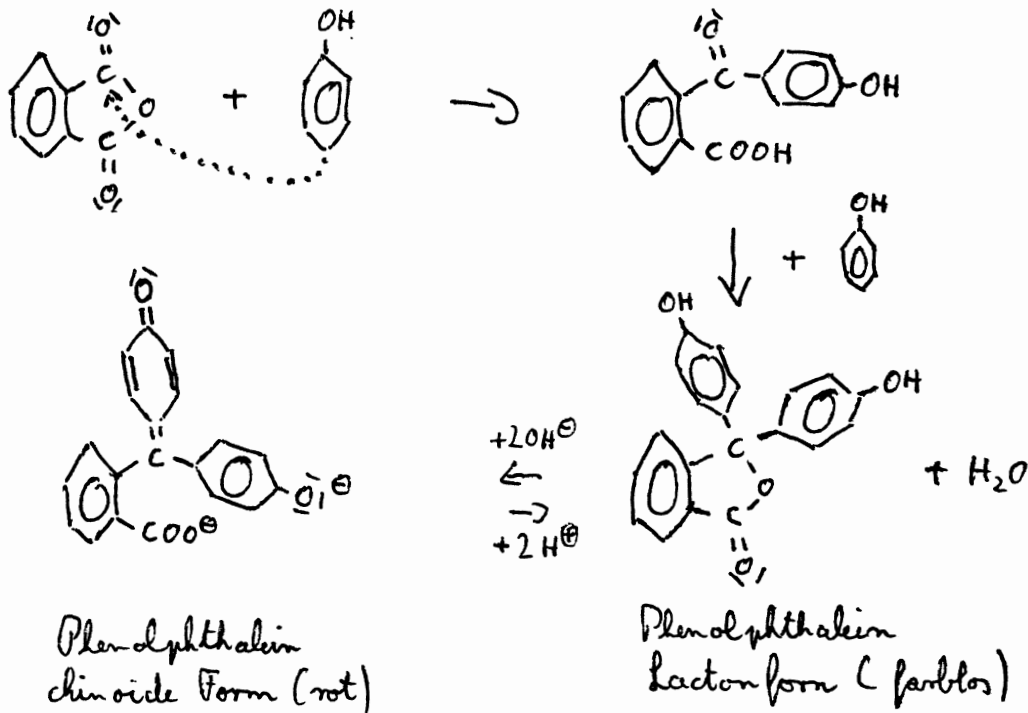


7. Versuch: Darstellung von Phenolphthalein

- In ein Reagenzglas wird je eine Spatelspitze Phthalsäureanhydrid, Phenol und wasserfreies $ZnCl_2$ gegeben. Der Inhalt wird erhitzt, bis sich eine rote Schmelze bildet. Von der löst man mit Methanol etwas heraus und gibt die Lsg. in ein 2. Reagenzglas, füllt mit etwas Wasser auf und macht mit verd. Natronlauge alkalisch \rightarrow Rotfärbung. Dann säuert man mit verd. Säure an \rightarrow Entfärbung.

Erklärung:

Phthalsäureanhydrid und Phenol reagieren zu Phenolphthalein:



Man kann diese Reaktion als 2-fache Carbonylreaktion ansehen, bei der Phenol in 4-Stellung nucleophile Eigenschaften zuzuschreiben sind. Im 1. Schritt reagiert das Anhydrid als besonders reaktive Carbonylkomponente. $ZnCl_2$ hat die Funktion, das entstehende Wasser zu binden.

Im alkalischen liegt Phenolphthalein als chinoides System vor, das durch sein ausgedehntes System delocalisierter π -Elektronen farbig ist.