

Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts

WS 08/09

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent: Beate Abé

Name: Sarah Henkel

Datum: 27.11.2008

Gruppe 6: Alkohole

Versuch: Oxidation der Propanole

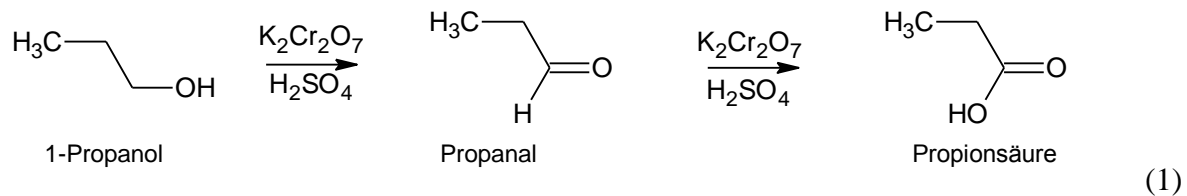
Zeitbedarf

Vorbereitung: 15 Minuten

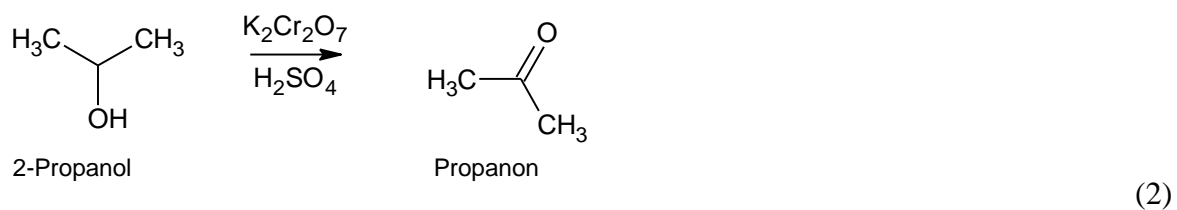
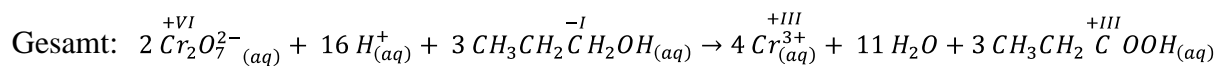
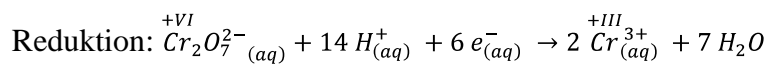
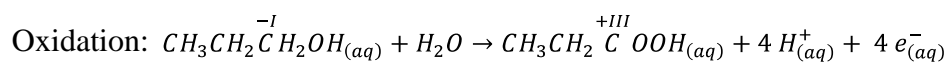
Durchführung: 20 Minuten pro Destillation + Nachweis

Nachbereitung: 10 Minuten

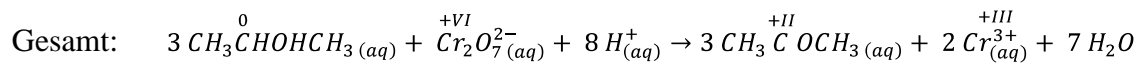
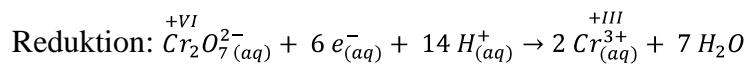
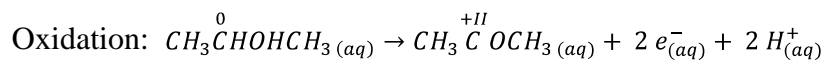
Reaktionsgleichungen



Redoxgleichung:



Redoxgleichung:



Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Schuleinsatz
1-Propanol	1 mL	11-41-67	2-7-16-24-26-39	F, Xi	S I
2-Propanol	1 mL	11-36-67	2-7-16-24/25-26	F, Xi	S I
Kaliumdichromat	0,2 g	49-46-21-25-26-37/38-41-43-50/53	53-45-60-61	T+, N	LV
Schwefelsäure konz.	10 mL	35	26-30-45	C	S II
Dest. Wasser	5 mL	-	-	-	S I

Geräte

- Y-Stück
- Rundkolben (10 mL)
- Alkohol-Thermometer
- Kleines U-Rohr
- Saugröhrchen
- 3 Quickfithülsen
- Ölbad
- Magnetrührer mit Rührfisch
- Siedesteine

Aufbau



Abb. 1: Versuchsaufbau.

Durchführung

Für die Herstellung der schwefelsauren Dichromat-Lösung werden 0,2 g Kaliumdichromat abgewogen und in 10 mL Wasser und 1 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

Zunächst werden in den Rundkolben ein paar Siedesteine gegeben. Dann werden 4 mL gekühlte schwefelsaure Dichromat-Lösung dazu gegeben und anschließend 1 mL des jeweiligen Alkohols. Dann wird der Rundkolben kurz geschwenkt und an der Apparatur befestigt. Das Reaktionsgefäß wird in das Ölbad gebracht, um es zu erhitzen. Da das Destillat einen relativ weiten Weg zurückzulegen hat (im Vergleich zum Volumen, das eingesetzt wird), empfiehlt es sich, die Apparatur mit Alufolie einzupacken. Diese speichert die Hitze auch in den oberen Teilen der Apparatur. Durch leichtes Neigen der gesamten Apparatur (oder Verwenden eines schrägen U-Rohrs) gelangt das Destillat besser in das Saugröhrchen. Sobald alle organische Substanz überdestilliert ist, wird die Destillation beendet. Das Destillat wird dann auf unterschiedliche Weise untersucht. Es wird der DNPH-Test, die Fehling-Probe und die Wasserlöslichkeit durchgeführt.

Beobachtung

Zunächst dauerte es sehr lange bis der erste Tropfen überging, doch letztendlich dauerte die Destillation nur 20 Minuten. Die Farbe des Reaktionsgemisches veränderte sich während der

Destillation von gelb über grün nach blau. Bei etwa 45 °C begann das Reaktionsgemisch zu sieden. Bei der Reaktion mit 1-Propanol ging bei 90 °C der erste Tropfen ins Destillat über, bei 2-Propanol bei 82 °C. Es ergab sich auch nur sehr wenig Destillat, sodass die Wasserlöslichkeit bei 1-Propanol mit nur sehr wenig Destillat durchgeführt werden konnte und bei 2-Propanol fast gar nicht möglich war. Der DNPH-Test war bei beiden Destillaten positiv, die Fehling-Probe jedoch nur beim 1-Propanol in sehr großer Verdünnung positiv.



Abb. 2: DNPH-Test bei 1-Propanol.

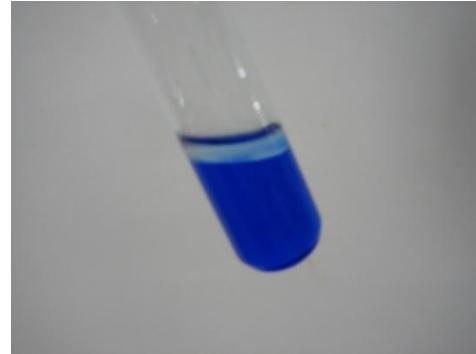


Abb. 3: Fehling-Probe bei 1-Propanol.



Abb. 4: Fehling-Probe verdünnt bei 1-Propanol.



Abb. 5: Wasserlöslichkeit von 1-Propanol.

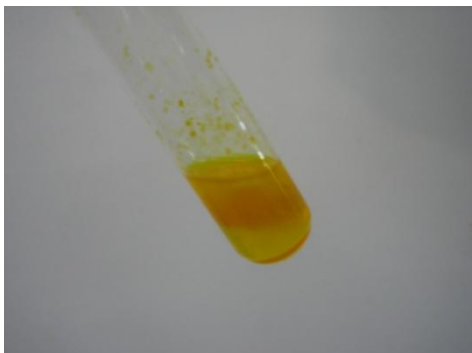


Abb. 6: DNPH-Test bei 2-Propanol.

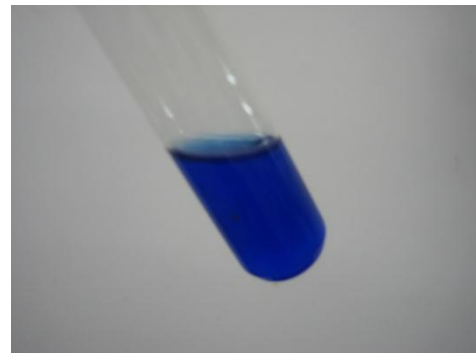


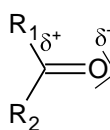
Abb. 7: Fehling-Probe bei 2-Propanol.

Entsorgung

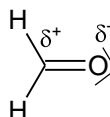
Die organischen Abfälle werden in den Behälter für organische Lösungsmittel gegeben. Reste von schwefelsaurer Kaliumdichromat-Lösung werden neutral in den Behälter für Schwermetallabfälle gegeben.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Dieser Versuch beschäftigt sich mit Carbonylverbindungen. Die allgemeine Formel für die Carbonylgruppe ist:



Da der Sauerstoff der Carbonyl-Verbindung eine größere Elektronegativität aufweist als das Kohlenstoffatom, ist diese Verbindung reaktiver als eine ganz normale C=C-Doppelbindung. Die Elektronendichte am Sauerstoff ist stark erhöht und damit am Kohlenstoff so sehr verringert, dass dies ein guter Angriffspunkt für Elektrophile ist. Bei der Stoffklasse der Carbonyle wird unterschieden zwischen Aldehyden und Ketonen. Ein Aldehyd liegt dann vor, wenn mindestens einer der beiden Reste ein Wasserstoffatom ist. Das einfachste Aldehyd ist Formaldehyd (Methanal), das durch Oxidation von Methanol entsteht.



Formaldehyd (Methanal)

Der Name Aldehyde kommt vom Dehydrieren der Alkohole („Alkohol dehydrogenatus“). Für die systematische Bezeichnung wird hinter den Namen der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe die Endung –al angehängt. Soll die Aldehydgruppe besonders hervorgehoben werden, so kann –carbaldehyl als Nachsilbe oder Formyl- als Vorsilbe eingesetzt werden.

Aldehyde entstehen bei der Oxidation von primären Alkoholen unter milden Bedingungen. Bei schärferen Bedingungen wird das Aldehyd sofort zur Carbonsäure weiteroxidiert. Wenn eine Reaktion direkt beim Aldehyd gestoppt werden soll und das Aldehyd nicht zur Carbonsäure weiteroxidieren soll, dann muss diese Weiteroxidation verhindert werden, indem das meist leichtflüchtige Aldehyd schnell abdestilliert wird.

Bei Ketonen sind beide Reste Kohlenstoffverbindungen. Sie entstehen bei der Oxidation von sekundären Alkoholen. Das einfachste Keton ist Aceton. Bei diesem hängen zwei Methylgruppen an der Carbonylgruppe. Bei der Namensgebung der Ketone wird die Endung –on an den Namen der Kohlenstoff-Verbindung angehängt.

Tertiäre Alkohole lassen sich nicht oxidieren.

Die Abbildungen 9 – 13 zeigen die Oxidationsschritte von 1-Propanol über Propanal zur Propionsäure. In den Abbildungen 14 – 15 ist dann die Oxidation von 2-Propanol zu Propanon (Aceton) zu sehen. Primäre Alkohole werden folglich zunächst zum Aldehyd oxidiert und anschließend erfolgt die Weiteroxidation zur Carbonsäure. Bei sekundären Alkoholen kommt es lediglich zu einer Oxidation zum Keton. Das Keton kann nicht weiter oxidiert werden.

Zur Oxidation wurde schwefelsaure Kaliumdichromat-Lösung verwendet. Durch die Zugabe von Schwefelsäure zu Kaliumdichromat entsteht zunächst das Dimer der Chromsäure. In wässriger Lösung wird das Monomer gebildet.

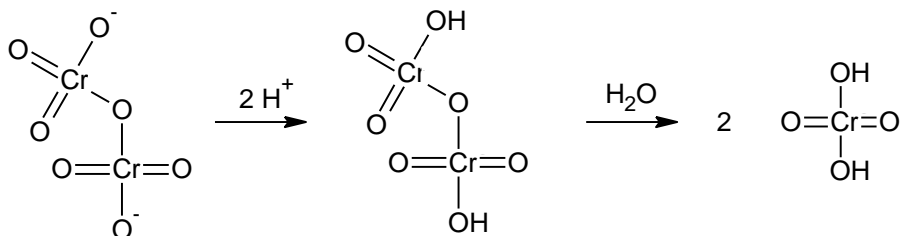


Abb. 8: Darstellung der Chromsäure aus Dichromat und Schwefelsäure.

Zunächst greift 1-Propanol in einer Kondensationsreaktion an der Chromsäure an. Es wird Wasser abgespalten. Dieser Angriff ist möglich, da die Sauerstoffatome durch ihre hohe Elektronegativität die Elektronendichte am Chromatom verringern. Der Sauerstoff des Alkohols hat zwei freie Elektronenpaare und kann mit einem von diesen an die Chromsäure binden.

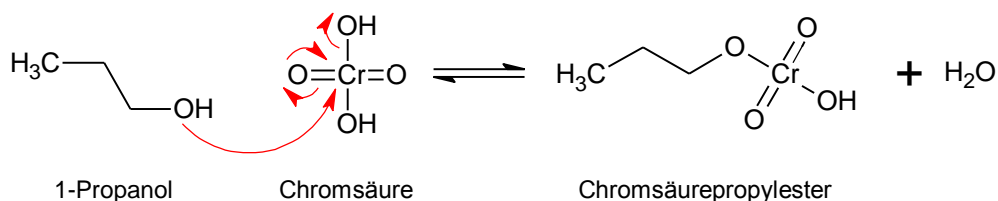


Abb. 9: Bildung des Chromsäurepropylesters.

Anschließend entzieht ein Wassermolekül dem Chromsäureethylester als milde Base ein Proton. Es kommt dadurch zur Eliminierung des Wasserstoffatoms, sodass eine Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem zuvor an das Chromatom gebundenen Sauerstoffatom ausgebildet wird. Bei dieser Reaktion entsteht das Aldehyd (Propanal), das sofort zu Carbonsäure weiteroxidiert wird.

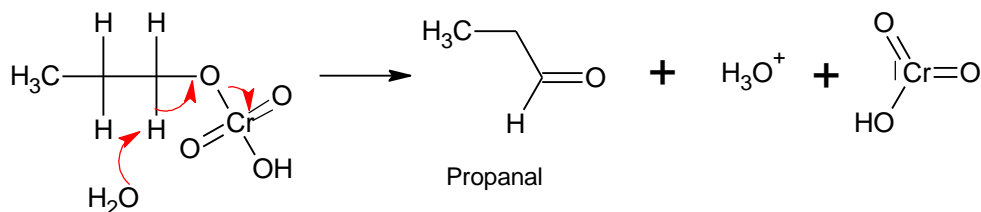


Abb. 10: Oxidation zum Propanal.

In diesem Versuch soll eigentlich durch die Verwendung von schwefelsaurer Kaliumdichromat-Lösung keine Oxidation zur Carbonsäure stattfinden. Dies kann jedoch durch das anwesende Wasser nicht ausgeschlossen werden. Für die Weiteroxidation muss das Propanal erst hydratisiert werden, damit eine Hydroxyl-gruppe als funktionelle Gruppe vorliegt. Bei der Hydratisierung lagert sich das Wassermolekül an das Kohlenstoffatom mit der Doppelbindung zum Sauerstoffatom an und zugleich wird die Doppelbindung in eine Einfachbindung umgewandelt. Das entstandene Oxonium-Ion wird durch Tautomerie regeneriert. Es entsteht ein Diol.

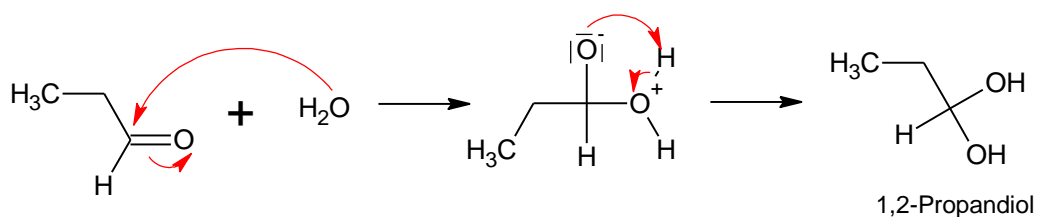


Abb. 11: Hydratisierung des Propanals zum 1,2-Propandiol.

Das Diol kann durch die Hydroxylgruppen wiederum an der Chromsäure angreifen und einen Chromsäureester bilden. Als Abspaltungsprodukt entsteht auch hier Wasser.

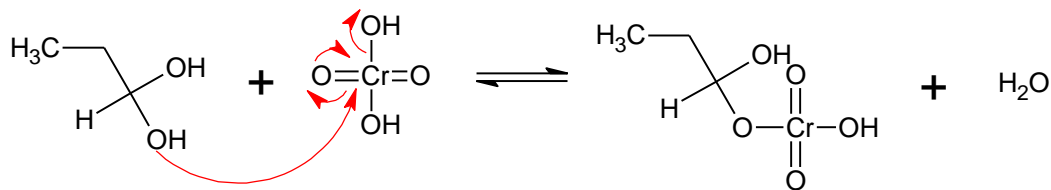


Abb. 12: Bildung des Chromsäureesters.

Durch eine weitere Deprotonierung durch das Wassermolekül wird erneut eine Doppelbindung ausgebildet und die Chrom-Verbindung abgespalten.

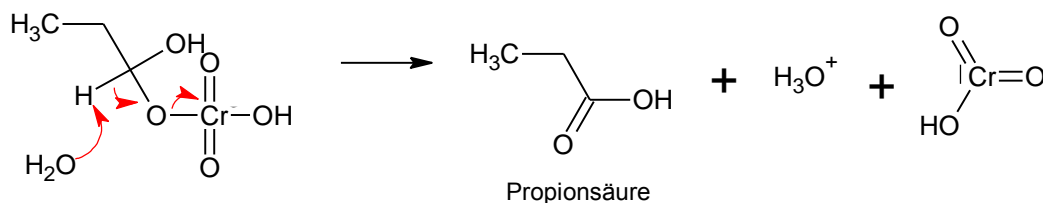


Abb. 13: Oxidation zur Propionsäure.

Bei der Oxidation des sekundären Alkohols (2-Propanol) zum Keton (Propanon) greift zunächst auch die Hydroxylgruppe des 2-Propanols am Chromatom der Chromsäure an, wodurch im Folgenden Wasser abgespalten wird.

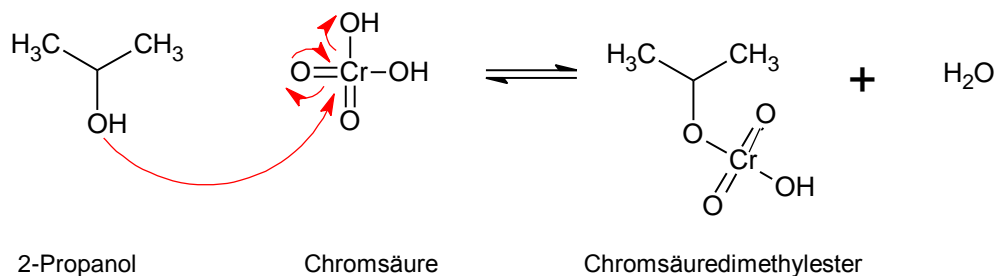


Abb. 14: Bildung des Chromsäuredimethylesters.

Danach wirkt das angreifende Wasser wiederum als milde Base und entzieht dem Chromsäuredimethylester das Proton, das an dem Kohlenstoffatom hängt, an das die beiden Methylgruppen gebunden sind. Neben H_3O^+ entsteht Propanon und die vorherige Chrom(VI)-Verbindung wird zu einer Chrom(IV)-Verbindung reduziert.

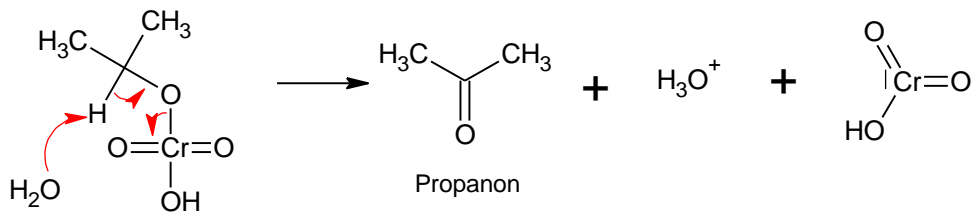


Abb. 15: Oxidation zum Propanon.

An dieser Stelle ist die Oxidation beendet, da kein Wasserstoffatom mehr an das mittlere Kohlenstoffatom gebunden ist. Propanon kann nicht weiter zur Carbonsäure oxidiert werden.

Die folgende Tabelle zeigt zusammenfassend die Ergebnisse bei den unterschiedlichen Test auf Aldehyde und Ketone.

Tab. 2: Zusammenfassung der Testergebnisse.

	Oxidation von 1-Propanol	Oxidation von 2-Propanol
DNPH-Test	+	+
Fehling-Probe	+	-
Wasserlöslichkeit	+/-	Konnte nicht durchgeführt werden

Der DNPH-Test ist bei beiden Produkten positiv ausgefallen. Mit dem DNPH-Test können Aldehyde, Ketone und Acetale nachgewiesen werden. Da bei der Oxidation des primären Alkohols ein Aldehyd und bei der Oxidation des sekundären Alkohols ein Keton entstanden ist, ist dieser Test bei beiden Oxidationsprodukten positiv. Beides Mal ist ein gelber Niederschlag zu sehen.

Mit der Fehling-Probe können Aldehyde von Ketonen unterschieden werden, da nur bei Aldehyden eine Rotfärbung eintritt. Dieser Test liefert das Ergebnis, dass bei der Oxidation von 1-Propanol wirklich ein Aldehyd entstanden ist. Weiterhin kann daraus geschlossen werden, dass die Weiteroxidation zur Carbonsäure nicht vollständig abgelaufen ist.

Da bei beiden Destillationen nur sehr wenig Destillat vorhanden war, konnte dieser Test bei 1-Propanol mit nur sehr wenig Probelösung durchgeführt werden. Bei 2-Propanol hat die Probenlösung nicht mehr gereicht. Theoretisch hätte es dort aber zu einer Mischbarkeit mit Wasser kommen sollen, da Aceton mit Wasser mischbar ist. Bei dem Oxidationsprodukt von 1-Propanol schien es zunächst zwei Phasen zu geben. Nach dem Schütteln waren diese aber

wieder verschwunden, sodass darauf geschlossen werden kann, dass nur eine bestimmte Menge in Wasser löslich ist.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung

Das Themengebiet der Alkohole wird laut Lehrplan im zweiten Halbjahr der Jahrgangsstufe 10 durchgeführt. In der Jahrgangsstufe 11 wird dann genauer auf die Reaktionen von primären, sekundären und tertiären Alkoholen eingegangen. Anhand dieses Versuchs kann die Redoxchemie in der Organik verdeutlicht werden. Die Schüler können das Bestimmen der Oxidationszahlen noch einmal üben und mithilfe dieses Versuches auch anwenden. Weiterhin wird der Unterschied zwischen primären und sekundären Alkoholen in Bezug auf die Oxidation auch in der Praxis deutlich.

2 Aufwand

Der Aufwand für diesen Versuch sollte eigentlich relativ gering sein, wenn man eine kleine Apparatur mit kurzen Wegen zur Verfügung hat und mit einer größeren Vorlage arbeitet. Allerdings dauert alleine die Destillation schon 20 Minuten, von daher ist der Versuch schon sehr zeitintensiv und sollte wenn überhaupt in einem Leistungskurs durchgeführt werden, da ein LK mehr Chemiestunden in der Woche hat. Die Apparaturen sollten schon vom Lehrer aufgebaut sein oder alles soweit vorbereitet sein, dass der Aufbau schnell durchzuführen ist (jede Gruppe hat alle Materialien und weiß schon vorher, wie die Apparatur auszusehen hat).

3 Durchführung

Der Versuch darf aufgrund der verwendeten schwefelsauren Dichromat-Lösung nicht komplett als Schülerversuch durchgeführt werden. Insofern ist nur eine gemeinsame Durchführung von Lehrer und Schülern möglich. Der Lehrer muss den Schülern die Dichromat-Lösung in das Reaktionsgefäß geben und muss auch am Ende die Entsorgung des Rückstandes vornehmen. Die Entsorgung kann zeitgleich mit den Nachweisen, die die Schüler selbst durchführen sollen, stattfinden. Es ist sinnvoll, die Nachweise unter den Schülern aufzuteilen, sodass immer nur eine Gruppe einen Test durchführt. Ebenfalls sollte jede Schülergruppe nur eine Destillation durchführen. In der Zwischenzeit, wenn die Destillation abläuft, kann der Lehrer einen Theorieteil einschieben, indem die Schüler schon Vorüberlegungen in Bezug auf das Reaktionsprodukt treffen.

Literatur

- [1] PdN Chemie in der Schule 4/52 Seite 19.
- [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] Chemgaroo: Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen: Oxidationsmittel.
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/2/vlu/oxidation_reduktion/oxi_alk.vlu/Page/vsc/de/ch/2/oc/reaktionen/formale_systematik/oxidation_reduktion/oxidation/entfernen_wasserstoff/oxidation_alkohole/oxidationsmittel.vscml.html.
(07.12.2008).
- [6] Mortimer, Charles, E. und Ulrich Müller: Das Basiswissen der Chemie. 8., komplett überarbeitete und erweiterte Auflage. Thieme Verlag. Stuttgart **2003**.