

Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts

WS 08/09

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent: Beate Abé

Name: Sarah Henkel

Datum: 02.12.2008

Gruppe 7: Aldehyde und Carbonsäuren

Versuch: Oxidation von Aceton

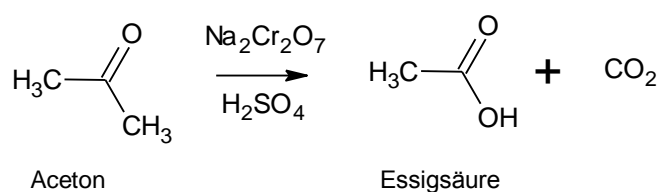
Zeitbedarf

Vorbereitung: 30 Minuten

Durchführung: 30 Minuten

Nachbereitung: 15 Minuten

Reaktionsgleichung



(1)

Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Schul-einsatz
Natriumdichromat-dihydrat	12,43 g	8-21-25-26-34-45-46-60-61-42/43-48/23-50/53	45-53-60-61	T+, O, N	LV
Konzentrierte Schwefelsäure	18,5 mL	35	26-30-45	C	S II
Barytwasser	5 mL	20/22-34	2-26-36/37/39-45	C	S I

Aceton	12 Tropfen	11-36-66-67	2-9-16-26	F, Xi	S I
Dest. Wasser	37,5 mL	-	-	-	S I
Cernitratreagenz bestehend aus: Cer(III)-nitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	1 mL	-	-	-	S I
DNPH-Reagenz bestehend aus: Dinitrophenylhydrazin ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$)	1 mL	2-22-36/38	1/2-35	Xn, E	S I
BTB-Reagenz bestehend aus: Bromthymolblau, Natronlauge und Ethanol	1 mL	11	7-16	F	S I
Siliconöl	200 mL	-	-	-	S I
Eisen (II)-sulfat		22	-	Xn	S I

Geräte

- 2 Hebebühnen
- 3 Saugröhrchen
- 2 durchbohrte Gummistopfen
- 1 Gummistopfen
- 2 gebogene Glasrohre
- 250-mL-Becherglas als Ölbad
- 250-mL-Becherglas als Eisbad
- Magnetrührer mit Heizfühler und 2 Rührfischen
- Stativmaterial

Aufbau



Abb. 1: Versuchsaufbau.

Durchführung

Das hinterste Saugröhrchen wird mit soviel Barytwasser gefüllt, dass das Glasrohr in die Lösung eintaucht. Das mittlere Saugröhrchen steht in einem Eisbad. In ihm wird das Destillat aufgefangen. Das erste Saugröhrchen wird zunächst mit 12 Tropfen Aceton versehen. Danach werden 14 mL des Dichromatsynthesereagenzes (12,43 g Natriumdichromat-dihydrat + 37,5 mL Wasser + 18,5 mL konzentrierte Schwefelsäure) hinzu gegeben. In das Reaktionsgefäß wird ein kleiner Rührfisch gegeben. Das Ölbad wird bis zu einer Temperatur von 130-135 °C erhitzt. Sobald der erste Tropfen überdestilliert wurde, wird 15 Minuten lang destilliert. Anschließend werden der Cernitratstest, der DNPH-Test und der BTB-Test durchgeführt.

Beobachtung

Die orangefarbene Reaktionsmischung wird beim Erhitzen allmählich rotbraun und schließlich richtig tiefbraun mit leichtem gelblichem Schimmer. Bei einer Temperatur von 98 °C begann das Gemisch zu sieden und bei 133 °C ging nach einiger Zeit der erste Tropfen über. Nachdem 15 Minuten destilliert wurde, war etwa 1 mL im Destillat enthalten. Aufgrund der geringen Ausbeute wurden die Nachweise mit kleinerem Ansatz durchgeführt. Beim Cernitratstest war nach Zugabe von ein paar Tropfen Destillat zur Cernitratreagenz keine Veränderung zu beobachten. Im Gegensatz dazu reichte beim DNPH-Test ein Tropfen aus, um die klare gelbe DNPH-Lösung zu trüben.

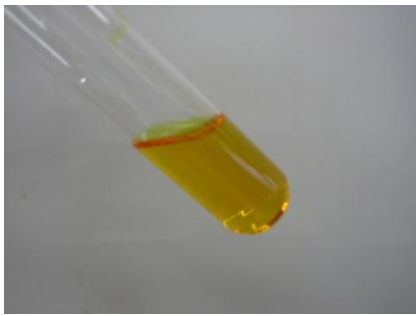


Abb. 2: Cernitratstest.

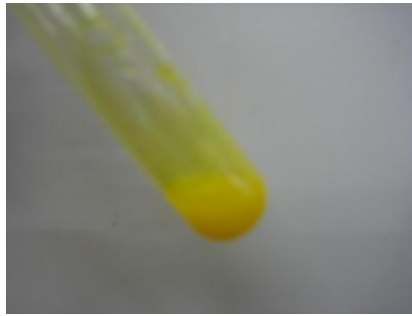


Abb. 3: DNP-Test

Beim BTB-Test waren einige Tropfen Destillat notwendig, um eine Veränderung von tiefblau nach gelb hervorzurufen. Der Test ergab jedoch ein positives Ergebnis.



Abb. 4: BTB-Test.

Tab. 2: Zusammenfassung der Nachweisreaktionen.

	Destillat bei Einsatz von Aceton
Cernitratstest	-
DNP-Test	+
BTB-Test	+

Entsorgung

Die dichromathaltigen Lösungen werden zunächst mit Eisen(II)-sulfat reduziert und dann neutral in die Schwermetallabfälle gegeben. Auch das Barytwasser wird in die Schwermetallabfälle entsorgt. Das Destillat und die Nachweisreagenzien werden in den Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Aceton ist eines der wichtigsten Ketone und zugleich das einfachste. Es gehört wie alle Ketone zu den Carbonylen. Carbonyle besitzen eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung und sind an dem Carbonylkohlenstoff-Atom an zwei weitere Kohlenstoffe gebunden. Dadurch, dass das Sauerstoffatom zwei freie Elektronenpaare hat, können die Carbonyle auch als Lewis-Basen angesehen werden. Zudem ist die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff polarisiert, sodass das Kohlenstoffatom elektrophilen Charakter bekommt. Aceton ist der Trivialname für Dimethylketon, doch der Trivialname ist hier der bekanntere. Es verdankt seinen Namen dem Bleiacetat, aus dem es erstmalig 1606 von *Libavius* durch Erhitzen hergestellt wurde. Es tritt unter anderem auch als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation von Holz auf. Technisch wird es heute entweder durch katalytische Dehydrierung von Isopropylalkohol am Kupferkontakt bei 250 °C oder durch das Wacker-Hoechst-Verfahren hergestellt, bei dem sich eine Luftoxidation von Propen in Gegenwart von wässriger PdCl₂/CuCl₂-Lösung bei 110-120 °C und 10-14 bar zuträgt.

Aceton wird hauptsächlich als Lösungsmittel für organische Substanzen eingesetzt. Weiterhin dient es der Film- und Sprengstoffindustrie bei der Gelatinierung von Nitrocellulose.

Der Mechanismus für die Oxidation ist nicht vollständig geklärt. Die folgende Annahme beruht nicht auf Beweisen, sondern basiert auf bekannten Teilreaktionen, wie der Oxidation eines Aldehydes zur Carbonsäure. Wahrscheinlich erfolgt der Rest über radikalische Zwischenstufen.

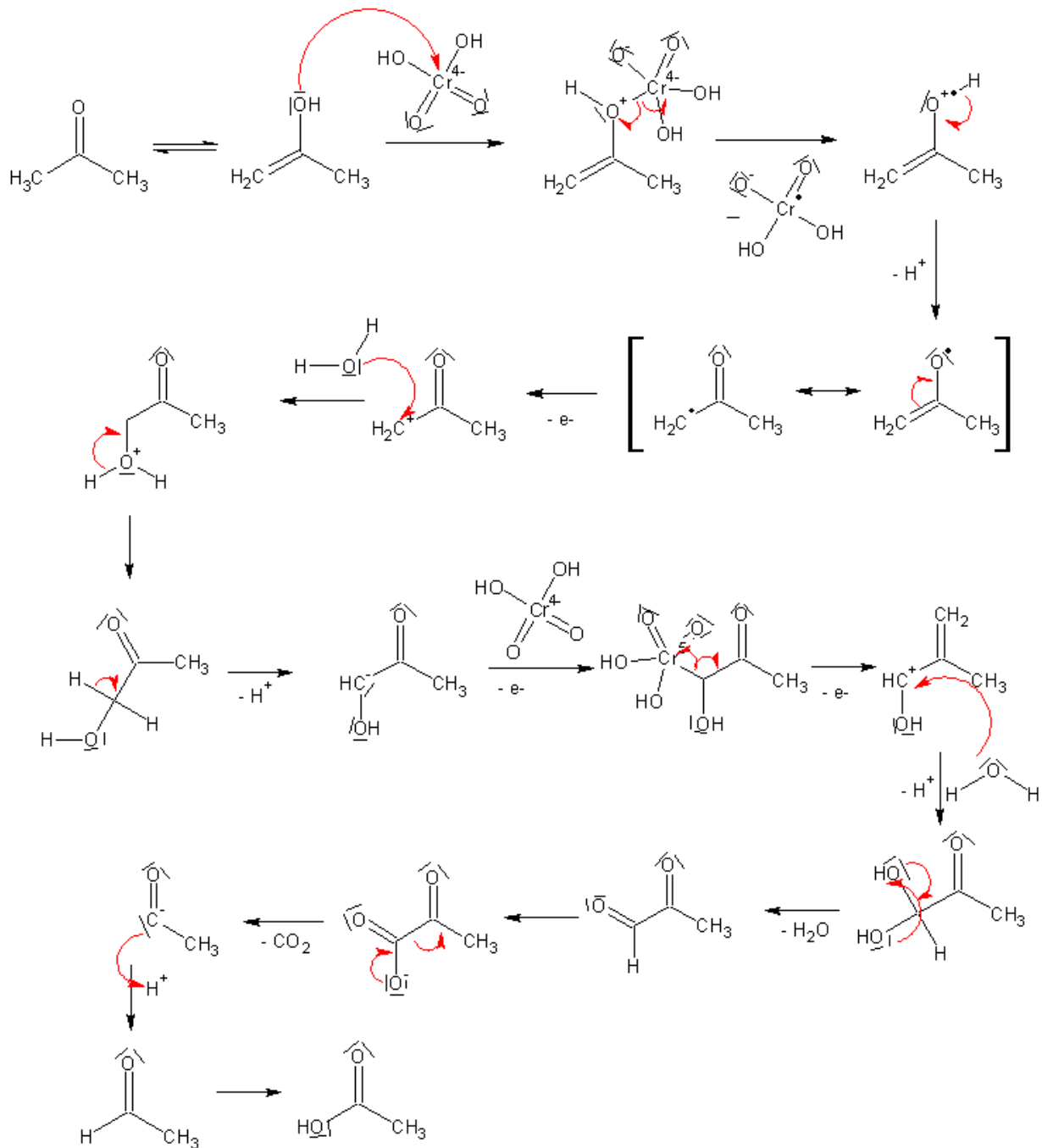


Abb. 5: Postulat des Mechanismus der Oxidation von Aceton.

Da die Reaktion im stark sauren Medium abläuft, liegt das Aceton in der Enolform vor. Von dieser aus kann ein Angriff an eine Metallverbindung (in diesem Fall Dichromat in Form der Chromsäure) stattfinden. Durch anschließende homolytische Bindungsspaltung entsteht ein Acetonradikal. Durch die Abspaltung eines Elektrons, dessen genauer Mechanismus noch nicht geklärt ist, entsteht eine kationische Verbindung, die sehr reaktiv ist. Die macht den Angriff von Wasser möglich. Durch die anschließenden Abspaltungen von Protonen gelangt man dann zu einer anionischen Verbindung, von der wiederum ein Elektron abgespalten wird. Ein weiterer Angriff auf die Chromsäure führt wieder zu radikalischen Verbindungen, die

durch Elektronenabspaltung zu reaktiven Kationen führen. An dieses positiv geladene Kohlenstoffatom kann sich Wasser gut anlagern. Eine Umlagerung führt zu weiterer Wasserabspaltung, wodurch sich 2-Oxopropanal bildet. Dieses wird zur Brenztraubensäure weiteroxidiert. Durch oxidative Decarboxylierung und die Anlagerung eines Protons gewinnt man die Essigsäure.

In diesem Versuch wurde Aceton mithilfe von schwefelsaurer Natriumdichromat-dihydratlösung oxidativ decarboxyliert. Die Oxidation führte, wie in Reaktionsgleichung (1) zu sehen ist, zur Essigsäure. Die Essigsäure konnte mit dem BTB-Test nachgewiesen werden, da dieser bei Carbonsäuren positiv ausfällt. Bei dem BTB-Test handelt es sich um eine Reaktion zwischen alkalischer Bromthymolblau-Lösung (in Ethanol) und der jeweiligen Carbonsäure, die die ursprüngliche Blaufärbung in eine Gelbfärbung umwandelt. Bromthymolblau ist ein Säure-Base-Indikator, der im sauren Milieu gelb ist und im basischen blau. Da der Indikator für den BTB-Test zunächst durch Natronlauge basisch eingestellt ist, kann er nur durch Säurezufuhr gelb werden.

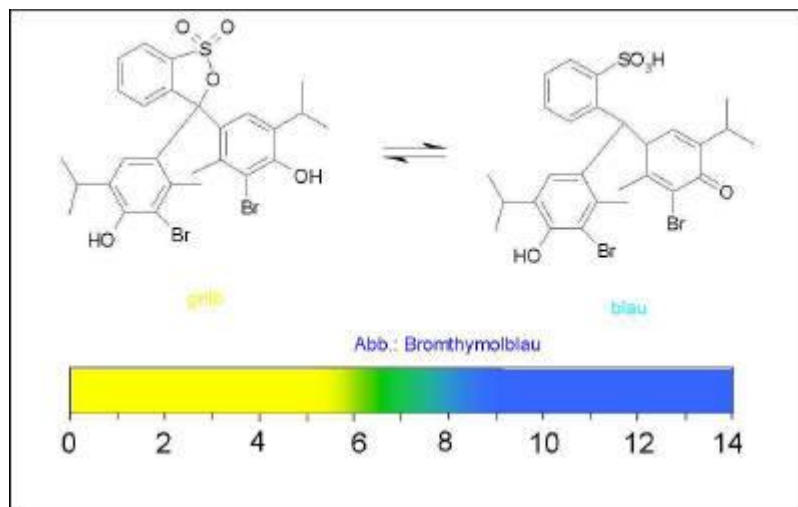


Abb.5: Struktur und Farbskala von Bromthymolblau.

Der DNPH-Test, der in diesem Versuch durchgeführt wird, ist ein Nachweis für Carbonyle im Allgemeinen. Er reagiert sowohl bei Ketonen als auch bei Aldehyden positiv.

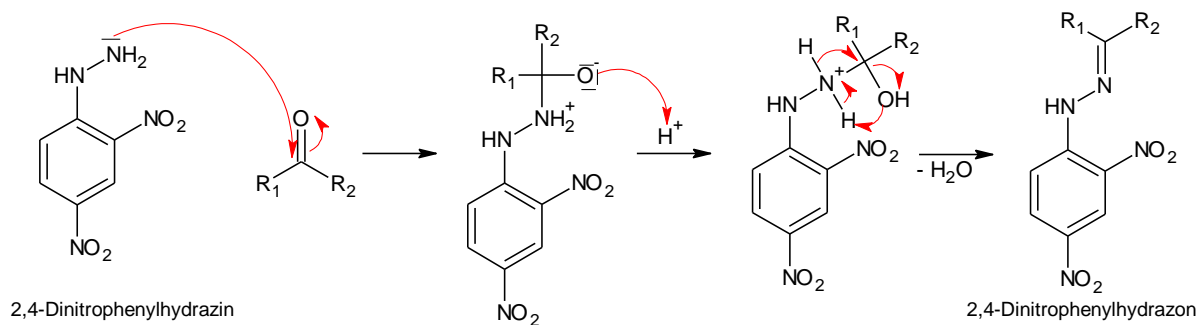


Abb. 6: Reaktion beim DNPH-Test.

Bei dieser Reaktion reagieren Aldehyde und Ketone mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Dieses fällt als gelber Feststoff aus.

Die weiteren Tests verliefen negativ. Durch den positiven BTB-Test und den positiven DNPH-Test kann geschlossen werden, dass eine Carbonsäure und ein Aldehyd bzw. Keton am Destillat enthalten waren. Der DNPH-Test wird Reste von Aceton angezeigt haben, sodass keine vollständige Oxidation stattgefunden hat. Da aber auch eine Carbonsäure nachgewiesen wurde, wurde ein Teil des Acetons oxidiert.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung

Die Carbonylverbindungen werden im ersten Halbjahr der Jahrgangstufe 11 durchgeführt. Es soll laut Lehrplan genauer auf die reduzierende Wirkung von Aldehyden eingegangen werden. Weiterhin sollen die Ketone besprochen werden. Im Leistungskurs erstreckt sich die Thematik bis zu den Bindungsverhältnissen der Ketogruppe. Die Schüler werden über Alkohole und deren Oxidation zu den Carbonylen hingeführt. In der Schule wird unterrichtet, dass primäre Alkohole zu Aldehyden und schließlich zu Carbonsäuren oxidierbar sind. Für die sekundären Alkohole lernen die Schüler, dass diese bis zum Keton oxidiert werden können, dieses aber nicht weiterreagiert. Aus diesem Grund würde sich der Versuch mit den im Unterricht aufgestellten Thesen widersprechen, da dieser Versuch die Oxidation von Ketonen thematisiert. Dieser Versuch ist sehr schlecht in den Unterricht zu integrieren, da zum einen nur die Oxidation der Aldehyde behandelt werden soll und dies schon viel Zeit beansprucht und er zum anderen für sehr viel Verwirrung stiften würde.

2 *Aufwand*

Sowohl der zeitliche als auch der materielle Aufwand für diesen Versuch sind sehr hoch. Da der Versuch einen speziellen Aufbau erfordert, muss dieser zunächst aufgebaut werden. Dieser Aufbau ist nicht in einer Fünfminutenpause zu bewältigen. Weiterhin wird Natriumdichromat-dihydrat als Oxidationsmittel verwendet, was sicherlich nicht an Schulen vorhanden ist. Für die geringen Mengen, die in diesem Versuch benötigt werden, würde es sich nicht lohnen, diese Chemikalie unbedingt anzuschaffen. Der Versuch würde höchstwahrscheinlich auch mit Kaliumdichromat funktionieren, doch sind beide Chemikalien sehr giftig und für den Schülerversuch sowieso verboten.

3 *Durchführung*

Der Versuch sollte in der Schule nicht durchgeführt werden, da er durch die verwendeten Chemikalien nicht als Schülerversuch geeignet ist und zudem auch nicht direkt zu einem der Themen, die im Lehrplan vorgegeben sind, passt. Ein weiteres Argument für die Nichtdurchführung ist wiegesagt auch der große Zeitaufwand.

Literatur

- [1] PdN Chemie in der Schule 7/47 Seite 12-13.
- [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] Beyer, Walter: Lehrbuch der Organischen Chemie. 24., überarbeitete Auflage mit 155 Abbildungen und 24 Tabellen. S. Hirzel Verlag. Stuttgart **2004**.
- [6] Müller, Michael: Chempage. Bromthymolblau.
<http://www.chempage.de/lexi/bromthymolblau.htm>. (13.12.2008).