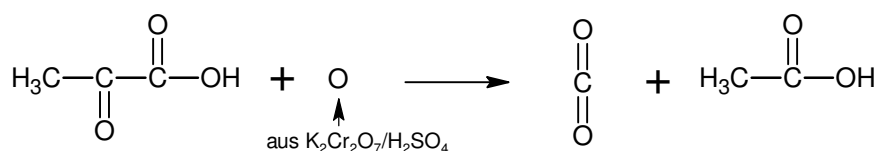


Versuchsprotokoll

Oxidation von Brenztraubensäure

Gruppe 7, Typ: Assiversuch

1. Reaktionsgleichung



2. Zeitbedarf

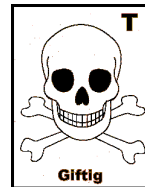
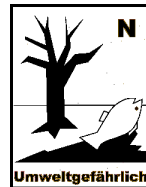
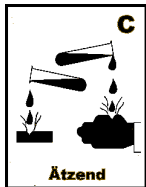
	Teil 1	Teil 2
Vorbereitung	45 min	30 min
Durchführung	30 min	20 min
Nachbearbeitung	10 min	5 min

3. Chemikalien

Name	Summenformel	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Einsatz in der Schule
Bariumhydroxid-Lösung	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	Xn	20/22	28	S I
Brenztraubensäure	C ₃ H ₃ O ₂ OH	C	34	2-26-36/37/39-45	S I
Kaliumdichromat	K ₂ Cr ₂ O ₇	T+, N	49-46-21-25-26-37/38-41-43-50/53	53-45-60-61	LV
Schwefelsäure (w = 0,96)	H ₂ SO ₄	C	35	26, 30, 45	S II
Ammoniumcer(IV)nitrat	Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆	O, Xi	8, 41	17, 26, 39	S I
Salpetersäure (c = 2 mol/L)	HNO ₃	C	34	23, 26, 36, 45	S I
Bromthymolblau	C ₂₇ H ₂₇ Br ₂ NaO ₅ S	-	-	22, 24/25	S I
Natriumhydroxid	NaOH	C	35	26, 37/39, 45	S I
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	F	11	7, 16	S I
2,4-Dinitrophenylhydrazin	H ₂ NNHC ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	T, E	2, 22, 36/38	35	S II

Salzsäure, c = 2 mol/L	HCl	-	-	-	S I
Wasser	H ₂ O	-	-	-	S I
Eisenchlorid	FeCl ₃ ·6H ₂ O	C	22, 34	26, 27, 36/37/39	S I

Gefahrensymbole



4. Materialien/Geräte

3 Reagenzgläser mit Seitenansatz, 2 Schlauchstücke, 2 gewinkelte Glasrohre, 2 Stopfen mit Loch, 1 Stopfen ohne Loch, 2 Rührfische, 1 Magnetrührer
5 Reagenzgläser, Pipetten

5. Versuchsaufbau



Abb. 1: Versuchsaufbau

6. Versuchsdurchführung

In das erste Reagenzglas wird 14 mL Dichromatsynthesereagenz 1 (2,35 g Kaliumdichromat in 150 mL Wasser lösen und 8 mL konzentrierte Schwefelsäure zugeben) und 12 Tropfen Brenztraubensäure gegeben. Außerdem wird ein Rührfisch dazugegeben. Das zweite Reagenzglas bleibt leer, in das dritte wird so viel Barytwasser (Bariumhydroxid-Lösung) gegeben, bis das Glasrohr hineintaucht. Die Lösung mit der Brenztraubensäure wird auf 120 °C erhitzt. Sobald im dritten Reagenzglas ein Niederschlag ausfällt, wird dieses entfernt und 10 – 15 min lang in das zweite Reagenzglas destilliert. Anschließend werden folgende Nachweisreaktionen mit diesem Destillat durchgeführt:

- Cernitratetest: 1 mL Cernitratreagenz mit 2 mL Wasser verdünnen und 5 Tropfen Destillat zugeben

- BTB-Test: 1 mL BTB-Reagenz mit 1 mL Destillat versetzen und schütteln
- DNPH-Test: 1 mL DNPH-Reagenz wird mit 1 mL Destillat versetzt und gut geschüttelt.
- Dichromatetest: 2 mL Dichromatreagenz werden mit 5 Tropfen Destillat und 2 Siedesteinchen versetzt. Anschließend wird die Lösung 5 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt.

Schließlich werden 10 Tropfen Destillat mit 2 Tropfen Phenolphthalein versetzt und so viel Natronlauge zugegeben, bis sich die Lösung rosa färbt. Es wird nun so viel Salzsäure zugegeben, bis sich die Lösung wieder entfärbt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Eisenchlorid-Lösung und 1,5 mL Amylalkohol wird kräftig geschüttelt und gewartet bis sich 2 Phasen ausbilden.

Herstellung der Nachweisreagenzien:

- Herstellung Cernitratreagenz: 4 g Ammonium-cer(IV)nitrat in 10 mL HNO₃ (2mol/L) lösen
- Herstellung der BTB-Reagenz: 0,2 g Bromthymolblau und 0,6 g NaOH in 100 mL Ethanol lösen
- Herstellung der DNPH-Reagenz: 0,1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 20 mL HCl (2 mol/L) lösen
- Herstellung von Dichromatreagenz: 2,35 g Kaliumdichromat werden in 150 mL Wasser gelöst und mit 8 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird mit Wasser auf 200 mL aufgefüllt.
- Herstellung der Eisenchlorid-Lösung: 8 g Eisenchlorid in 100 mL Wasser lösen

7. Beobachtung

Nach Zugabe der Brenztraubensäure (gelbe Flüssigkeit) zur Dichromatsynthesereagenz (orangene Flüssigkeit) färbt sich die Lösung auf den ersten Blick braun. Schwenkt man die Lösung jedoch etwas um, so fällt auf, dass diese blau-grün ist. Als die Lösung im ersten Reagenzglas siedet fällt kurze Zeit später ein weißer flockiger Niederschlag im Barytwasser, also dem dritten Reagenzglas, aus. Das Destillat im zweiten Reagenzglas ist klar und farblos.

Beobachtungen der Nachweisreaktionen:

- Cernitratetest: Die gelbe Lösung zeigt beim Zutropfen des Destillats keine Farbveränderung
- BTB-Test: Die blaue Lösung zeigt einen Farbumschlag nach gelb.
- DNPH-Test: Die klare gelbe Lösung zeigt beim Zutropfen des Destillats keine Farbveränderung.
- Dichromatetest: Die orange Lösung zeigt beim Zutropfen des Destillats keine Farbveränderung.

Die Lösung färbt sich nach Zugabe des Eisenschlorids und Amylalkohols rot.

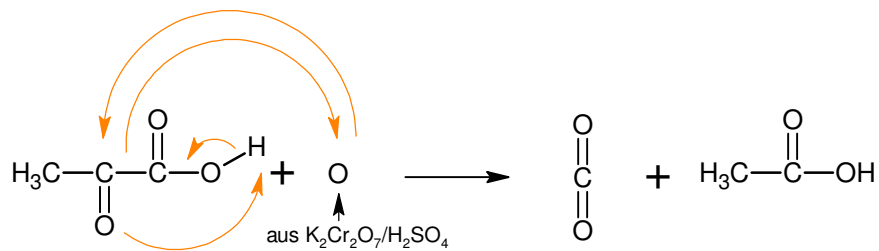
8. Entsorgung

Die Lösungen werden neutral in den Behälter für organische Lösungsmittel gegeben.

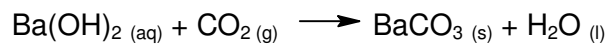
9. Fachliche Analyse

Bei der Vermischung der Brenztraubensäure mit dem in Schwefelsäure gelösten Kaliumdichromat entsteht Essigsäure und CO₂. Das Dichromatreagenz liefert dabei den nötigen Sauerstoff zur Entstehung der Produkte. Dabei greift in einer Decarboxylierung das doppelt gebundene Sauerstoffatom das Wasserstoffatom der Hydroxid-Gruppe an. Die Bindung zwischen dem Sauerstoff

und dem Wasserstoffatom bricht auf und bildet eine Doppelbindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Wasserstoffatom aus. Es spaltet sich Kohlenstoffdioxid ab. Die Bindung, die die beiden Kohlenstoffatome gebunden hatte, baut eine Bindung zum Sauerstoffatom aus dem Dichromat auf, dieses Sauerstoffatom nutzt hingegen die Elektronen aus der Bindung im Dichromat-Molekül, um zum Kohlenstoffatom eine Doppelbindung aufzubauen. Das Sauerstoffatom, das das Wasserstoffatom aufgenommen hat, bildet zum Kohlenstoffatom nur noch eine Einfachbindung aus.

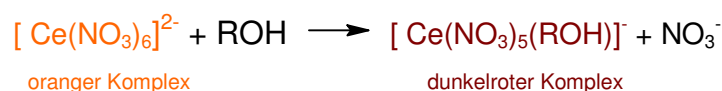


Die Entwicklung des Kohlenstoffdioxids wird gleich zu Anfang durch die Niederschlagbildung im Barytwasser deutlich. Wird CO_2 in eine Bariumhydroxidlösung eingeleitet so entsteht ein Bariumcarbonatniederschlag und Wasser:



Essigsäure hat einen Siedepunkt von $118\text{ }^\circ\text{C}$. Sobald die Temperatur des Ölbad es diese Temperatur leicht überschritten hat, geht die Essigsäure als klares farbloses Destillat über. Die verschiedenen Nachweisreaktionen belegen, dass es sich beim Destillat wirklich um Essigsäure handelt:

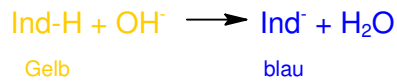
Cernitratstest: Der Cernitratstest ist eine Nachweisreaktion für Alkohole. Der Farbumschlag basiert auf einem Ligandenaustausch:



Die Oxidationsstufe (+IV) des Cer-Ions wird beim Ligandenaustausch nicht verändert.

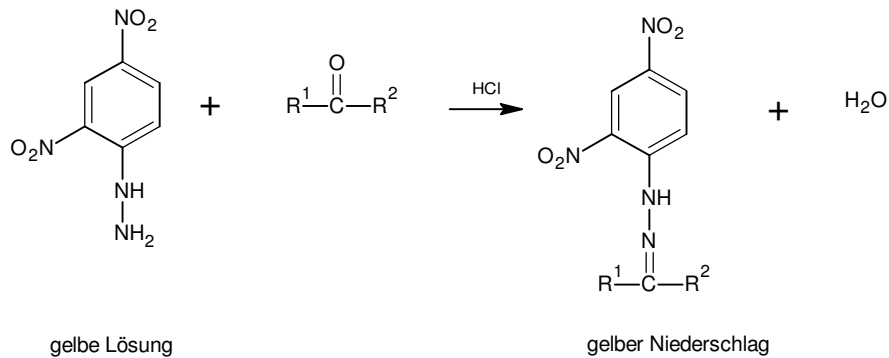
Da der Cernitratstest in diesem Versuch negativ ausgefallen ist, kann als Produkt ein Alkohol ausgeschlossen werden.

BTB-Test: Der BTB-Test ist eine Nachweisreaktion für Carbonsäuren und fällt in diesem Versuch positiv aus, d.h., dass es sich beim Produkt um eine Carbonsäure handelt. Der BTB-Test besteht aus dem Reagenz Bromthymolblau, wobei es sich um einen Säure-Base-Indikator handelt, der bei pH 7 umschlägt. Im alkalischen Milieu (Anion) ist die Lösung blau, im sauren gelb. Die Säure-Base-Reaktion läuft folgendermaßen ab:



Da der BTB-Test positiv ausfällt, ist das Reaktionsprodukt eine Carbonsäure.

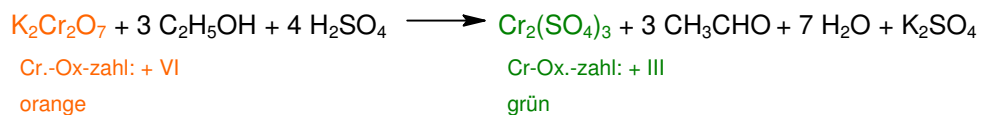
DNPH-Test: DNPH steht für Dinitrophenylhydrazin. Dieser Test weist Aldehyde und Ketone nach. Die Carbonylgruppe reagiert dabei mit der Aminogruppe des Dinitrophenylhydrazins und es entsteht das gelbe, in Wasser schwer lösliche Hydrazon.



Die Salzsäure dient als Katalysator. Da in diesem Versuch kein gelber Niederschlag ausgefallen ist, kann eine Aldehyd bzw. ein Keton als Produkt ausgeschlossen werden.

Dichromatetest: Der Dichromatetest ist ein Nachweis für leicht oxidierbare Substanzen, die verschiedenen Stoffklassen angehören können. Dies können z.B. sein: Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäureethylester, Brenztraubensäure etc..

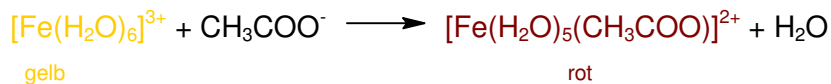
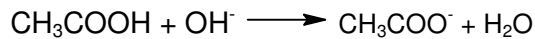
Die Reaktion beruht auf der Oxidation der eingesetzten Substanz unter gleichzeitiger Reduktion des Dichromats. Als Beispiel wird hier die Reaktion von Ethanol mit Kaliumdichromat angeführt:



Während die Chromverbindung $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in der Oxidationsstufe +VI orange ist, ist sie als $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ in der Oxidationsstufe +III grün. Das Dichromat spaltet die Sauerstoffatome ab und diese bilden mit H^+ -Ionen aus der Schwefelsäure Wasser. Der Alkohol trennt sich von zwei Wasserstoffatomen und wird dadurch zum Aldehyd reduziert.

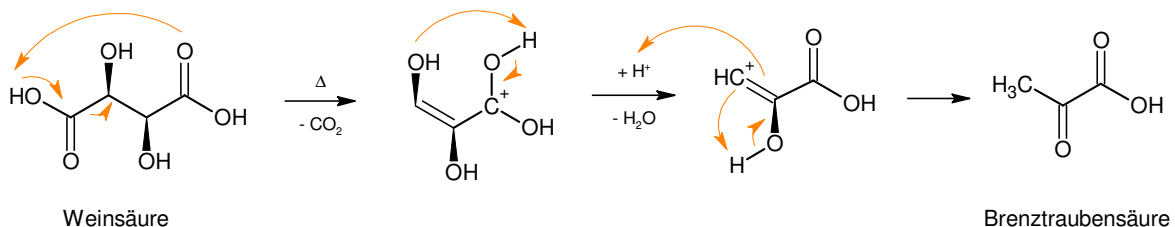
Da in diesem Versuch der Dichromattest negativ ausgefallen ist, handelt es sich bei dem Produkt um eine Substanz, die nicht leicht zu oxidieren ist.

Eisenchloridtest: Der Eisenschloridtest ist ein Nachweis für Essigsäure, aber ebenso für Ameisensäure, Propionsäure, Essigsäureanhydrid und einfache Aminosäuren. Für die Rotfärbung ist die Komplexbildung verantwortlich. Bei dieser Reaktion kann es sich aufgrund der eingesetzten Edukte nur um die Essigsäure als Produkt handeln. Demnach folgt für die Reaktionsgleichung:



Durch den Eisenchloridtest wurde eindeutig nachgewiesen, dass es sich bei dem Produkt um Essigsäure handelt.

Die Brenztraubensäure ist die wichtigste α -Oxosäure, die durch das Erhitzen („Brenzen“) von Weinsäure (Traubensäure) in Gegenwart von Kaliumhydrogensulfat entsteht. Dabei erfolgt zu erst eine Decarboxylierung (CO_2 -Abspaltung) und anschließend eine Kondensationsreaktion. Das Proton stammt aus dem Kaliumhydrogensulfat.



Durch das Herstellungsverfahren erklärt sich auch der Trivialname der Brenztraubensäure, Acetylameisensäure. Die Salze der Brenztraubensäure sind unter dem Namen Pyruvat bekannt. Hier liegt auch die größte Bedeutung dieser Substanz, denn die Pyruvate spielen eine wichtige Rolle im aeroben und anaeroben Stoffwechsel der Kohlenhydrate. In der Glykolyse wird Glucose zu zwei Molekülen Pyruvat abgebaut. Dabei werden zwei Moleküle ATP verbraucht, jedoch vier Moleküle ATP (Adenosintriphosphat) gewonnen. ATP ist das wichtigste energieübertragende Coenzym im

menschlichen Körper. Die Abspaltung eines Phosphatrestes allein bringt 30 kJ Energiegewinn. Pyruvat ist also ein Zwischenprodukt der Glykolyse und somit unter anaeroben Bedingungen eine Vorstufe von Milchsäure.

Unter aeroben Bedingungen wird Pyruvat in einer oxidativen Decarboxylierung zu Essigsäure abgebaut. Außerdem spaltet sich Wasser und Kohlenstoffdioxid ab (Zitronensäurezyklus).

Außerdem wird es in der alkoholischen Gärung zu Acetaldehyd decarboxyliert, so z.B. durch die Hefepilze im Pizzateig.

10. Didaktische Analyse

Dieser Versuch ist in die Jahrgangsstufe 12 einzuordnen, denn dann geht es um Kohlenstoffverbindungen und funktionelle Gruppen. Hier wird einerseits eine Destillation vorgeführt, andererseits aber auch verschiedene Tests, anhand derer die funktionellen Gruppen zu unterscheiden sind. Vor dem Versuch sollten die Schüler die funktionellen Gruppen kennen, damit sie sofort wissen, welche funktionelle Gruppe in dem Produkt nun vorhanden ist und welche nicht.

Der Nachweise könnten gut von den Schülern selbst durchgeführt werden, jedoch dürfen Versuche mit Kaliumdichromat nur vom Lehrer gemacht werden. Die anderen drei Tests könnten jedoch auf die Schüler verteilt werden. Die vorangehende Destillation funktioniert sehr gut, ist aber im Vergleich zu den Nachweisreaktionen zeit- und materialaufwändiger. Außerdem muss länger als 15 min destilliert werden, weil sonst das Destillat für die Nachweisreaktionen nicht ausreicht. Die Nachweisreaktionen selber gehen schnell, brauchen wenig Material und die Ergebnisse sind gut sichtbar. Es empfiehlt sich die Reagenzien für die Tests einmal in etwas größerem Maßstab herzustellen, damit sie nicht für jeden Versuch wieder neu hergestellt werden müssen. Außerdem ergeben einige Ansätze bereits über 100 mL Nachweisreagenz und es wäre zu schade, diese zu entsorgen.

Es gibt noch weitere Nachweisreaktionen, um festzustellen welche funktionellen Gruppen eine Substanz enthält. Je nachdem wie viel Zeit im Unterricht ist, kann bei Zeitmangel auch eine unbekannte Substanz mit verschiedenen Nachweisreaktionen untersucht werden, so z.B. zusätzlich mit dem Rojantest und der Fehling-Probe. Ebenso können verschiedene Substanzen dadurch auseinander gehalten werden. An dieser Stelle könnten Gruppen gebildet werden. Jede der Gruppen sucht sich eine Substanz aus, die sie an eine andere Gruppe weitergibt, die wiederum herausfinden muss, um welche Substanz es sich handelt.

Entscheidet man sich für die Oxidation von Brenztraubensäure empfiehlt sich fächerübergreifender Unterricht mit der Biologie. Wie oben beschrieben, spielt die Brenztraubensäure, bzw. ihr Salz eine wichtige Rolle im Stoffwechsel der Kohlenhydrate.

11. Literatur

Versuchsquelle:

[1] Harsch, G., Heimann, R., *Ketone – Stoffe am Ende der Oxidationsreihe?*, In Praxis der Naturwissenschaften 47/7, S. 13

Fachquellen:

[2] Fachinformationszentrum Chemie, <http://www.chemgapedia.de> (letzter Zugriff: 18.10.08, 15:09 Uhr)

[3] Harsch, G., Heimann, R., *Didaktik der organischen Chemie nach dem PIN-Konzept*, Vieweg-Verlag, <http://www.google.de/search?hl=de&q=BTB-Test&btnG=Suche&meta=> (letzter Zugriff: 3.12.08, 11:30 Uhr)

[4] *Lehrplan Chemie für die Jahrgangsstufen G7 bis G12* des hessischen Kultusministeriums, 2005 (http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2)

[5] Unfallkasse Hesse (UKH), Hessisches Kultusministerium, *Hessisches GefahrstoffInformations System Schule (HessGISS)*, Version 11.0, 2006/2007

[6] Wikimedia Foundation Inc., <http://de.wikipedia.org> (letzter Zugriff: 3.12.08, 15:09 Uhr)