





















unterrichtliche Voraussetzungen:

Kenntnis der Nachweismatrix „Verhalten von 6 org. Stoffen bei den Nachweisreaktionen“

Typische chemische Eigenschaften wie Löslichkeit sollten am Beispiel mindestens eines Alkohols (z.Bsp. Ethanol) erarbeitet und als Ursache die funktionelle Gruppe der Alkohole erkannt worden sein.











Verhalten von 6 organischen Stoffen bei den Nachweisreaktionen

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Test 1			—	—		
Test 2			—	—	—	—
Test 3	—	—			—	—
Test 4	—	—	—	—		
Stoff						
Stoffgruppe	Alkohole		Alkansäuren		Ester	
Test 5		—	—	—		—
Test 6	—	—			—	—

Gegeben sind vier unbekannte Reinstoffe, *welche alle zu einer Stoffgruppe gehören*. Es soll herausgefunden werden, um welche Stoffgruppe es sich dabei handelt und eine Differenzierung der Vertreter untereinander erarbeitet werden.

[illegible]

Es soll nun untersucht werden, welchen Einfluss die Zahl der C-Atome auf die Eigenschaften der Alkohole Methanol (p.a.), Ethanol (p.a.), 1-Propanol, 1-Butanol und 1-Pentanol hinzugezogen: Verhalten beim Cernitrat(Test 1)- und Dichromatetest(Test 2), Löslichkeit in Salzwasser, Wasser und Hexan (2ml Alkohol + 2ml Lösungsmittel), Lage der Siedetemperaturen und ermittelte molare Massen. Es werden die in der Tabelle dargestellten Ergebnisse erhalten.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Test 1					
Test 2					
Test 3	---	---	---	---	---
Test 4	---	---	---	---	---
Löslichkeit in Salzwasser	löslich	löslich	---	---	---
Löslichkeit in Wasser	löslich	löslich	löslich	---	---
Löslichkeit in Hexan	---	löslich	löslich	löslich	löslich
Siedetemperatur °C	65	78	97	117	138
ermittelte molare Masse in g/mol	30,6-32,7	44,1-47,4	59,7-61,6	73,4-76,3	88

Schlussfolgerungen:

- Alle Alkohole haben gemeinsame, aber auch unterschiedliche Eigenschaften. Die gemeinsamen Eigenschaften werden durch die gemeinsame funktionelle Gruppe bedingt, die unterschiedlichen Eigenschaften durch die unterschiedliche Zahl der C-Atome.
- Alkohole mit niedriger C-Zahl sind gut in Salzwasser, polaren Wasser und schlecht im unpolaren Hexan löslich. Alkohole mit mehr als drei C-Atomen in ihrem Molekülen sind wasserunlöslich.
- Es wird deutlich, dass die Molekülgröße von Alkohol 1 zu Alkohol 5 kontinuierlich zunimmt.. Dies erfolgt parallel zur abnehmenden Polarität der Alkohole.
- Die Differenzen in der molaren Masse können nicht auf die Zunahme der Zahl der polaren OH-Gruppen in den Molekülen zurückgeführt werden, sondern müssen auf der Zunahme von unpolaren CH₂-Gruppen in den Molekülen beruhen.
- Mit jeder hinzukommenden CH₂-Gruppe steigt die Siedetemperatur um ca. 20 Grad an (Ausnahme Methanol-Ethanol).
- Erweiterungsmöglichkeit: Nutzung eines ¹³C-NMR-Spektrums
Alle Alkohole ergeben ein exponiertes Signal im ¹³C-NMR-Spektrum und eine jeweils unterschiedliche Zahl an Signalen im Bereich der CH₃/CH₂-Gruppen.

Definition der homologen Reihe und Erarbeitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Harsch, G.; Heimann, R.)

- *Stoffe*, die eine homologe Reihe bilden, gehören derselben Stoffklasse an; sie zeigen weitgehend übereinstimmende chemische Eigenschaften. In ihren physikalischen Eigenschaften (z. Bsp. Löslichkeitsverhalten) zeigen sie einen monotonen Trend, aufgrund dessen sie in einen Rangfolge eingeordnet werden können.
- *Moleküle*, die eine homologe Reihe bilden, haben gleiche funktionelle Gruppen, aber unterschiedlich lange Kohlenwasserstoffketten, die sich von Glied zu Glied um eine CH₂-Einheit (Methylengruppe) unterscheiden.

Harsch, G.; Heimann, R.: Didaktik der Organischen Chemien nach dem PIN-Konzept. - Vom Ordnen der Phänomäne zum vernetzten Denken. -

Testverfahren in der Organischen Chemie

Test 1: Dichromatetest

Durchführung:

2 ml Dichromatreagenz werden mit 5 Tropfen Probe und 2 Siedesteinchen versetzt. Die Probe wird 5 Minuten lang in ein siedendes Wasserbad gestellt.

Test 2: Cernitratetest

Durchführung:

1 ml Cernitratreagenz wird mit 2 ml Wasser verdünnt. Dann werden 5 Tropfen der Prüfsubstanz zugesetzt. Es wird gut geschüttelt.

Test 3: BTB-Test

Durchführung:

1 ml BTB-Reagenz wird mit 1 ml Probe versetzt. Es wird gut geschüttelt.

Test 4: Rojahnstest

Durchführung:

Zu 1 ml Ethanol werden 1 ml der Prüfsubstanz und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung gegeben. Dann wird tropfenweise Natronlauge unter ständigem Schütteln zugefügt, bis eine bleibende Rosafärbung eintritt, die auch nach kräftigem Schütteln erhalten bleibt. Wichtig ist, daß nur soviel Natronlauge zugetropft wird, daß der Indikator gerade umschlägt.

Das Reagenzglas mit der Lösung wird nun ins 40 °C warme Wasserbad gestellt. Es wird nach jeder Minute kurz aus dem Wasserbad genommen und geschüttelt. Tritt eine Entfärbung ein, wird der Versuch abgebrochen, ansonsten wird maximal 10 Minuten lang beobachtet.

Test 5: Iodoformtest

Durchführung:

0,5 ml der Prüfsubstanz werden mit 1 ml Iodlösung und 1 ml Natronlauge versetzt. Es wird gut geschüttelt. Ist der Ansatz noch braun gefärbt, wird ohne Verzögerung weitere Natronlauge in 1 ml-Portionen zugefügt und jedesmal geschüttelt, bis schließlich Gelbfärbung eintritt. Dann wird 5 Minuten lang beobachtet. Es wird auch auf Geruch geprüft.

Test 6: Eisenchloridtest

Durchführung:

Zu 10 Tropfen Probe werden 2 Tropfen Phenolphthalein und dann tropfenweise unter Schütteln Natronlauge bis zur Rosafärbung hinzugefügt. Anschließend wird die Lösung ohne Verzögerung durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure entfärbt. Wenn sich die Lösung erwärmt hat, muß sie auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Nun werden 2 Tropfen Eisenchloridlösung und 1,5 ml Amylalkohol zugesetzt. Das mit einem Stopfen verschlossene Reagenzglas wird 5 Sekunden lang kräftig geschüttelt. Es wird gewartet, bis sich 2 Phasen ausbilden.

Hinweise:

- v.a. auf Farben und Niederschläge/Trübungen achten
- genau beobachten und alles protokollieren (Buntstifte benutzen)
- **genau** die Versuchsvorschriften einhalten

Bestimmung der molaren Masse und Erarbeitung der Molekülformeln

Um Informationen über den molekularen Aufbau der vier Alkohole zu erhalten, wird zunächst ihre molare Masse bestimmt. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Methode und Hinweise zur Reinigung der Apparatur für wiederholte Messungen sind in /2/ zu finden.

Experimentieranleitung

Geräte (s. Abb. 1)

Hebebühne; Magnetrührer; Becherglas (2 l, weite Form, mit Alufolie seitlich umwickelt, mit Rührbarren und Thermometer);

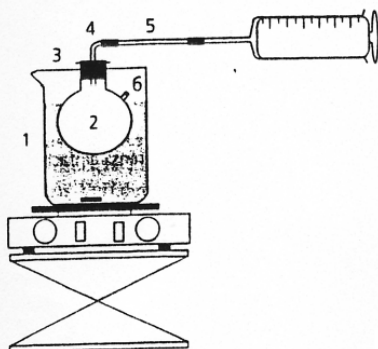


Abb. 1: Apparatur für die Bestimmung der molaren Masse

1 = Becherglas, 2 = Zweihalskolben, 3 = Gummistopfen, 4 = Gummischlauch, 5 = Glasrohr, 6 = Gewinderohr mit Schraubverbindungskappe

Durchführung der Messung

Die Versuchsapparatur wird entsprechend der Abbildung aufgebaut; der Kolbenprober wird aber noch nicht angeschlossen. In das Becherglas wird soviel vorgewärmtes Wasser eingefüllt, dass das Wasser gerade den Schliff des seitlichen Rundkolbenhalses erreicht. (Gegebenenfalls muss der Rundkolben an Hals und Gummistopfen geklemmt werden, damit er tief genug eintaucht.) Das Becherglas wird oben um die beiden Rundkolbenhalse herum mit Alufolie abgedeckt, ohne dass die Folie ins Wasser ragt. Es ist absolut notwendig, dass die Schraubverbindungskappe (6) bis zum oberen Rand mit Alufolie umwickelt ist. Ansonsten werden bei einigen Stoffen schlechte Ergebnisse erhalten, da sich flüssiger Stoff in der Kappe ablagert. Nun wird das (vorgeheizte!) Wasser bei voller Heizleistung des Magnetrührers zum Sieden gebracht. Wenn es konstant siedet, wird die Verbindung zum Kolbenprober hergestellt. Es darf innerhalb von 2 Minuten zu keiner Volumenzunahme kommen, ansonsten muss der Kolbenprober kurz von der Apparatur abgelöst und die überschüssige Luft herausgedrückt werden. Mit der Hamiltonspritze wird das einzu-

Tabelle 2: Molare Masse von vier aufeinanderfolgenden Alkoholen der homologen Reihe

	Alkohol 1	Alkohol 2	Alkohol 3	Alkohol 4
ermittelte molare Masse in g/mol	30,6 – 32,7	44,1 – 47,4	59,7 – 61,6	73,4 – 76,3

Zweihalskolben (500 ml, NS 29 und NS 14,5); Gummistopfen passend zu NS 29 mit Glasrohr (ca. 8 cm lang; Achtung! Das Glasrohr darf höchstens 0,5 cm in den Kolben hineinragen, sonst Kondensationsgefahr!); Gummischlauch (18 cm) mit Glasrohr (20 cm) und kurzem Gummistück zum Ansetzen des Kolbenprobers; Gewinderohr (NS 14/23) mit Schraubverbindungskappe (GL 14) und Septum; Hamiltonspritze (250 µl); Waage (Genauigkeit 0,001 g); Uhr.

setzende Volumen an Probestoff abgemessen. Im Fall von Methanol, Ethanol und 1-Propanol werden 100 µl eingesetzt, im Fall von 1-Butanol 150 µl. Zunächst wird mehr Probestoff aufgezo-gen, als dem abzumessenden Volumen entspricht. Das Aufziehen muss langsam erfolgen. Dann wird die Spritze um 180° gedreht. Kleine Luftblasen steigen (ggf. nach Klopfen an die Spritze) nach oben und können herausgedrückt werden. Nun wird das exakte Volumen eingestellt. Bevor mit der Spritze das Septum durchstochen wird, kann wieder wenig Luft eingezogen werden, um das vorzeitige Auslaufen der Spritze zu verhindern. Es passiert nämlich leicht, dass beim Aufsetzen der Spritze auf das Septum ein kleiner Flüssigkeitstropfen austritt. Die Technik muss dann aber auch zur Bestimmung der eingesetzten Masse angewendet werden.

- Die Flüssigkeit wird mit einem kräftigen Schub in den Zweihalskolben gedrückt. Das Gasvolumen wird am Kolbenprober abgelesen, sobald keine weitere Volumenänderung mehr stattfindet. Die Spritze bleibt bis zum Ende der Messung im Septum.
- Zur Bestimmung der eingesetzten Masse an Probestoff wird das für die vorherige Messung verwendete Probenvolumen noch einmal mit der Spritze abgemessen und in ein Becherglas, das auf einer Waage steht, gespritzt. Es wird der Mittelwert aus 5 Wägungen gebildet.

Hinweise

- Vor allem bei Einsatz von 1-Butanol ist darauf zu achten, dass die Schraubverbindungskappe des seitlichen Rundkolbenhalses (6) bis zum oberen Rand mit Alufolie umgeben ist.
- Die Methode liefert auch für 1-Pentanol gute Ergebnisse. Allerdings ist eine einfache Reinigung der Apparatur für eine wiederholte Messung hier nicht möglich.
- Es ist empfehlenswert, die Apparatur mehrfach aufzubauen, so dass die Messungen gleichzeitig vorgenommen werden können.

Beispielrechnung für Methanol:

Eingesetzt wurden 100 µl Methanol. Diese wiegen im Durchschnitt (aus 5 Wägungen) 0,0790 g und liefern 58,0 ml Methanoldampf.

58,0 ml Methanoldampf wiegen 0,0790 g

24000 ml Methanoldampf wiegen x g

$x = 32,7 \text{ g} \rightarrow M = 33 \text{ g/mol}$

Ergebnisse und ihre Deutung

Die genauen Messergebnisse sind in /2/ beschrieben. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse zusammen.

Es wird deutlich, dass die Molekülgröße von Alkohol 1 zu Alkohol 4 kontinuierlich zunimmt. Dies erfolgt parallel zur abnehmenden Polarität der Alkohole. Die Differenzen in der molaren Masse können nicht auf die Zunahme der Zahl an polaren OH-Gruppen in den Molekülen zurückgeführt werden, sondern müssen auf der Zunahme von unpolaren CH₂-Gruppen in den Molekülen beruhen. Nun können sinnvolle Strukturvorschläge für die Moleküle der vier homologen Alkohole aufgestellt werden. Zur deren Überprüfung können die ¹³C-NMR Spektren der vier Alkohole hinzugezogen werden /1/.

Literatur

- /1/ Harsch, G.; Heimann, R.: Didaktik der Organischen Chemie nach dem PIN-Konzept. – Vom Ordnen der Phänomene zum vernetzten Denken. – Verlag Vieweg. – Wiesbaden, 1998
- /2/ Heimann, R.; Harsch, G.: Die Ermittlung der molaren Massen organischer Flüssigkeiten unter einheitlichen Bedingungen. – Chemkon (zur Veröffentlichung angenommen)

Moderne Analysemethoden

Regeln zur Auswertung der Spektren

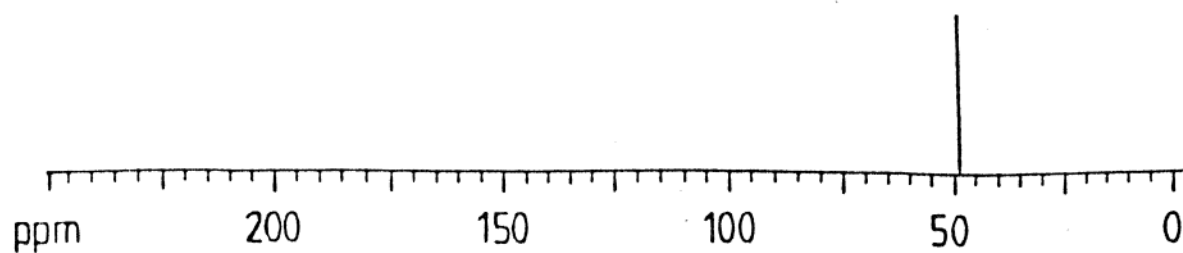
¹³C-NMR-Spektroskopie

- Voraussetzung: Probe enthält Reinstoff
- Jedes C-Atom im Molekül liefert 1 Signal.
- Äquivalente (gleich substituierte) C-Atome liefern ein gemeinsames Signal.

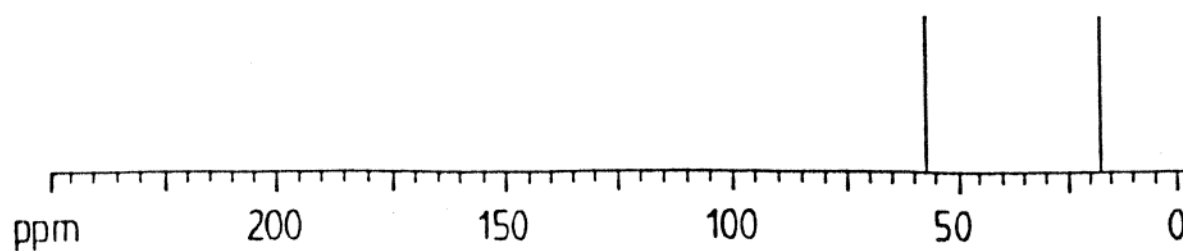
Zuordnungsregeln

Spektralbereich	Mögliche Strukturelemente
5-40 ppm	$\text{—CH}_2\text{—}$ —CH_3
49-75 ppm	$\begin{array}{c} \\ \text{—C—O—} \\ \end{array}$
165-185 ppm	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—O—} \end{array}$

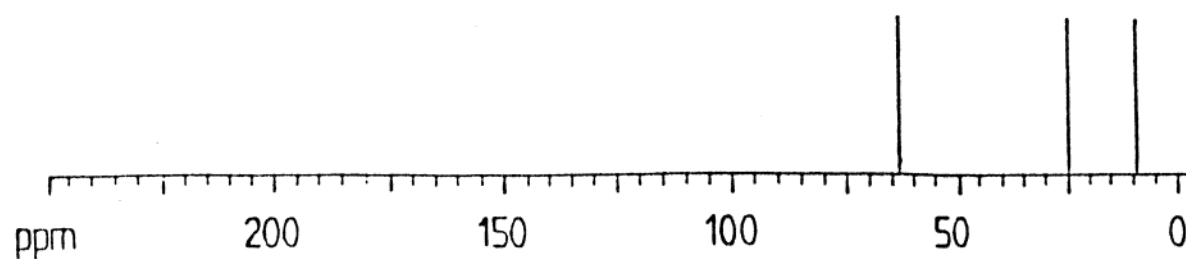
Methanol



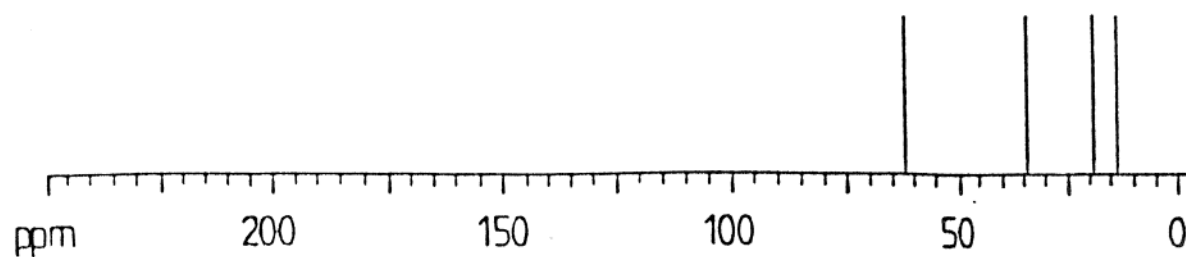
Ethanol



1-Propanol



1-Butanol



1-Pentanol

