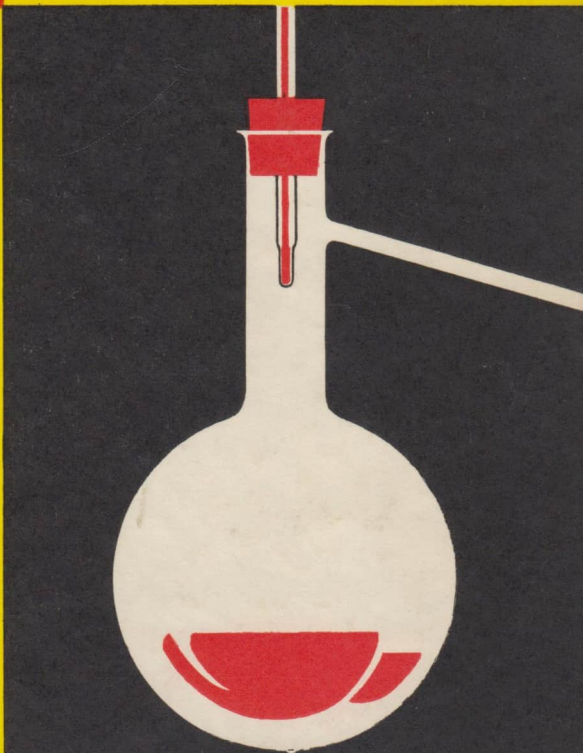
STAPF / HRADETZKY

TEIL 3

Chemische Schulversuche



BDL

HELMUT STAPF

Chemische Schulversuche

EINE ANLEITUNG FÜR DEN LEHRER

TEIL 3 · ORGANISCHE CHEMIE

BEARBEITET

VON DIPL.-ING. ALBERT HRADETZKY

VOLK UND WISSEN VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1974

Völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage des Buches
„Chemische Versuche im Unterricht, Teil III“

5. Auflage
Ausgabe 1962
Lizenz-Nr. 203 · 1000/73 (UN)
LSV 1234
Redaktionelle Bearbeitung: Klaus Sommer
Einband: Günther Klaus
Typografische Gestaltung: Atelier VWV
Zeichnungen: Heinrich Linkwitz
Printed in the German Democratic Republic
Satz: B. G. Teubner, Leipzig (III/18/154)
Druck: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“, 582 Bad Langensalza
Schrift: Extended-Antiqua
Redaktionsschluß: 15. 10. 1973
Bestell-Nr. 705 140 3
EVP: 9,50

INHALT

Vorwort 7

1. KAPITEL

Vorschriften zur Herstellung gebräuchlicher Spezialreagenzien 9

2. KAPITEL

Elementaranalyse organischer Stoffe ... 13

3. KAPITEL

Kettenförmige Kohlenwasserstoffe

Alkane 27
Alkene und Alkine 35
Technische Kohlenwasserstoffgemische .. 46

4. KAPITEL

Halogenalkane 57

5. KAPITEL

Kettenförmige Hydroxylverbindungen

Methanol (Methylalkohol) 70
Äthanol (Äthylalkohol) 72
Weitere Alkohole 83

6. KAPITEL

Kettenförmige Oxoverbindungen (Alkanale und Alkanone)

Alkanale (Aldehyde) 86
Methanal (Formaldehyd) 86
Äthanal (Azetaldehyd) 91
Alkanone (Ketone) 105

7. KAPITEL

Alkoxyalkane (Äther) 113

8. KAPITEL

Kettenförmige Karbonsäuren

Alkanmonokarbonsäuren (gesättigte einbasische Karbonsäuren, Fettsäuren) 121
Methansäure (Ameisensäure) 121
Äthansäure (Essigsäure) 127
Mehrbasische kettenförmige Karbonsäuren 136
Kettenförmige Hydroxysäuren (Oxysäuren) 147

9. KAPITEL

Ester

Niedrigmolekulare Ester 158
Fette 167

10. KAPITEL

Seifen und Neutralwaschmittel 180

11. KAPITEL

Kohlenhydrate

Monosacharide (Einfachzucker) 191
Disacharide (Zweifachzucker) 203
Polysacharide (Vielfachzucker) 212

12. KAPITEL

Eiweiße 228

13. KAPITEL

Kohlensäurederivate 238

14. KAPITEL

Aromatische Verbindungen

Benzol und Methylbenzol (Toluol) 248
Phenole (Hydroxybenzole) 261
Benzaldehyd 271
Aromatische Nitroverbindungen 277
Aromatische Aminoverbindungen 283
Aromatische Azoverbindungen und verwandte Stoffe 290
Aromatische Karbonsäuren 298
Aromatische Hydroxykarbonsäuren 305
Aromatische mehrkernige Verbindungen . 309

15. KAPITEL

Organische Werkstoffe

Plaste 316
Chemiefasern 326
Sach- und Namenregister

SACH- UND NAMENREGISTER 331

VORWORT

Der dritte Band der Reihe „Chemische Schulversuche" enthält Versuche aus der organischen Chemie. Das Werk wurde gegenüber der ersten Auflage um zahlreiche Versuche erweitert. Die Auswahl der Versuche wurde so getroffen, daß die charakteristischen Eigenschaften bestimmter Verbindungen mit möglichst einfachen Mitteln veranschaulicht werden können. Die meisten der beschriebenen Experimente können auch als Schülerversuche eingesetzt werden. Es wird jedoch dringend davor gewarnt, von Schülern solche Versuche ausführen zu lassen, deren Durchführung mit besonderen Gefahren verbunden ist.

Die Erläuterungen sind möglichst kurz gefaßt. Sie enthalten die wesentlichen theoretischen Grundlagen, soweit sie für das Verständnis der Versuche notwendig sind.

Für die Bezeichnung der aliphatischen Verbindungen wurden die Regeln der systematischen Nomenklatur zugrunde gelegt. Neben den systematischen Bezeichnungen wurden aber auch die noch allgemein üblichen Trivialnamen in Klammern angegeben. Da für aromatische Verbindungen zur Zeit noch keine international gültigen Nomenklaturregeln vorliegen, stehen bei dieser Verbindungsgruppe sowohl in den Versuchsüberschriften als auch in den Texten die üblichen älteren Bezeichnungen im Vordergrund. Damit schließt sich dieses Experimentierbuch dem Nomenklaturgebrauch der Chemielehrbücher unserer allgemeinbildenden Schulen an. Auch im Sachregister werden systematische und ältere Bezeichnungen verwendet. Dadurch soll die Nebeneinanderbenutzung des vorliegenden Buches und der Schul- und Hochschullehrbücher erleichtert werden. Um den Wünschen vieler Lehrer gerecht zu werden, wurde den Versuchsbeschreibungen ein Abschnitt über die Herstellung gebräuchlicher Spezialreagenzien vorangestellt.

Vorschriften zur Herstellung gebräuchlicher Spezialreagenzien

BAEYERS Reagens

(Nachweis ungesättigter Verbindungen)

Kaliumpermanganatlösung 6 %ig, Natriumkarbonatlösung 10 %ig

Man versetzt 10%ige Natriumkarbonatlösung bis zu einer nicht zu kräftigen Violettfärbung mit Kaliumpermanganatlösung. Zu große Mengen Permanganat sind zu vermeiden. Das Reagens wird jedesmal kurz vor Gebrauch frisch angesetzt.

Chlorzinkjodlösung

(Zellulosenachweis)

Zinkchlorid (wasserfrei), Kaliumjodid, Jod

Man löst 60 g wasserfreies Zinkchlorid in 30 ml destilliertem Wasser und mischt mit einer Lösung von 6 g Kaliumjodid und 0,3 g Jod in 15 ml Wasser. Die Mischung bleibt einige Zeit stehen. Dann gießt man vom Bodensatz ab und fügt noch einen Jodkristall hinzu.

Kuoxam

(siehe SCHWEIZERS Reagens)

ESBACHS Reagens

(Eiweißnachweis)

Trinitrophenol (Pikrinsäure), 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure)

1 g Trinitrophenol und 2 g 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure) werden in 97 ml Wasser gelöst.

FEHLINGsche Lösung

(Nachweis reduzierender Gruppen)

Kristallisiertes Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz), Natriumhydroxid

FEHLING I: 7 g kristallisiertes Kupfersulfat werden in 100 ml Wasser gelöst.
FEHLING II: 35 g Kaliumnatriumtartrat und 10 g Natriumhydroxid werden in 100 ml Wasser gelöst.

Beide Lösungen sind getrennt aufzubewahren. Die Vorratsflasche mit FEHLING II ist mit einem Gummistopfen zu verschließen.

Fuchsinschweflige Säure, SCHIFFS Reagens

(Alkanalnachweis)

Fuchsin, konzentrierte schweflige Säure (bei 18°C etwa 12%ige Lösung von Schwefeldioxid in Wasser)

0,25 g Fuchsin werden in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser tiefroten Lösung setzt man langsam unter ständigem Rühren so lange konzentrierte schweflige Säure hinzu, bis Entfärbung eintritt. Ein Überschuß an schwefliger Säure ist zu vermeiden. Fuchsinschweflige Säure kann auch folgendermaßen hergestellt werden:

Fuchsin, Natriumhydrogensulfitlösung 40%ig, konzentrierte Salzsäure

Zu einer Lösung von 0,5 g Fuchsin in 1 l Wasser gibt man 15 ml gesättigte Natriumhydrogensulfitlösung, rührt gut um und setzt nach einer Wartezeit von 10 min so lange konzentrierte Salzsäure in kleinen Anteilen (etwa 10 ml) unter ständigem Rühren hinzu, bis Entfärbung eintritt. Nach 1 bis 2 Stunden ist die Lösung gebrauchsfertig.

Fuchsin, Natriumsulfit, konzentrierte Salzsäure

0,1 g Fuchsin wird in 100 ml heißem Wasser gelöst. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, setzt man unter Rühren 1 g Natriumsulfit und 1 ml konzentrierte Salzsäure hinzu. Das fertige (farblose) Reagens wird in einer Enghalsflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt.

GRIESS Reagens

(Nachweis von Stickstoffverbindungen)

4-Aminobenzolsulfonsäure (Sulfanilsäure), 1-Aminonaphthalin (α-Naphthylamin), Äthansäure (Essigsäure) 10%ig

0,5 g 4-Aminobenzolsulfonsäure werden in 150 ml 10%iger Äthansäure gelöst. Dann gibt man zu 0,2 g 1-Aminonaphthalin 20 ml destilliertes Wasser, erhitzt zum Sieden, gießt die farblose Lösung vom (blauvioletten) Rückstand ab und versetzt sie mit 150 ml 10%iger Äthansäure. Man kann beide Lösungen zusammengießen und in einer Flasche aus braunem Glas aufbewahren. Die Mischung ist einige Wochen haltbar: Will man eine längere Haltbarkeit erreichen, so hebt man beide Lösungen getrennt in Flaschen aus braunem Glas auf und gießt jeweils bei Bedarf gleiche Raumteile zusammen.

HAINES Reagens

(Nachweis reduzierender Gruppen)

Kristallisiertes Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, Kalilauge 10%ig, Propantriol (Glyzerin)

2 g kristallisiertes Kupfersulfat werden in 90 ml Wasser gelöst und mit 15 ml Propantriol und 75 ml 10%iger Kalilauge versetzt. Die Vorratsflasche mit HAINES Reagens ist mit einem Gummistopfen zu verschließen.

Jod-Kaliumjodidlösung, LUGOLsche Lösung

(Stärkenachweis)

Kaliumjodid, Jod

Man löst 1 g Jod und 2 g Kaliumjodid in etwa 4 ml Wasser. Nach erfolgter Lösung wird mit Wasser auf 300 ml aufgefüllt.

LUGOLsche Lösung

(siehe Jod-Kaliumjodidlösung)

MILLONS Reagens

(Eiweißnachweis)

Quecksilber, Salpetersäure 65%ig

20 g metallisches Quecksilber werden in 20 ml konzentrierter Salpetersäure unter mäßigem Erwärmen gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit 40 ml destilliertem Wasser versetzt. Man läßt absetzen und gießt vom Bodensatz ab. Das Reagens ist nur beschränkt haltbar. Da sich beim Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure nitrose Gase entwickeln, ist diese Arbeit unter dem Abzug vorzunehmen.

NESSLERS Reagens

(Ammoniaknachweis)

Kaliumjodid, Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat), Kaliumhydroxid

5 g Kaliumjodid werden in 5 ml siedendem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilber(II)-chlorid in siedendem Wasser (3 g in 9 ml Wasser von 100 °C) so lange versetzt, bis sich der dabei entstehende Niederschlag nicht mehr löst. Hierzu sind im Höchstfalle 2,5 g Quecksilber(II)-chlorid erforderlich. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat mit einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxid in 30 ml Wasser versetzt und die Mischung mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Nun gibt man noch etwa 0,5 ml der konzentrierten Quecksilber(II)-chloridlösung hinzu, läßt den entstandenen Niederschlag absetzen und füllt die überstehende klare Flüssigkeit in eine braune Flasche, die mit einem Gummistopfen gut verschlossen werden muß.

NYLANDERS Reagens

(Nachweis reduzierender Gruppen)

Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz), Natriumhydroxid, basisches Wismut(III)-nitrat

Man löst 4 g Kaliumnatriumtartrat und 10 g Natriumhydroxid in 90 ml Wasser, setzt 2 g basisches Wismutnitrat unter Umschütteln hinzu und filtriert die Flüssigkeit — falls sie nicht klar geworden ist — durch Glaswolle.
Die Vorratsflasche ist mit einem Gummistopfen zu verschließen.

SCHIFFS Reagens

(siehe fuchsinschweflige Säure)

SCHWEIZERS Reagens, Kuoxam

(Lösungsmittel für Zellulose)

Kristallisiertes Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, Natronlauge 10%ig, Ammoniaklösung 25%ig

25 g kristallisiertes Kupfersulfat werden in etwa 500 ml Wasser gelöst und kalt in einem Standzylinder (1 l) mit 80 ml 10%iger Natronlauge versetzt. Nun füllt man mit Wasser auf einen Liter auf, rührt gut durch und läßt einige Zeit stehen. Dann wird der blaue Niederschlag von Kupfer(II)-hydroxid durch Dekantieren abgetrennt und wieder mit Wasser versetzt. Anschließend wird erneut dekantiert, der Niederschlag abgenutscht oder durch ein großes Faltenfilter filtriert und in ein Becherglas gegeben. Zum Schluß setzt man so viel 25%ige Ammoniaklösung hinzu, daß das Kupfer(II)-hydroxid eben gelöst wird. Es bildet sich eine tiefblaue Lösung. Die Vorratsflasche ist mit einem Gummistopfen zu verschließen.

2. KAPITEL

Elementaranalyse organischer Stoffe

Qualitativer Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff 1

a) 2 Reagenzgläser, rechtwinklig gebogenes Glasrohr (8 mm Außendurchmesser), durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, Reagenzglasgestell, Spatellöffel, Brenner
Organische Substanz (z.B. Kerzenparaffin), Kupfer(II)-oxid, Bariumhydroxidlösung gesättigt (Barytwasser)
b) 2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Spatellöffel, Tropfpipette, Brenner, Chemikalien wie a)

Durchführung a: Man gibt ein Stück Kerzenparaffin (etwa halbe Erbsengröße) in ein trockenes Reagenzglas und darauf 4 cm hoch Kupfer(II)-oxid. Nun schließt man an das Reagenzglas mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit 8 mm Außendurchmesser an und befestigt das Glas in waagerechter Lage (Klemme an der Mündung des Reagenzglases) an einem Stativ (Abb. 1). Das zweite Reagenzglas wird zu einem Viertel mit gesättigter Bariumhydroxidlösung gefüllt und über den lotrechten Schenkel des gebogenen Glasrohres geschoben. Nun erhitzt man das Reagenzglas mit dem Kupferoxid zuerst in der Mitte (anfangs vorsichtig, dann kräftig) und rückt mit der Flamme langsam zum Boden des Reagenzglases vor.

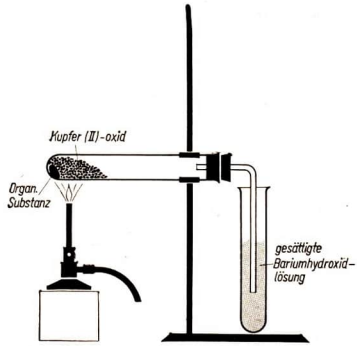


Abb. 1 Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff

Ergebnis: Das schwarze Kupferoxid wird teilweise zu (rotem) Kupfer reduziert. Am kalten Teil des Reagenzglases und im Gasableitungsrohr schlagen sich Tröpfchen nieder. Das Barytwasser wird getrübt.

Erläuterung: Beim Erhitzen wird die organische Substanz durch Kupfer(II)-oxid zu Kohlendioxid und Wasser (und eventuell anderen Stoffen) oxydiert. Das Kupfer(II)-oxid wird dabei zu Kupfer reduziert, zum Beispiel:

$$C_{18}H_{38} + 55\,CuO \rightarrow 18\,CO_2 + 19\,H_2O + 55\,Cu.$$

Wasser kondensiert am kalten Glas. Das entstandene Kohlendioxid reagiert mit Bariumhydroxid unter Bildung von Bariumkarbonat, das als weißer Niederschlag ausfällt.

Durchführung b: Man gibt in ein trockenes Reagenzglas wie bei a) Paraffin und Kupfer(II)-oxid. In das zweite Reagenzglas füllt man 3 ml gesättigte Bariumhydroxidlösung und stellt das Glas einstweilen ab. Nun faßt man das die Substanz enthaltende Reagenzglas mit dem Reagenzglashalter am oberen Ende, erhitzt es (bei einer Schräglage von etwa 45°) zuerst in der Mitte und zieht dann den unteren Teil des Reagenzglases langsam in die Flamme. Wenn die Reaktion zwischen der organischen Substanz und dem Kupfer(II)-oxid in Gang gekommen ist (erkennbar an der Kupferbildung aus dem Kupfer(II)-oxid, unterbricht man das Erhitzen, bringt das Glas in lotrechte Lage und führt eine Tropfpipette so weit ein, daß deren Spitze bis nahe an die Festsubstanz heranreicht. Wichtig ist, daß schon vor Einführung der Tropfpipette das Gummihütchen zusammengepreßt und so gehalten wird. Hat die Spitze der Tropfpipette die vorgeschriebene Lage erreicht, dann läßt man das Gummihütchen los. Dadurch wird das Gas aus dem unteren Teil des Reagenzglases in das Glasrohr gesaugt. Nun zieht man die Tropfpipette aus dem ersten Reagenzglas und taucht sie so weit in die Bariumhydroxidlösung, daß die Spitze den Boden berührt. Anschließend preßt man das eingesaugte Gas langsam durch vorsichtiges Zusammendrücken des Gummihütchens heraus. Der Vorgang wird zwei- bis dreimal wiederholt, so daß ausreichend Gas aus dem ersten Reagenzglas mit der Bariumhydroxidlösung in Berührung kommt.

Ergebnis: Die Umsetzung von organischer Substanz mit Kupfer(II)-oxid liefert Kohlendioxid und Wasser. Das Wasser kondensiert sich am kalten Teil des Reagenzglases (Tröpfchenbildung). Kohlendioxid sammelt sich als Gas mit der größeren Dichte im unteren Teil des Glases, wird mit Hilfe der Tropfpipette in die Bariumhydroxidlösung gebracht und ruft dort infolge Bildung von Bariumkarbonat eine Trübung hervor.

Bemerkungen: Für diese Proben (Ausführung a und b) eignen sich alle organischen Stoffe, soweit sie nicht eine zu niedrige Siedetemperatur besitzen. Die Bildung der Wassertröpfchen ist nur dann ein Beweis für das Vorhandensein von Wasserstoff in der untersuchten Substanz, wenn völlig trockenes Untersuchungsmaterial und ebensolches Kupfer(II)-oxid verwendet werden.

2 Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (gravimetrisches Verfahren)

2 Abklärflaschen (2,5 l), 2 Trockentürme, Blasenzähler, 3 Glashähne, Verbrennungsrohr aus Supremaxglas, Glaswolle, Stativmaterial, Glasstab, Drahthaken, 2 U-Rohre mit eingeschliffenen Hahnstopfen, 2 Brenner (davon einer mit Schlitzaufsatz), kleines Reagenzglas mit angeschmolzenen Füßchen, Mikropipette, 2 Schlauchklemmen, Gummischläuche, Glasrohre (8 mm Außendurchmesser), durchbohrte Stopfen, Unterlagen, Analysenwaage, Glasplatte, trockener sauberer Lappen, schmale, lange Pinzette, Spatellöffel
Methanol (Methylalkohol), Natronkalk trocken, Kalziumchlorid wasserfrei, Kalilauge 60%ig, Kupfer(II)-oxid gekörnt oder in Drahtform, Wasser

Durchführung: Der Aufbau der Apparatur erfolgt nach Abbildung 2. Der erste Trockenturm ist mit Natronkalk, der zweite mit wasserfreiem Kalziumchlorid gefüllt. Der

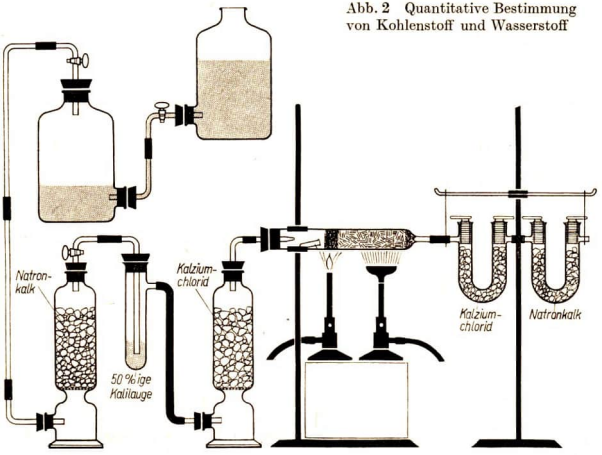


Abb. 2 Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff

Blasenzähler besteht aus einem Reagenzglas (18 mm×180 mm) mit seitlichem Ansatzrohr, einem durchbohrten Gummistopfen und einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr, dessen langer Schenkel mit 10 bis 15 mm Abstand vom Boden des Reagenzglases endet. Man füllt nur soviel 50- bis 60%ige Kalilauge in den Blasenzähler, daß das Glasrohr eben in die Flüssigkeit eintaucht. Das Verbrennungsrohr (Abb. 3) besteht aus Supremaxglas und wird nach erfolgter Füllung waagerecht so eingespannt, daß die Stativklemme das Ende des Rohres faßt. Die Füllung des Rohres wird folgendermaßen durchgeführt: Man schiebt zuerst etwas Glaswolle in das Rohr (bis an die Verjüngung). Dann wird bei lotrecht stehendem Rohr feingekörntes oder drahtförmiges Kupfer(II)-oxid (kein Pulver!) eingefüllt und anschließend etwas Glaswolle an die Füllung angedrückt, so daß diese auch bei waagerechter Lage den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllt. Die Länge der Schicht soll bei 250 mm Rohrlänge (Länge ohne Schnabel gerechnet) 150 mm nicht überschreiten, da sonst zu wenig Platz für das Glas mit Analysensubstanz bleibt. An das Verbrennungsrohr werden ein U-Rohr mit scharf getrocknetem (wasserfreiem) Kalziumchlorid und ein U-Rohr mit gekörntem Natronkalk angeschlossen. Beide U-Rohre müssen eingeschliffene

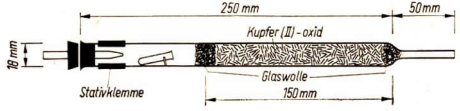


Abb. 3
Verbrennungsrohr

Hahnstopfen besitzen, damit der Inhalt luftdicht abgeschlossen wird. Die U-Rohre werden mit passenden Drahthaken an einem in eine Stativklemme eingespannten Glasstab aufgehängt. Zur Einbringung der Analysensubstanz in das Verbrennungsrohr eignet sich bei dieser Makroanalyse ein kleines Reagenzglas (50 mm Länge, 6 bis 7 mm lichte Weite), an das man in der Nähe der Öffnung zwei kleine Glasfüße angeschmolzen hat (Abb. 4). Das so vorbereitete kleine Glas steht nun schräg, wodurch ein Auslaufen des Methanols vermieden wird. Nun werden die beiden gefüllten U-Rohre mit einem trokkenen Lappen sorgfältig abgerieben, damit sie völlig staubfrei und trocken sind, anschließend (bei geschlossenen Hähnen) genau gewogen und auf eine saubere, trockene Glasplatte gelegt. Dann füllt man (bei geschlossenem Ablaßhahn) die hochstehende Abklärflasche vollständig mit Wasser. Anschließend wird das Kupfer(II)-oxid mit beiden Brennern auf Rotglut erhitzt. (Vorsicht! Zu Beginn muß das Rohr durch Befächeln mit der Flamme langsam angewärmt werden.) Wenn man das Kupfer(II)-oxid auf die notwendige Temperatur gebracht hat, öffnet man ein wenig den Ablaßhahn der mit Wasser gefüllten Flasche und läßt langsam Luft (etwa 3 Blasen je Sekunde) durch die Apparatur streichen. Gleichzeitig wird auch der leere Teil des Supremaxrohres erhitzt, damit die letzten Spuren von Feuchtigkeit entfernt werden. Jetzt wird der obere Hahn wieder geschlossen. Der Schlitzbrenner unter dem Kupfer(II)-oxid brennt weiter, der andere Brenner wird von dem leeren Rohrteil weggenommen. Nun schließt man die beiden U-Rohre an den Schnabel des Verbrennungsrohres in der angegebenen Reihenfolge an und öffnet die vier Hähne. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem ersten U-Rohr und die der beiden U-Rohre untereinander mit gutem, passendem Gummischlauch völlig gasdicht und Glas an Glas erfolgen muß (Abb. 5).

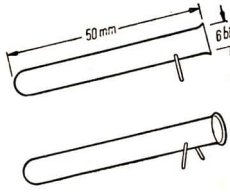


Abb. 4
Substanzröhrchen für Elementaranalyse

Dann mißt man in das völlig trockene (kleine) Reagenzglas mit einer Mikropipette 0,3 ml (= 0,238 g) Methanol ein, öffnet das Verbrennungsrohr, schiebt das Glas mit Methanol mit einer langen schmalen Pinzette so weit ein, daß seine Öffnung fast bis

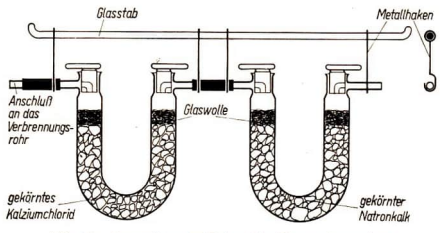


Abb. 5 Absorptions-U-Rohre für Elementaranalyse

an die Glaswolle reicht, verschließt sofort das Verbrennungsrohr wieder mit dem Verbindungsteil zum Kalziumchloridturm und läßt dann durch Öffnen des Wasserablaßhahnes wieder langsam Luft durch die Apparatur strömen. Nun nimmt man den zweiten Brenner, setzt ihn (Abb. 2 links) neben den Schlitzbrenner und rückt die Flamme ganz langsam gegen das mit Methanol gefüllte Röhrchen vor. In etwa 6 min ist die Analysensubstanz verdampft und hat sich quantitativ sowohl mit dem Sauerstoff der Luft als auch am Kupfer(II)-oxid zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt, die vom Luftstrom in die U-Rohre getragen werden. Nun läßt man noch einige Zeit Luft durch die Apparatur, löscht dann die Brenner, nimmt die U-Rohre (deren Hähne vorher geschlossen werden) ab und wägt sie einzeln. Die Massenzunahme beim Kalziumchloridrohr entspricht dem entstandenen Wasser, beim Natronkalkrohr dem Kohlendioxid.

Auswertung: Die festgestellten Werte werden notiert. Nach mehrmaliger Wiederholung der Bestimmung werden die Mittelwerte errechnet, zum Beispiel:

Versuche Nr.	Kohlendioxid in g	Wasser in g
1	0,320	0,270
2	0,332	0,263
3	0,326	0,266
Mittelwerte	0,326	0,266

Aus den Proportionen

$$(CO_2 : C) \qquad (H_2O : H_2)$$
$$44 : 12 = 0{,}326 : x \text{ und } 18 : 2 = 0{,}266 : y$$
$$x = 0{,}089 \qquad y = 0{,}030$$

werden die Mengen an Kohlenstoff und Wasserstoff (in g) in der Einwaage ermittelt und auf Prozente umgerechnet. Die Rechnung ergibt: 37,4% Kohlenstoff und 12,6% Wasserstoff. Die Summe aus Kohlenstoff und Wasserstoff ergibt: 50%. Also muß Methanol noch ein oder mehrere andere Elemente enthalten.

Der Lehrer weist hier darauf hin, daß in der untersuchten Substanz außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten ist. Der Sauerstoffgehalt ist gleich $100\% - (\%C + \%H) = 100\% - (37{,}4\% + 12{,}6\%) = 50\%$.

Ergebnis: Methanol besteht auf Grund der Bestimmung aus:

37,4% Kohlenstoff	(37,45%)
12,6% Wasserstoff	(12,61%)
50,0% Sauerstoff	(49,94%)
100,0%	

Die in Klammer gesetzten Prozentzahlen sind die aus der Formel errechneten theoretischen Werte.

Bemerkung: Will man vom Ergebnis der quantitativen Elementaranalyse zur Summenformel des untersuchten Stoffes gelangen, so ist folgender Weg einzuschlagen: Aus den prozentualen Anteilen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff berechnet man zunächst das Verhältnis, in welchem die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauer-

stoffatome zueinander stehen. Dazu ist erforderlich, die errechneten Prozentzahlen durch das Atomgewicht der entsprechenden Elemente zu dividieren:

$$C \mathrel{\widehat{=}} \frac{37{,}4}{12} \qquad H \mathrel{\widehat{=}} \frac{12{,}6}{1} \qquad O \mathrel{\widehat{=}} \frac{50}{16}.$$

Dabei erhält man folgende abgerundete Werte:

$$C \mathrel{\widehat{=}} 3{,}12 \qquad H \mathrel{\widehat{=}} 12{,}6 \qquad O \mathrel{\widehat{=}} 3{,}12.$$

Eine Division dieser Zahlen durch die niedrigste Zahl (3,12) ergibt ein Atomverhältnis von rund

$$C : H : O = 1 : 4 : 1.$$

Dieses Ergebnis berechtigt noch nicht zur Aufstellung der Formel CH_4O, denn auch in den Formeln $C_2H_8O_2$, $C_3H_{12}O_3$ usw. bleibt das Verhältnis 1 : 4 : 1 gewahrt. Dem Methanol wird deshalb vorläufig die Formel

$$C_xH_{4x}O_x \text{ oder } (CH_4O)_x$$

zugeordnet. Für die Ermittlung der endgültigen Formel ist eine Molekulargewichtsbestimmung[1] notwendig. Das Molekulargewicht des Methanols wurde mit 32,042 bestimmt. Dieses Molekulargewicht trifft jedoch nur dann zu, wenn das x in der vorläufigen Formel gleich 1 gesetzt wird. Demzufolge hat Methanol die Summenformel CH_4O.

3 Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff (volumetrisches Verfahren)

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Glasrohr (8 mm Außendurchmesser), genormter Laborschlauch, Kolbenprober (100 ml), Mikropipette, Brenner, Thermometer, Barometer, Spatellöffel
Methanol (Methylalkohol), Kupfer(II)-oxid in Drahtform

Durchführung: Mit einer Mikropipette, die das genaue Abmessen von hundertstel Millilitern gestattet, füllt man in ein trockenes, kaltes Reagenzglas 0,05 ml wasserfreies Methanol ein. Das Reagenzglas wird nun rasch mit drahtförmigem Kupfer(II)-oxid bis etwa 1,5 cm unter die Öffnung gefüllt. Dabei darf das Glas nur an der Öffnung mit zwei Fingern gehalten werden, um jede Erwärmung, die zur vorzeitigen

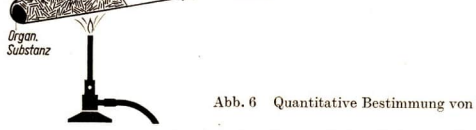


Abb. 6 Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff

[1] Siehe Langhammer: Versuche zur physikalischen Chemie. Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin 1954, Seite 53 bis 54.

Verdampfung von Methanol führt, zu vermeiden. Das gefüllte Reagenzglas wird über ein kurzes Glasrohr an den Kolbenprober (Abb. 6) angeschlossen. Nun erhitzt man bei leichter Schräglage des Glases den oberen Teil des Kupfer(II)-oxids auf Rotglut, wobei darauf zu achten ist, daß der Gummi nicht angeschmort wird, und rückt dann langsam mit der Flamme zum Boden des Reagenzglases vor.

Ergebnis: Methanol verdampft und setzt sich am glühenden Kupfer(II)-oxid zu Kohlendioxid und Wasser um. Man erkennt das Einsetzen der Reaktion daran, daß ein Teil des (schwarzen) Kupfer(II)-oxids zu (rotem) elementarem Kupfer reduziert wird.

Weiterführung: Man erhitzt so lange, bis die Gasentwicklung, ersichtlich an der Bewegung des Kolbens, aufhört. Achtung! Durch vorsichtiges Drehen des Kolbens muß ein Festsetzen desselben verhütet werden. Setzt sich der Kolben fest, so entsteht ein Überdruck, durch den das Reagenzglas entweder vom Kolbenprober weggeschleudert wird oder sich aufbaucht. Nach Beendigung der Reaktion wartet man etwa 5 min. Dann liest man das Volumen am Kolbenprober ab und vermerkt Raumtemperatur und Luftdruck.

Ergebnis: Bei einer Analyse von 0,05 ml Methanol (≙ 0,0396 g) zeigt der Kolbenprober ein Volumen von etwa 29 bis 30 ml an.

Erläuterung: $CH_3{-}OH + 3\,CuO \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 3\,Cu$.

Das entstehende Wasser kondensiert und spielt bei der Volumenmessung keine Rolle. Am Kolbenprober wird daher nur das Volumen des Kohlendioxids abgelesen.

Auswertung: Das Volumen des Kohlendioxids wird unter Berücksichtigung der festgestellten Werte für Raumtemperatur und Luftdruck auf den Normzustand reduziert. Dies geschieht entweder mit Hilfe einer Tabelle oder nach der Formel

$$v_0 = \frac{v_t \cdot p_t \cdot T_0}{p_0 \cdot T}$$

v_t = abgelesenes Volumen, p_t = Barometerstand in Torr, $p_0 = 760$ Torr, T = Temperatur in Kelvingraden $(273 + t)$, $T_0 = 273\,°K$.

Aus der Proportion

Molvolumen : reduz. Volumen = Atomgewicht Kohlenstoff : x

kann x errechnet werden. Für die durchgeführte Bestimmung gilt:

$$x \text{ (Menge des Kohlenstoffs in der untersuchten Substanz)} = \frac{12\,v_0}{22400}.$$

Der weitere Gang der Rechnung ist beim gravimetrischen Verfahren (Versuch 2) beschrieben.

Stickstoffnachweis durch Bildung nitroser Gase 4

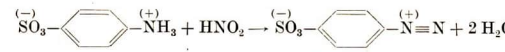
Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Rundfilter, Brenner
Stickstoffhaltige organische Substanz, z. B. Keratin, Kupfer(II)-oxid, Griess Reagens

Durchführung: Man gibt in ein trockenes Reagenzglas eine Spatelspitze von der zu untersuchenden Substanz und darauf etwa 4 cm hoch Kupfer(II)-oxid. Dann rollt man etwas Filtrierpapier zusammen, befeuchtet es mit Griess Reagens und steckt die Rolle etwa zu einem Drittel in die Mündung des Reagenzglases. Nun faßt man das Glas bei der Mündung mit dem Reagenzglashalter und hält es in waagerechter Lage

in die Brennerflamme. Man beginnt mit dem Erhitzen in der Mitte des Reagenzglases und rückt mit der Flamme langsam gegen den Boden des Glases vor.

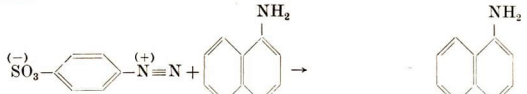
Ergebnis: Falls Stickstoff in der untersuchten Substanz vorhanden war, wird das Filtrierpapier rot gefärbt.

Erläuterung: Beim Erhitzen einer stickstoffhaltigen organischen Substanz mit Kupfer(II)-oxid tritt oxydative Zersetzung ein, wobei sich neben anderen Stoffen auch nitrose Gase bilden. Letztere bilden mit Wasser (Feuchtigkeit im Filtrierpapier) salpetrige Säure HNO_2. Die im GRIESS Reagens enthaltene 4-Amino-benzolsulfonsäure (Sulfanilsäure), die in Lösung als inneres Salz (bzw. Zwitterion) vorliegt, reagiert nun mit der entstandenen Säure unter Bildung eines Diazoniumsalzes:



Diazoniumsalz

Dieses Diazoniumsalz reagiert („kuppelt") mit dem ebenfalls im GRIESS Reagens enthaltenen 1-Aminonaphthalin (α-Naphthylamin) unter Bildung eines roten Azofarbstoffes:



Diazoniumsalz 1-Aminonaphthalin roter Azofarbstoff

Bemerkungen: Die Durchführung dieses Nachweises ist sehr einfach und völlig gefahrlos. Zur Erziehung guter Resultate ist darauf zu achten, daß die heißen Gase von der Brennerflamme nicht das mit GRIESS Reagens befeuchtete Filterpapier trocknen, denn zur Umsetzung wird Wasser benötigt, und außerdem würde sich das sehr wärmeempfindliche Diazoniumsalz zersetzen, ehe es mit 1-Aminonaphthalin kuppelt.

5 Stickstoffnachweis nach ROSENTHALER

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Spatellöffel, Trichter mit Rundfilter, Brenner

Stickstoffhaltige organische Substanz, Schwefelpulver, Kaliumkarbonat, Eisen(III)-chloridlösung 10 %ig, Schwefelsäure 10 %ig, blaues Lackmuspapier

Durchführung: Man gibt eine kleine Spatelspitze stickstoffhaltige organische Substanz (z. B. Horn) in ein trockenes Reagenzglas, fügt etwa die vierfache Menge Schwefelpulver und ebensoviel Kaliumkarbonat hinzu und mischt durch Schütteln. Dann wird das Gemisch kräftig erhitzt. Es entsteht eine Schmelze, die noch einige Zeit weiter erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze in reichlich verdünnter Schwefelsäure gelöst; dabei entsteht viel Schwefelwasserstoff, so daß die Zugabe der Schwefelsäure entweder unter dem Abzug oder im Freien erfolgen muß.

Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, muß noch Schwefelsäure vorhanden sein (Prüfung mit Lackmuspapier auf saure Reaktion). Dann wird etwas von der Lösung in ein Reagenzglas filtriert. Falls das Filtrat durch kolloiden Schwefel getrübt sein sollte, so ist dies für den Nachweis ohne Belang. Zum Schluß wird das Filtrat mit 1 bis 2 Tropfen 10%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzt.

Ergebnis: Bei Anwesenheit von Stickstoff in der untersuchten Substanz tritt eine rote bis braunrote Färbung auf.

Erläuterung: Beim Erhitzen der stickstoffhaltigen organischen Substanz mit Schwefel und Kaliumkarbonat entsteht Kaliumthiozyanat KCNS, das mit Eisen(III)-ionen das (rotgefärbte) Eisen(III)-thiozyanat bildet:

$$3\,KCNS + FeCl_3 \rightarrow \underset{\substack{\text{Eisen(III)-}\\\text{thiozyanat}}}{Fe(CNS)_3} + 3\,KCl.$$

Qualitativer Nachweis von Stickstoff nach LASSAIGNE 6

4 Reagenzgläser (160 mm × 16 mm), Spatellöffel, Messer, Tropfpipette, Becherglas (100 ml), Trichter mit Rundfilter, Spritzflasche mit destilliertem Wasser, Stativmaterial, Reagenzglashalter, Brenner, Pinzette, Filtrierpapier, Schutzbrille, Reagenzglasgestell
Stickstoffhaltige organische Substanz (z.B. Thioharnstoff, Keratin), Natrium, Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-chloridlösung 10%ig, Natronlauge 10%ig, blaues und rotes Lackmuspapier, Schwefelsäure 10%ig

Durchführung: Mit einer Pinzette nimmt man ein Stück Natrium aus einer Vorratsflasche, legt es auf Filtrierpapier, entrindet es sorgfältig und schneidet dann zwei Stückchen von je halber Erbsengröße ab. Ein Stückchen Natrium gibt man nun in ein trockenes Reagenzglas, fügt etwas von der zu untersuchenden festen Substanz hinzu, befestigt das Glas fast lotrecht in einer Stativklemme (Abb. 7) und erhitzt so lange, bis Reaktion eintritt. (Vorsicht! Schutzbrille benutzen!) Dann wirft man das zweite Stückchen Natrium in das Reagenzglas und erhitzt kurze Zeit auf Rotglut. Jetzt faßt man das noch heiße Reagenzglas am oberen Ende mit dem Reagenzglashalter und taucht es in ein Becherglas, das etwa 10 ml destilliertes Wasser (nicht mehr) enthält. Das Glas zerspringt, wobei sich möglicherweise noch vorhandenes (nichtumgesetztes) Natrium entzündet. Manchmal wird sogar etwas brennendes Natrium aus dem Reagenzglas geschleudert; daher darf dessen Öffnung auf keine Person gerichtet sein. (Nur mit Schutzbrille arbeiten!) Die im Becherglas befindliche Lösung wird in ein Reagenzglas filtriert und einstweilen abgestellt (Lösung I).

Abb. 7 Stickstoffnachweis nach LASSAIGNE

Nun gibt man in ein Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Eisen(II)-sulfat und 5 ml Wasser und schüttelt unter Daumenverschluß. Dabei darf nicht erwärmt werden, da sonst Oxydation erfolgt.

Anschließend gießt man etwa 1 Drittel der Lösung I in ein weiteres Reagenzglas, setzt 2 Tropfen der frisch

bereiteten Eisen(II)-sulfatlösung hinzu, prüft mit Lackmuspapier auf alkalische Reaktion (falls die Lösung nicht alkalisch reagiert, muß Natronlauge zugesetzt werden), erhitzt unter dauerndem Schütteln und läßt einige Zeit sieden (Vorsicht! Gefahr des Siedeverzuges!). Dann säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an (Prüfung mit Lackmuspapier) und setzt zum Schluß einen Tropfen 10%ige Eisen(III)-chloridlösung hinzu.

Ergebnis: Es entsteht ein blauer Niederschlag, bei geringem Stickstoffgehalt der untersuchten Substanz (oder fehlerhafter Durchführung des Versuches) nur eine blaugrüne bis blaue Färbung. Wird zuviel Eisen(III)-chlorid zugesetzt, so bildet sich bei geringen Stickstoffmengen eine grüne Färbung.

Erläuterung: Beim Erhitzen einer stickstoffhaltigen organischen Substanz mit Natrium bildet sich Natriumzyanid:

$$Na + C + N \rightarrow NaCN.$$

Natriumzyanid ist wasserlöslich und daher in Lösung I enthalten. Bei Zugabe von Eisen(II)-sulfat wird Eisen(II)-zyanid gebildet (Reaktion 1), das in siedender alkalischer Lösung mit überschüssigem Natriumzyanid zu Natriumhexazyanoferrat(II) umgewandelt wird (Reaktion 2):

$$FeSO_4 + 2\,NaCN \rightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4 \qquad (1)$$

$$Fe(CN)_2 + 4\,NaCN \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6]. \qquad (2)$$

Aus diesen Reaktionen ergibt sich die Notwendigkeit, nur sehr kleine Mengen von Eisen(II)-salz zuzusetzen. Größere Mengen Eisen(II)-salz binden alles Natriumzyanid zu Eisen(II)-zyanid (Reaktion 1), wodurch die Bildung von Natriumhexazyanoferrat(II) (Reaktion 2) unterbleibt. Diese komplexe Eisenverbindung wird jedoch für die Weiterführung des Nachweises benötigt, denn sie reagiert in saurer Lösung mit Eisen(III)-ionen unter Bildung von Eisen(III)-hexazyanoferrat(II) („Berliner Blau").

$$4\,FeCl_3 + 3\,Na_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,NaCl.$$

Natrium-hexazyanoferrat(II) — Eisen(III)-hexazyanoferrat(II) (Berliner Blau)

Bemerkungen: Es kann vorkommen, daß bereits beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine Blaufärbung bzw. ein blauer Niederschlag auftritt, ohne daß Eisen(III)-chlorid zugesetzt wurde. Dann war das verwendete Eisen(II)-salz durch Eisen(III)-verbindungen verunreinigt, oder es hat sich Eisen(III)-salz beim Auflösen des Eisen(II)-salzes durch Oxydation unter Lufteinwirkung gebildet.

Die LASSAIGNE-Probe eignet sich fast für alle organischen Stickstoffverbindungen. Sie eignet sich nicht für Diazoniumsalze und andere sehr unbeständige Substanzen.

7 Qualitativer Nachweis von Schwefel in Verbindung mit der LASSAIGNE-Probe (I)

Reagenzglas
Lösung I aus Versuch 6 (Lassaigne-Probe), Natriumnitrosoprussiatlösung 5%ig, Natronlauge 10%ig, rotes Lackmuspapier

Durchführung: Man gibt ein Drittel der Lösung I aus Versuch 6 in ein Reagenzglas, prüft mit Lackmuspapier auf alkalische Reaktion (eventuell Zugabe von Natronlauge und versetzt mit einigen Tropfen 5%iger Natriumnitrosoprussiatlösung.
Ergebnis: Eine auftretende rotviolette bis violette Färbung der Lösung zeigt die Anwesenheit von Schwefel in der untersuchten Substanz an.

Qualitativer Nachweis von Schwefel in Verbindung mit der LASSAIGNE-Probe (II) 8

Reagenzglas
Lösung I aus Versuch 6 (Lassaigne-Probe), Bleiäthanatlösung (Bleiazetatlösung) 10%ig, Äthansäure (Essigsäure) konzentriert

Durchführung: Man gibt ein Drittel der Lösung I aus Versuch 6 in ein Reagenzglas und fügt etwa 1 ml 10%ige Bleiäthanatlösung hinzu.
Ergebnis: Die Bildung eines braunen Niederschlages zeigt Schwefel an.
Erläuterung: Falls Schwefel in der untersuchten organischen Substanz war, enthält Lösung I Natriumsulfid Na_2S, das mit Bleiäthanat unter Bildung eines dunkelbraunen Niederschlages von Blei(II)-sulfid reagiert:

$$Na_2S + (CH_3{-}COO)_2Pb \rightarrow PbS\downarrow + 2\,CH_3{-}COONa\,.$$

Bemerkung: Da die Lösung I meist alkalisch reagiert, fällt bei Zugabe von Bleiäthanat auch viel (weißes) Blei(II)-hydroxid aus, das (falls nur wenig Bleisulfid gebildet wurde) das Erkennen des braunen Niederschlages sehr erschwert. In diesem Falle säuert man das Reaktionsgemisch nach Zugabe der Bleiäthanatlösung mit konzentrierter Äthansäure (Vorsicht!) an. Blei(II)-hydroxid wird zu Bleiäthanat gelöst. Bleisulfid ist in Äthansäure unlöslich und sammelt sich als brauner Niederschlag am Boden des Reagenzglases.

Nachweis von Schwefel durch die Heparprobe 9

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Brenner, Spritzflasche mit destilliertem Wasser, Glasstab
Schwefelhaltige organische Substanz (z.B. Thioharnstoff), Natriumkarbonat, Silberblech (Silbermünze)

Durchführung: Man gibt eine kleine Spatelspitze einer schwefelhaltigen organischen Substanz in ein Reagenzglas, fügt etwa die gleiche Menge Natriumkarbonat (kalzinierte Soda) hinzu, mischt durch Schütteln und erhitzt auf Rotglut. Dann bringt man etwas von der geglühten Mischung auf ein blankes Silberblech (oder eine blanke Silbermünze), feuchtet mit 1 bis 2 Tropfen Wasser an, zerdrückt die Festsubstanz mit dem Glasstab und spült nach einigen Sekunden den Brei von dem Silber ab.
Ergebnis: Wenn sich bei dieser Probe auf dem Silber schwarzbraune Flecke bilden, dann enthält die untersuchte Substanz Schwefel (Heparprobe).
Erläuterung: Beim Glühen einer organischen schwefelhaltigen Substanz mit Natriumkarbonat entsteht Natriumsulfid, das mit Silber in Gegenwart von (wenig) Wasser unter Bildung von (schwarz-braunem) Silbersulfid reagiert.

10 Nachweis von Schwefel durch Schmelzen mit Kaliumnitrat (Salpeterschmelze)

Reibschale mit Pistill, schwerschmelzbares Reagenzglas, Stativmaterial, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Brenner
Schwefelhaltige organische Substanz (z.B. Keratin, Sulfanilsäure, Natriumbenzolsulfonat), Kaliumnitrat z.A., Salzsäure 10 %ig, Bariumchloridlösung 10 %ig, Lackmuspapier blau

Durchführung: Eine kleine Spatelspitze der schwefelhaltigen organischen Substanz wird mit der 20fachen Menge Kaliumnitrat in der Reibschale gut verrieben und dann in ein Reagenzglas aus schwerschmelzbarem Glas gegeben. Dieses Glas befestigt man in leichter Schräglage an einem Stativ und erhitzt erst vorsichtig, später kräftig, bis sich eine klare Schmelze gebildet hat. Vorsicht! Die Reaktion verläuft am Anfang meist sehr heftig. Es ist daher die Verwendung kleiner Substanzmengen dringend geboten. Anschließend läßt man abkühlen, setzt etwas Wasser hinzu und löst die Schmelze durch Erwärmen und Schütteln des Glases. Die entstandene klare Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert (Prüfung mit Lackmuspapier) und dann mit Bariumchloridlösung versetzt.
Ergebnis: Es fällt ein weißer Niederschlag aus.
Erläuterung: Der Schwefel der organischen Substanz wird in der Schmelze durch Kaliumnitrat zu Sulfat oxydiert. Letzteres liegt als Kaliumsulfat vor und wird als Bariumsulfat ausgefällt:

$$K_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2\,KCl.$$

11 Prüfung auf Halogene durch die Beilsteinprobe

Tiegelzange oder Reagenzglashalter, Uhrglasschale, Brenner
Halogenhaltige organische Substanz (z.B. PVC oder Mottenschutzmittel Globol), Kupferdraht oder Kupferdrahtnetz

Durchführung: Man biegt das eine Ende eines Kupferdrahtes zu einer engen Öse, faßt den Draht mit einer Tiegelzange (oder einem Reagenzglashalter) und glüht den Teil mit der Öse so lange in der entleuchteten Flamme eines Brenners, bis jede Flammenfärbung verschwunden ist. Die noch heiße Öse taucht man nun in die zu untersuchende Substanz, von der man eine kleine Probe auf eine Uhrglasschale gegeben hat, und erhitzt sie wieder in der nichtleuchtenden Flamme.
Ergebnis: Es tritt eine grüne Flammenfärbung auf.
Erläuterung: Unter den Versuchsbedingungen bilden sich Kupfer-Halogenide (z.B. Kupfer(II)-chlorid), die bei hohen Flammentemperaturen merklich verdampfen und eine grüne Flammenfärbung hervorrufen. Es ist daher notwendig, daß der Kupferdraht in den heißesten Teil der Flamme (äußerer Flammenteil, etwas oberhalb der Mitte) gehalten wird. Welches Halogen in der untersuchten Substanz vorliegt, ist durch diese Probe kaum feststellbar, obwohl eine reine Grünfärbung auf Jod hinweist, während bei Brom und Chlor eine mehr blaugrüne Färbung sichtbar wird.
Bemerkungen: Die Beilsteinprobe ist nicht immer eindeutig, da auch manche halogenfreien organischen Verbindungen, die in der Hitze Kohlenmonoxid bilden, eine Grünfärbung der Flamme verursachen. (Kohlenmonoxid brennt blau; glühende Kohlenstoffteilchen bewirken gelbes Leuchten der Flamme; das Zusammentreffen beider Erscheinungen ergibt eine grüne Flamme.) Man kann den Halogennachweis durch

flüchtige Kupferhalogenide auch in einer etwas abgewandelten Form durchführen: Man mischt die zu untersuchende Substanz mit halogenfreiem Kupfer(II)-oxid und bringt etwas von dieser Mischung mit einem ausgeglühten Kupferdraht oder Magnesiastäbchen in den heißesten Teil einer Brennerflamme.

Prüfung auf Halogene nach der Kalkmethode 12

Reagenzglashalter, 2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Trichter mit Rundfilter, Reibschale mit Pistill, Spritzflasche mit Wasser, Becherglas (100 ml), Brenner
Halogenhaltige organische Substanz, halogenfreies Kalziumoxid, Salpetersäure 10 %ig, Silbernitratlösung 5 %ig, Lackmuspapier blau, Ammoniaklösung 10 %ig, Ammoniaklösung 25 %ig

Durchführung: Man verreibt eine kleine Menge einer halogenhaltigen Substanz mit etwa der dreifachen Menge reinem Kalziumoxid, glüht die Mischung einige Zeit in einem Reagenzglas und taucht das noch heiße Glas in ein Becherglas, das ungefähr 10 ml destilliertes Wasser (nicht mehr) enthält. Dabei zerspringt das Reagenzglas. Nun gibt man bis zur deutlichen sauren Reaktion (Prüfung mit Lackmuspapier) verdünnte Salpetersäure hinzu und filtriert etwas von der Lösung in ein Reagenzglas. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen 5%iger Silbernitratlösung versetzt.
Ergebnis: Es fällt ein käsiger Niederschlag aus, der weiß, blaßgelbgrün oder gelb sein kann.
Weiterführung: Man läßt den Niederschlag absetzen und trennt von der überstehenden Flüssigkeit durch Dekantieren. Dann prüft man, ob der Niederschlag in 10%iger oder — falls dies nicht zutrifft — in 25%iger Ammoniaklösung löslich ist.
Ergebnis: An der Farbe des Niederschlags und der festgestellten Löslichkeit (bzw. Unlöslichkeit) in der Ammoniaklösung kann man feststellen, ob Chlor, Brom oder Jod in der untersuchten Substanz vorhanden ist.
Erläuterung: Beim Glühen der halogenhaltigen organischen Substanz mit Kalziumoxid bildet sich Kalziumhalogenid (z. B. Kalziumchlorid), das sich als wasserlöslicher Stoff im Filtrat befindet und in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberhalogenid ergibt:

$$CaX_2 + 2\,AgNO_3 \rightarrow 2\,AgX\downarrow + Ca(NO_3)_2.$$

Falls Chlor in der Probe vorliegt, bildet sich ein weißer käsiger Niederschlag von Silberchlorid, der sich bei Zugabe von 10%iger Ammoniaklösung sofort unter Bildung eines wasserlöslichen Komplexsalzes auflöst:

$$AgCl + 2\,NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl.$$

Diamminsilberchlorid

Bei Zugabe von Silbernitratlösung kann ein schwach gelbgrün gefärbter Niederschlag von Silberbromid oder eine gelbe Färbung von Silberjodid auftreten. Silberbromid ist schlecht löslich in 10%iger, jedoch gut löslich in 25%iger Ammoniaklösung. Silberjodid ist auch in 25%iger Ammoniaklösung unlöslich.

13 Nachweis von Halogen durch Schmelzen mit Kaliumnitrat

Reibschale mit Pistill, schwerschmelzbares Reagenzglas, Stativ mit Zubehör, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Brenner
Halogenhaltige organische Substanz, Kaliumnitrat z.A., Salpetersäure 10%ig, Silbernitratlösung 5%ig, Lackmuspapier blau

Durchführung: Man verfährt, wie bei Versuch 10 beschrieben, säuert aber nicht mit Salzsäure, sondern mit verdünnter Salpetersäure an (Prüfung mit blauem Lackmuspapier). Die entstandene klare Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen 5%iger Silbernitratlösung versetzt.
Ergebnis: Es fällt ein käsiger Niederschlag aus, welcher weiß, blaß-gelbgrün oder gelb sein kann.
Erläuterung: Durch das stark erhitzte (geschmolzene) Kaliumnitrat wird die organische Substanz oxydativ zersetzt und das Halogen in Halogenion überführt. Letzteres wird in salpetersaurer Lösung durch Silbernitratlösung als Silberhalogenid AgX ausgefällt. Die Beurteilung, ob Chlor, Brom oder Jod (bzw. die entsprechende Silberverbindung) vorliegt, geschieht an Hand der Farbe des Niederschlages und seiner Löslichkeit in verdünnter oder konzentrierter Ammoniaklösung. Näheres siehe Versuch 12.

Kettenförmige Kohlenwasserstoffe

Alkane

Darstellung von Methan aus Aluminiumkarbid 14

Fraktionierkolben (250 ml, Rohransatz oben), durchbohrter Stopfen, Tropftrichter, Stativmaterial, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Gummischlauch mit Gasableitungsrohr, Reibschale mit Pistill, pneumatische Wanne, starkwandige Standzylinder (höchstens 200 ml) mit Abdeckplatten
Aluminiumkarbid, Salzsäure 10 %ig, Natronlauge 10 %ig, Wasser

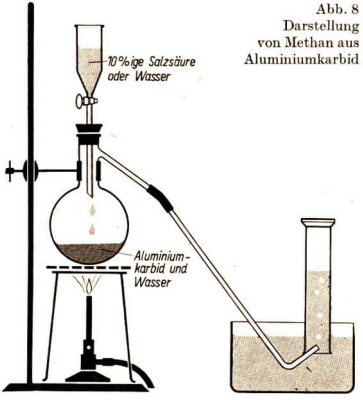


Abb. 8
Darstellung von Methan aus Aluminiumkarbid

Durchführung: Etwa 5 g gepulvertes Aluminiumkarbid werden in einem Fraktionierkolben mit Wasser versetzt. Man schüttelt das Gemisch kräftig durch und erwärmt. Dabei schäumt der Kolbenhinhalt häufig stark, weil sich unlösliches, gallertartiges Aluminiumhydroxid bildet. Das Schäumen läßt sich vermeiden, wenn man das Aluminiumkarbid mit nur geringen Mengen Wasser in dem Fraktionierkolben mischt und durch einen Tropftrichter verdünnte Salzsäure tropfen läßt, in der sich das gallertartige Aluminiumhydroxid löst (Abb. 8). In diesem Falle ist nur gelindes Erwärmen erforderlich. An Stelle von verdünnter Salzsäure kann man auch verdünnte Natronlauge verwenden, die mit Aluminiumhydroxid unter Bildung von (wasserlöslichem) Natriumtetrahydroxoaluminat reagiert. Das entstehende Gas leitet man in eine pneumatische Wanne. Den ersten (lufthaltigen) Anteil läßt man entweichen, prüft dann mit einem Reagenzglas, ob das Gas beim Anzünden noch verpufft, und fängt das ausströmende Gas nach negativem Ausfall der Knallgasprobe in starkwandigen Glaszylindern auf. Die gefüllten Zylinder werden zur Durchführung der Versuche 17, 18 und 19 benötigt.

Ergebnis: Es entwickelt sich Methan:

$$Al_4C_3 + 12\,H_2O \rightarrow 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3$$

oder $Al_4C_3 + 12\,HCl \rightarrow 3\,HC_4 + 4\,AlCl_3$

oder: $Al_4C_3 + 4\,NaOH + 12\,H_2O \rightarrow 3\,CH_4 + 4\,Na[Al(OH)_4]$.

Natrium-tetrahydroxoaluminat

15 Darstellung von Methan aus Natriumäthanat (Natriumazetat) und Natronkalk

Glasstab, Eisenschale, Exsikkator, Brenner, Dreifuß, schwerschmelzbares großes Reagenzglas, Reagenzgläser (oder kleine Standzylinder), pneumatische Wanne, Reibschale mit Pistill, Stativ, durchbohrter Stopfen, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindung
Natriumäthanat (Natriumazetat) kristallisiert, trockener Natronkalk

Vorbereitende Arbeiten: In einer Eisenschale erhitzt man unter Umrühren wasserhaltiges Natriumäthanat $CH_3{-}COONa \cdot 3\,H_2O$. Das Salz löst sich zunächst in seinem Kristallwasser (bei 75 °C). Bei weiterem Erhitzen verdampft das Kristallwasser, und das Salz wird fest. Es wird weiter unter Umrühren vorsichtig bis zur Schmelztemperatur (bei 319 °C) erhitzt. Die heiße Schmelze läßt man im Exsikkator etwas abkühlen und pulverisiert die noch warme Substanz in einer trockenen Reibschale.

! Vorsicht! Die Schmelze darf nicht überhitzt werden!

Das getrocknete Natriumäthanat wird bis zur Versuchsdurchführung in einer Weithalsflasche mit Schliffstopfen oder im Exsikkator aufbewahrt.

Durchführung: Wasserfreies Natriumäthanat wird mit trockenem Natronkalk im Massenverhältnis 1 : 1 verrieben und das Gemisch in ein größeres, schwerschmelzbares Reagenzglas gefüllt. Dann verschließt man das Glas mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr geführt ist, und klopft es waagerecht leicht auf die Tischplatte, damit sich über dem Gemisch ein freier Luftkanal bildet, befestigt es waagerecht an einem Stativ und erhitzt die Substanz (vom vorderen Ende des Glases aus) auf beginnende Rotglut (Abb. 9). Nachdem die gesamte Luft aus der Apparatur verdrängt ist, fängt man das entweichende Gas mit Hilfe einer pneumatischen Wanne über Wasser in Reagenzgläsern oder kleinen Standzylindern auf.

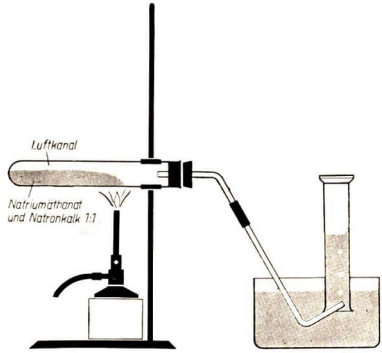


Abb. 9 Darstellung von Methan aus Natriumäthanat und Natronkalk

Die Gasentwicklung ist so zu regeln, daß kein Wasser aus der pneumatischen Wanne in das heiße Reaktionsrohr zurücksteigen kann. Nach Beendigung der Gasentwicklung muß das Gasableitungsrohr sofort aus der Wanne herausgezogen werden.
Ergebnis: Natriumäthanat zerfällt beim Erhitzen mit Natriumhydroxid und bildet Methan und Natriumkarbonat.

Erläuterung: $CH_3-\boxed{COONa + NaO}H \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$.

Diese Reaktion dient zur Methandarstellung im Laboratorium. Sie beweist, daß die Verbindung $CH_3-COONa$ eine Methylgruppe ($-CH_3$) enthält.
Vorsicht! Will man prüfen, ob das entstandene Gas brennbar ist, so muß man vor dem Auffangen des Gases die Knallgasprobe durchführen. Diese Vorprüfung ist notwendig, da Methan-Luft-Gemische bei einem Methangehalt von 6 bis 12% sehr heftig explodieren können (vgl. Versuch 21).
Weiterführung: Will man Karbonat im Rückstand nachweisen, so setzt man letzterem verdünnte Salzsäure zu. Unter Aufbrausen entweicht Kohlendioxid, das mit Barytwasser nachgewiesen wird. Das Ausgangsgemisch zeigt diese Reaktion nicht.
Bemerkung: Natronkalk ist ein Gemisch von Natriumhydroxid und Kalziumoxid. Natriumhydroxid wird für die Methanbildung benötigt: Kalziumoxid hält das Gemisch beim Verreiben durch Bindung der Luftfeuchtigkeit trocken und verhindert das Schmelzen des Reaktionsgemisches beim Erhitzen.

Entstehung von Methan bei der Zersetzung organischer Stoffe 16

a) Standzylinder (2 Liter, Durchmesser etwa 15 cm), Trichter (Durchmesser 14 cm), zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, Schlauchverbindung, Quetschhahn
Schlamm aus einem Teich
b) Becherglas, Glasflasche (mehrere Liter), Trichter, Waschflasche, Trockenturm, Tropftrichter, Gasableitungsrohr mit Hahn, gewinkeltes, zur Spitze ausgezogenes Gasableitungsrohr, Schlauch (mehrere Meter)
Schwefelsäure konzentriert, Natronkalk, Barytwasser

Durchführung a: Ein großer Standzylinder wird zu einem Viertel seiner Höhe mit Schlamm gefüllt, den man dem Grunde eines flachen, stehenden Gewässers (Teich, Altwasser) entnommen hat. Der Schlamm soll möglichst viele pflanzliche Zersetzungsprodukte (Blattwerk) enthalten. Über den Schlamm stülpt man einen umgekehrten Trichter und setzt auf das Trichterrohr mit Hilfe eines kurzen Verbindungsschlauches ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr (Abb. 10). Den Glaszylinder und das Trichterrohr füllt man bis zur Mitte der Schlauchverbindung mit Teichwasser und quetscht den Verbindungsschlauch dann mit einem Quetschhahn sorgfältig ab.
Wenn der Versuch angesetzt ist, bleibt der Standzylinder 3 bis 6 Tage in einem warmen Raum stehen.
Ergebnis: Es entsteht ein farbloses Gas, das sich im Trichter ansammelt. Das Aufsteigen der Gasblasen kann man zeigen, wenn man nach einigen Tagen den Bodenschlamm des Gefäßes mit einem Glasstab leicht aufrührt.

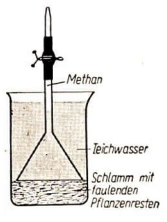


Abb. 10 Nachweis der Methanbildung bei der Zersetzung organischer Stoffe

Durchführung b: An flachen Teichen oder Sümpfen kann man Sumpfgas auch unmittelbar auffangen. Zu diesem Zweck wird eine größere Glasflasche im Teich mit Wasser gefüllt, unter Wasser umgekehrt und mit der Öffnung nach unten gehalten (Abb. 11). In den Flaschenhals ragt das eine Ende eines mehrere Meter langen Schlauches, dessen anderes Ende über das Rohr eines größeren Trichters geschoben ist. Man kann den Glasballon am Ufer des Teiches bequem halten, während man in einiger Entfernung den Schlammgrund im Wasser mit dem Stock aufwühlt und die entstehenden Gasblasen mit Hilfe des darübergehaltenen umgekehrten Trichters auffängt. Bei genügender Schlauchlänge kann man einen größeren Bereich des Schlammbodens aufwühlen und den Ballon mit einer hinreichenden Menge Sumpfgas füllen. Nach der Füllung wird der Ballon unter Wasser mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, der einen Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr mit Hahn trägt. (Beide Hähne sind geschlossen!) Wenn das Gas im Unterricht verwendet werden soll, füllt man den Tropftrichter mit Wasser und öffnet gleichzeitig die Hähne am Trichter und am Gasableitungsrohr. Das eintropfende Wasser verdrängt das Sumpfgas aus dem Ballon. Man leitet es zunächst zum Trocknen durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und zur Entfernung des Kohlendioxids durch einen mit Natronkalk gefüllten Trockenturm (Abb. 12). (An Stelle von Natronkalk kann man auch Natriumhydroxid verwenden.) Dabei wird das durch Fäulnis entstandene Kohlendioxid zu Karbonat gebunden:

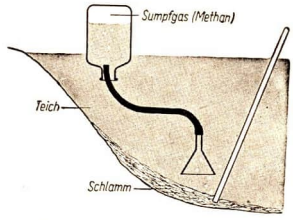


Abb. 11 Gewinnung von Sumpfgas aus dem Bodenschlamm eines Teiches

$$CO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

Weiterführung: Man leitet das getrocknete und von Kohlendioxid gereinigte Gas in ein senkrecht gewinkeltes Glasrohr, dessen aufsteigender Schenkel zu einer Spitze ausgezogen ist, und entzündet das Gas. Vorsicht! Der Tropftrichter ist rechtzeitig nachzufüllen! Auf keinen Fall darf durch den Trichter Luft in den Ballon gelangen, da sonst Explosionsgefahr besteht!

Ergebnis: Das Gas brennt mit kaum leuchtender Flamme. Hält man ein mit Barytwasser befeuchtetes Becherglas über die Flamme, so wird das Barytwasser getrübt.

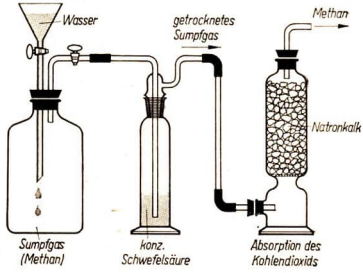


Abb. 12 Reinigen des Sumpfgases

Erläuterung: Im Sumpfgas ist Methan enthalten. Sumpfgas entsteht im Schlamm von Teichen und Sümpfen. Dort findet unter Mitwirkung von Mikroorganismen ein Gärungsprozeß statt, bei dem zellulosehaltige organische Reste zersetzt werden (Zellulosegärung).
Bei der Verbrennung des Methans entsteht Kohlendioxid, welches Barytwasser unter Bildung von Bariumkarbonat trübt:

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + CO_2\uparrow,$$
$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Die Brennbarkeit des Methans 17

Methanentwickler, Standzylinder mit Deckplatte, Becherglas, Brenner

Durchführung: Man füllt einen Zylinder mit Methan, verschließt ihn mit einer Glasplatte und richtet ihn mit der Öffnung nach oben. Nach Entfernung der Glasplatte wird das Gas sofort entzündet.
Ergebnis: Methan verbrennt mit schwach leuchtender Flamme, die sich allmählich in den Zylinder senkt. [Unterschied zu Äthen (Versuch 40) und Äthin (Versuch 49)].

Erläuterung: $CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + CO_2\uparrow$.

(Nachweis des Kohlendioxids vgl. Versuch 16).

Vorsicht! Das Gas muß sofort nach Entfernen der Glasplatte entzündet werden, damit die Bildung eines Methan-Luft-Gemisches verhindert wird, da sonst Explosionsgefahr besteht.

Methan unterhält die Verbrennung nicht 18

Methanentwickler, Standzylinder mit Deckplatte, Kerze, Draht

Durchführung: Ein mit Methan gefüllter Zylinder wird mit einer Glasplatte verschlossen und mit der Öffnung senkrecht nach unten gehalten. Nun führt man von unten her eine auf einem Draht befestigte brennende Kerze in den Zylinder ein.
Ergebnis: Das Gas entzündet sich an der Öffnung des Gefäßes, während die Kerzenflamme im Methan erlischt. Methan ist brennbar, unterhält aber die Verbrennung nicht.
Bemerkung: Zieht man die Kerze langsam aus dem Zylinder heraus, so entzündet sie sich wieder an dem brennenden Methan.

Die Dichte des Methans 19

Methanentwickler, Standzylinder mit Deckplatte, Kerze, Verbrennungslöffel

Durchführung: Ein Standzylinder wird mit Methan gefüllt und mit einer Deckplatte verschlossen. Man stellt den Zylinder auf den Tisch, entfernt die Deckplatte und

senkt nach Ablauf einer Minute eine auf einem Verbrennungslöffel befestigte brennende Kerze in den Zylinder.
Ergebnis: Das im Zylinder befindliche Gas ist nicht brennbar, die Kerze brennt aber in dem Zylinder weiter.
Erläuterung: Die Dichte des Methans beträgt im Normzustand 0,7168 $g \cdot l^{-1}$, die relative (auf Luft bezogene) Dichte im Normzustand 0,5545. Methan ist also leichter als Luft und entweicht aus dem offenstehenden Zylinder, während Luft eindringt.

20 Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff im Methan

Methanentwickler, Reagenzglas oder Standzylinder
Barytwasser

Durchführung: Man füllt ein trockenes Reagenzglas oder einen trockenen Standzylinder vollständig mit Methan. Hierzu hält man das Auffanggefäß mit der Öffnung nach unten und leitet durch ein Glasrohr, das fast bis zum Boden des Gefäßes eingeführt ist, längere Zeit Gas ein. Dann entzündet man das Methan und kehrt den Zylinder beziehungsweise das Reagenzglas um.
Verwendet man Sumpfgas (Versuch 16), so muß dieses nach Versuch 16b getrocknet und von Kohlendioxid befreit werden.
Ergebnis: Die Gefäßwand beschlägt mit Wassertröpfchen, die beweisen, daß Wasserstoff im Methan enthalten ist.
Weiterführung: Nach der Reaktion gießt man einige Milliliter Barytwasser in das Glas und schüttelt kräftig um.
Ergebnis: Das Barytwasser trübt sich durch Bildung von Bariumkarbonat: Nachweis von Kohlendioxid. Der Niederschlag beweist, daß Kohlenstoff im Methan enthalten ist.

21 Verhalten von Methan-Luft-Gemischen

Methanentwickler, 2 Standzylinder (höchstens 200 ml) mit Verschlußplatten, Handtuch, Holzspan, Meßzylinder, Fettstift

Durchführung: Man bestimmt den Rauminhalt eines Standzylinders und markiert genau ein Zehntel des Volumens (z. B. nach Einfüllen der entsprechenden Menge Wasser) mit Fettstift. Nun füllt man den Zylinder völlig mit Wasser, setzt ihn in eine pneumatische Wanne und füllt ihn bis zur Markierung mit Methan. Dann hebt man den Zylinder mit der Öffnung nach unten kurz aus dem Wasser und verschließt ihn, nachdem das Wasser ausgeflossen und dafür Luft eingeströmt ist, sofort mit einer plangeschliffenen Glasplatte. Durch Drehen des Zylinders werden die Gase gut gemischt. Anschließend umwickelt man den Zylinder mit einem nassen Handtuch und entzündet das Gasgemisch sofort nach Abziehen der Verschlußplatte mit einem brennenden Holzspan.
Ergebnis: Es erfolgt eine Explosion, da Methan-Luft-Gemische mit 5,3 bis 13,9% Methan explosibel sind.
Weiterführung: Man füllt einen Standzylinder pneumatisch zur Hälfte mit Methan und läßt dann durch kurzes Herausheben aus dem Wasser das gleiche Volumen Luft

... HOFMANNscher Apparat mit Platinelektroden[1] wird mit einer kaltgesättigten Lösung von Natriumäthanat gefüllt (Abb. 13). Man achte darauf, daß beim Schließen der Hähne keine Luft in den Schenkeln des Apparates zurückbleibt. Nun setzt man auf den Anodenschenkel ein weites Glasröhrchen, auf dessen Grund ein Glaswollebausch liegt, und auf den Katodenschenkel ein zur Spitze ausgezogenes, mit Glaswolle locker beschicktes Glasrohr. Man verbindet den Apparat mit einer Gleichspannungsquelle von 15 V und reguliert die Stromstärke auf 2 bis 3 A. Beim Stromschluß beginnt die Gasentwicklung in der Flüssigkeit. Nachdem sich kleine Gasräume in den Schenkeln gebildet haben, öffnet man den entsprechenden Hahn und prüft:

[1] Kohlenelektroden lassen sich für diesen Versuch ebenfalls verwenden, wenn man unter mehrfachem Ablassen des Wasserstoffs den Versuch lange genug laufen läßt. Es sammelt sich dann so viel Kohlendioxid und Äthan an, daß beide Gase nachgewiesen werden können.

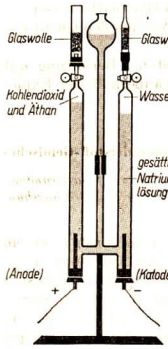


Abb. 13 Darstellung von Äthan durch Elektrolyse einer Natriumäthanatlösung

a) das Gas im Katodenschenkel durch Abbrennen an dem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr,
b) das Gas im Anodenschenkel durch Einführen eines mit Barytwasser benetzten Glasstabes in das weite, aufgesetzte Glasrohr.

Ergebnis: Das im Katodenschenkel gebildete Gas wird durch Abbrennen als Wasserstoff nachgewiesen. Durch das Gas aus dem Anodenschenkel wird das Barytwasser am Glasstab unter Bildung von weißem Bariumkarbonat getrübt:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Damit ist Kohlendioxid nachgewiesen.
Zum Nachweis des Äthans wird das Gas zur Entfernung des Kohlendioxids durch ein kleines Rohr mit Natronkalk geleitet und dann angezündet (Knallgasprobe!). An der schwach leuchtenden Flamme erkennt man Äthan.
Erläuterung: Bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen fettsaurer Salze finden an den Elektroden folgende Vorgänge statt:

$$\text{Katode: } 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow 2\,H.$$

Die Wasserstoffionen stammen von der Eigendissoziation des Wassers:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Während der Elektrolyse muß dieses Gleichgewicht, das durch die Entladung von Wasserstoffionen gestört wird, laufend durch Dissoziation von Wassermolekülen wiederhergestellt werden. Die Natriumionen der fettsauren Salze werden nicht entladen, da ihr Standardpotential negativer ist als das der Wasserstoffionen. Sie bleiben in der Lösung und bilden mit den von der Dissoziation des Wassers zurückbleibenden Hydroxidionen Natronlauge.

Anode:

In unserem Versuch vollzieht sich an der Anode folgender Vorgang:

$$2\,CH_3{-}COO^- - 2e^- \rightarrow \underbrace{2\,(CH_3{-}COO)}_{\text{Äthan}} \rightarrow C_2H_6 + 2\,CO_2.$$

Allgemein:

$$2\,C_nH_{2n+1}{-}COO^- - 2e^- \rightarrow \underbrace{2\,(C_nH_{2n+1}{-}COO)}_{\text{Alkan}} \rightarrow C_{2n}H_{4n+2} + 2CO_2.$$

Das entstehende Alkan hat die doppelte Anzahl Kohlenstoffatome wie das Alkyl des zur Elektrolyse verwendeten Salzes. Da das im Versuch verwendete Natriumäthanat das Alkyl CH_3— enthält, entsteht an der Anode (neben Kohlendioxid) Äthan.

Darstellung von Äthen (Äthylen) aus Äthanol (Äthylalkohol) und Schwefelsäure 24

Rundkolben (750 oder 1000 ml), Meßzylinder (100 ml), Spatellöffel, 2 Waschflaschen, durchbohrter Stopfen, Stativmaterial, Dreifuß, Asbestdrahtnetz (oder Sandbad), Brenner, pneumatische Wanne, einige Standzylinder mit Deckplatten, Reagenzglas, Glasröhren, Schlauchverbindungen
Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (z.B. Brennspiritus), Schwefelsäure konzentriert, Natronlauge 30 %ig, Sand

Durchführung: Man gibt in einen Rundkolben einen gehäuften Löffel Sand, gießt dann 50 ml 95%iges denaturiertes Äthanol (Brennspiritus) dazu und versetzt unter Kühlung vorsichtig in Portionen mit 100 ml konzentrierter Schwefelsäure. Zur Kühlung taucht man — falls kein fließendes Wasser zur Verfügung steht — den Rundkolben in die gefüllte pneumatische Wanne. Nach Zugabe der Chemikalien verschließt man den Kolben durch einen einfach durchbohrten Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr führt. Angeschlossen werden zwei Gaswaschflaschen, von denen die erste zu zwei Dritteln mit Wasser, die zweite zur Hälfte mit 20- bis 30%iger Natronlauge

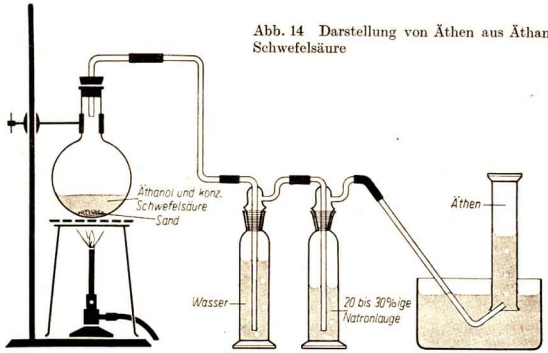


Abb. 14 Darstellung von Äthen aus Äthanol und Schwefelsäure

gefüllt ist (Abb. 14). Nun erwärmt man den Kolben über einem Asbestdrahtnetz (oder im Babotrichter oder im Sandbad) auf etwa 160 °C. Sobald ein regelmäßiger, langsamer Gasstrom in Gang gekommen ist, stellt man die Flamme klein. Man läßt erst einige Zeit Gas aus dem Glasrohr in der pneumatischen Wanne ausströmen, dann fängt man etwas Gas pneumatisch in einem Reagenzglas auf und prüft auf Abwesenheit von Luft, da Äthen-Luft-Gemische explosiv sind. Erst nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird das ausströmende Äthen in der pneumatischen Wanne in mehreren Standzylindern aufgefangen.

Ergebnis: Aus Äthanol und konzentrierter Schwefelsäure entsteht Äthen, das infolge von Nebenreaktionen durch Schwefeldioxid, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid verunreinigt ist. Reines Äthen ist ein farbloses Gas, das einen charakteristischen, etwas süßlichen Geruch besitzt und nur wenig in Wasser löslich ist.
Erläuterung: Bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Äthanol entsteht zunächst infolge Veresterung Äthylschwefelsäure (Äthylhydrogensulfat):

$$\underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5-OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{HO-SO_3H} \rightleftarrows \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5-O-SO_3H} + H_2O.$$

Letztere zerfällt beim Erhitzen in Äthen und Schwefelsäure

$$C_2H_5-O-SO_3H \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2SO_4.$$

Bemerkung: Der Versuch läßt sich auch als Schülerversuch durchführen, wenn man etwa 4 ml des Reaktionsgemisches in einem Reagenzglas erhitzt, auf das ein Stopfen mit einem zur Spitze ausgezogenen Gasableitungsrohr gesetzt ist. Wenn die Gasentwicklung richtig in Gang gekommen ist und eine nicht zu kleine Menge Gas ausgeströmt ist (wichtig wegen der Luftverdrängung), kann man Äthen direkt am Gasableitungsrohr anzünden.
Bei zu starkem Erwärmen schäumt das Gemisch im Kolben stark, und die Bildung der Nebenprodukte (Schwefeldioxid, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid) wird immer stärker. Will man das lästige Schäumen verhüten, so ersetzt man die konzentrierte Schwefelsäure durch entwässerte Phosphorsäure. Zu ihrer Darstellung wird die handelsübliche sirupartige Orthophosphorsäure in einer Porzellanschale langsam auf 220 °C erhitzt. Dabei entstehen wasserärmere Phosphorsäuren.
Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Äthanol entsteht auch Äthoxyäthan (Diäthyläther). Reaktionstemperatur und Mengenverhältnis der verwendeten Reagenzien bestimmen, welcher Vorgang Hauptreaktion, welcher Nebenreaktion ist. Äthoxyäthan bildet sich besonders mit Äthanol im Überschuß und bei 140 °C. Achtung! In verschiedenen Versuchsbeschreibungen wird der Zusatz von Kupfersulfat zum Gemisch von Äthanol und Schwefelsäure empfohlen. Von diesem Zusatz wird abgeraten. Kupfersulfat katalysiert die Äthenbildung in einem Maße, daß es häufig zu einer spontanen, explosionsartigen Gasentwicklung kommt, die schon die Zerstörung der Apparatur zur Folge hatte.

25 Darstellung von Äthen (Äthylen) durch katalytische Wasserabspaltung von Äthanol (Äthylalkohol)

Vorbereitende Arbeiten

Spatellöffel, Waage, Becherglas, Eisenschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Meßzylinder
Aluminiumsulfat, Bimssteinkörner

Durchführung

a) Reagenzglas (200 mm × 30 mm) mit Seitenrohr, mehrere Reagenzgläser (200 mm × 30 mm), kleines Reagenzglas, Stativmaterial, Verbrennungsrohr aus Supremaxglas (19 mm Innendurchmesser, auf der einen Seite verjüngt), durchbohrter Stopfen, pneumatische Wanne, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindungen, 2 Brenner (davon einer mit Schlitzaufsatz), Glaswolle, Asbestpappe
Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (z.B. Primasprit), Katalysator

b) Verbrennungsrohr (wie bei a), Tropftrichter, Stativmaterial, pneumatische Wanne, Brenner mit Schlitzaufsatz, Asbestpappe, kleines Reagenzglas, mehrere kleine Standzylinder mit Deckplatten, Glasstab, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindungen, Glaswolle
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig, (z. B. Primasprit), Katalysator, Sand, Watte

Vorbereitende Arbeiten: Man gibt in ein Becherglas 15 g Bimssteinkörner, 5 g Aluminiumsulfat und 30 ml Wasser, erhitzt das Ganze und läßt so lange stehen, bis sich der größte Teil der Bimssteinkörner am Boden des Glases abgesetzt hat. Anschließend gießt man die Flüssigkeit ab, gibt die Bimssteinkörner in eine Eisenschale und trocknet sie über kleiner Flamme. Zum Schluß wird das Material einige Zeit auf Rotglut erhitzt, wobei ein Teil des Aluminiumsulfates auf und in dem Bimsstein zersetzt und Aluminiumoxid in feiner Verteilung gebildet wird.

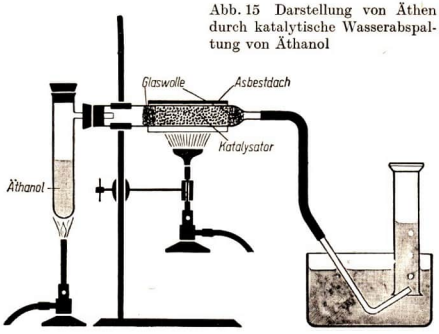


Abb. 15 Darstellung von Äthen durch katalytische Wasserabspaltung von Äthanol

Bemerkung: Es ist vorteilhaft, den Katalysator, nachdem er bei nachstehenden Versuchen verwendet wurde, wieder durch Ausglühen in einer Eisenschale zu aktivieren, sonst läßt seine Wirksamkeit rasch nach.

Durchführung a: Die Apparatur wird nach Abbildung 15 zusammengestellt. In das Reagenzglas, das an das Verbrennungsrohr angeschlossen ist, werden etwa 15 ml 95%iges Äthanol eingefüllt, worauf das Glas mit einem Stopfen gut verschlossen wird. Nun erhitzt man den Katalysator auf Rotglut, bedeckt das Rohr mit Asbestpappe und befächelt dann das Glas mit dem Äthanol vorsichtig mit einer Brennerflamme, so daß die Flüssigkeit leicht siedet. Nachdem etwas Gas aus dem Ableitungsrohr entwichen ist (Verdrängung der Luft aus dem Apparat), führt man mit einem kleinen Reagenzglas die Knallgasprobe durch. Nach negativem Ausfall der Probe wird das entweichende Gas in mehreren kleinen Standzylindern aufgefangen.

Durchführung b: Die Apparatur wird nach Abbildung 16 zusammengestellt. Das Verbrennungsrohr wird folgendermaßen vorbereitet: In seine Verjüngung schiebt man mit einem Glasstab einen lockeren Wattebausch. Dann füllt man auf eine Länge von etwa 8 cm Sand ein. Eine dünne Schicht von Glaswolle trennt den Sand von der nachfolgend eingebrachten Kontaktmasse, welche den übrigen Raum des Supremaxrohres ausfüllt. Den Abschluß bildet eine dünne Schicht von Glaswolle.

Nachdem die Apparatur aufgebaut ist, erhitzt man das Verbrennungsrohr in der Mitte mit einem Schlitzbrenner auf Rotglut, wobei man das Rohr mit einem Dach aus Asbestpappe bedeckt. Nun läßt man langsam Äthanol zufließen, wobei man darauf achten muß, daß sich im Zulaufrohr keine Luftblase bildet (behindert den Zulauf). Die Geschwindigkeit, mit der das Äthanol verdampft, ist abhängig von der

Größe der Zwischenräume in der Sandschicht. Je weiter der Brenner von der Sandschicht entfernt ist, desto langsamer verdampft das Äthanol, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes und damit die Äthenbildung sinkt. Nachdem die Gas-

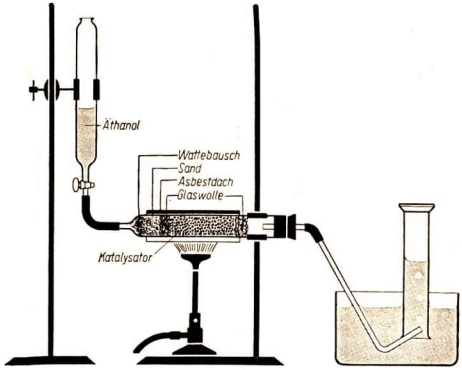


Abb. 16 Darstellung von Äthen durch katalytische Wasserabspaltung von Äthanol

bildung in Gang gekommen ist, läßt man die ersten Anteile entweichen. Dann prüft man das austretende Gas auf Abwesenheit von Luft. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe füllt man in der pneumatischen Wanne mehrere kleine Standzylinder mit Äthen.

Erläuterung: Aluminiumoxid katalysiert bei Rotglut die Dehydratation (Wasserabspaltung) von Äthanol:

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{\text{Katalysator}} CH_2 = CH_2 + H_2O.$$

Bemerkung: Beim Füllen des Verbrennungsrohres ist darauf zu achten, daß der Katalysator den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllt. Bei Beendigung der Versuche muß das Gasableitungsrohr aus der pneumatischen Wanne herausgenommen werden, bevor man mit dem Erhitzen aufhört beziehungsweise bevor alles Äthanol verdampft ist.

26 Eigenschaften der Äthen-(Äthylen-)Flamme

Mit Äthen (Äthylen) gefüllter Standzylinder (Versuch 24 oder 25)

Durchführung: Man nähert einen mit Äthen gefüllten Standzylinder (mit der Öffnung nach oben) einer Flamme.

Ergebnis: Das Äthen entzündet sich und brennt mit leuchtender Flamme (Unterschied zu Methan; Versuch 17).
Erläuterung: Äthen und seine Homologen sowie andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten einen höheren Prozentsatz Kohlenstoff als die entsprechenden Alkane. Entzündet man diese Stoffe, so verbrennen sie nicht vollständig. Es bilden sich Kohlenstoffteilchen, die bei der hohen Temperatur aufglühen und die Flamme zum Leuchten bringen. Sie setzen sich an kalten Flächen als Ruß ab. Leuchten und Rußen ist um so ausgeprägter, je höher der relative Kohlenstoffgehalt eines Kohlenwasserstoffes ist.

Nachweis des Kohlenstoffs in Äthen (Äthylen) 27

Becherglas, Standzylinder
Äthen (Äthylen) aus Versuch 24 oder 25, Barytwasser

Durchführung: Man entzündet Äthen und hält ein mit Barytwasser ausgeschwenktes Becherglas über die Äthenflamme.
Ergebnis: Das Barytwasser wird durch Bildung von Bariumkarbonat getrübt (Nachweis des gebildeten Kohlendioxids). Äthen ist also eine Kohlenstoffverbindung.

Explosion eines Gemisches von Äthen (Äthylen) und Sauerstoff oder Luft 28

2 starkwandige Standzylinder (50 ml) mit Deckplatte, pneumatische Wanne, nasses Handtuch, langer Stab mit angebundenem Holzspan
Äthen-(Äthylen-)Entwickler, Sauerstoffentwickler oder Sauerstoffstahlflasche

Durchführung a: Man füllt einen kleinen starkwandigen Standzylinder zu einem Drittel mit Äthen und dann die restlichen zwei Drittel mit Sauerstoff. Den gefüllten Zylinder verschließt man mit einer Deckplatte, dreht ihn mehrere Male (Mischung der Gase) und umwickelt ihn mit einem nassen Handtuch. Dabei ist darauf zu achten, daß der obere (verstärkte) Rand des Zylinders mit umwickelt wird. Dann wird die Glasplatte weggezogen und das Gasgemisch aus einiger Entfernung (durch einen brennenden Holzspan am Ende eines langen Stabes) sofort entzündet. Der Versuch darf nicht unter einem Beleuchtungskörper durchgeführt werden, da letzterer durch die Explosionswelle zertrümmert werden kann. !
Durchführung b: Man füllt einen Standzylinder zu einem Zehntel mit Äthen und (durch kurzes Herausheben aus der pneumatischen Wanne) mit neun Zehnteln Luft. Dann verfährt man wie unter a beschrieben.
Ergebnis: Beide Gasgemische explodieren bei Berührung mit einer Flamme, das Äthen-Sauerstoff-Gemisch mit großer Heftigkeit.
Erläuterung: Äthen-Sauerstoff-Gemische mit einem Äthengehalt von 3 bis 80 Vol.-% sind explosiv. Bei Äthen-Luft-Gemischen liegen die Explosionsgrenzen bei einem Äthengehalt von 3 bis 33 Vol.-%. Es ist daher große Vorsicht bei Versuchen mit Äthen geboten. Gefäße dürfen erst dann mit diesem Gas gefüllt werden, wenn man sich durch negativen Ausfall der Knallgasprobe von der notwendigen Luftfreiheit überzeugt hat. !

angesäuert mit etwas konzentrierter Schwefelsäure, enthält. Gegebenenfalls kann noch eine dritte Waschflasche mit schwefelsaurer Kupfersulfatlösung in den Gasstrom eingeschaltet werden.

Bemerkung: Äthin ist merklich in Wasser löslich. 100 ml Wasser lösen bei 18 °C etwa 100 ml Äthin. Aus diesem Grunde wird in vielen Versuchsbeschreibungen die Füllung der pneumatischen Wanne mit konzentrierter Natriumchloridlösung empfohlen, in welcher Äthin schlecht löslich ist. Darauf kann verzichtet werden, da die Herstellung von einer so großen Menge gesättigter Natriumchloridlösung die Versuchsvorbereitung unnötig erschwert.

32 Löslichkeit des Äthins (Azetylens) in Wasser und Propanon (Azeton)

Äthin-(Azetylen-)Entwickler von Versuch 31, Reagenzglas, kleine Abdampfschale, starkwandige Chemikalienflasche mit Glasstopfen (250 ml), pneumatische Wanne
Propanon (Azeton), Wasser, Eosin

Durchführung a: Man füllt eine Chemikalienflasche zu etwa einem Drittel mit Wasser und verdrängt dann in dem oberen Teil die Luft durch Einleiten von Äthin. Dabei muß das Gaszuleitungsrohr so gehalten werden, daß das Äthin nicht durch das Wasser perlt. Nun verschließt man die Flasche mit einem eingeschliffenen Glasstopfen und schüttelt sie kräftig um. Zuletzt wird die Flasche umgekehrt unter Wasser geöffnet.
Ergebnis: Der Wasserspiegel in der Flasche steigt.
Erläuterung: Ein Raumteil Wasser löst bei Raumtemperatur etwa einen Raumteil Äthin. Durch die Auflösung des Äthins in Wasser hat sich in der Flasche ein Unterdruck gebildet.
Durchführung b: In eine kleine Abdampfschale wird etwa einen halben Zentimeter hoch Propanon gefüllt und mit etwas Eosin (bzw. roter Tinte) angefärbt. Dann füllt man ein Reagenzglas pneumatisch mit Äthin und verschließt es mit dem Daumen.
Über der Abdampfschale wird der Daumen weggezogen und die Reagenzglasöffnung rasch in das gefärbte Propanon getaucht.
Ergebnis: Die Flüssigkeit steigt schnell in das mit Äthin gefüllte Reagenzglas.
Erläuterung: Ein Raumteil Propanon löst bei 15 °C 25 Raumteile Äthin. Diese Tatsache nutzt man aus, um Äthin, das schon bei geringem Überdruck explodiert, zu transportieren. Man preßt Äthin mit einem Druck von 12 at in Stahlflaschen, die Propanon und Kieselgur enthalten. Bei diesem Druck löst 1 Raumteil Propanon 300 Raumteile Äthin. Durch dieses Verfahren ist die Explosionsgefahr weitgehend beseitigt. Man bezeichnet das in dieser Form gespeicherte Äthin als „Dissousgas".
Bemerkung: Die Löslichkeit von Äthin in Propanon steigt mit sinkender Temperatur. Bei — 80 °C löst 1 Raumteil Propanon mehr als 2000 Raumteile Äthin.

33 Äthin-(Azetylen-)Flamme

a) Reagenzglas, Gasableitungsrohr, durchbohrter Stopfen
Kalziumkarbid
b) Woulfesche Flasche, weites Glasrohr, Äthinbrenneraufsatz, 2 durchbohrte Gummistopfen
Kalziumkarbid

Durchführung a: Im Reagenzglas übergießt man ein Stück Kalziumkarbid mit wenig Wasser nud verschließt das Glas mit einem Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr führt. Nachdem die Luft aus dem Glas restlos verdrängt ist, entzündet man das ausströmende Gas.
Ergebnis: Äthin verbrennt mit stark leuchtender und rußender Flamme (Unterschied zu Methan, Versuch 17).
Erläuterung: Vergleiche Erläuterung zu Versuch 26.
Durchführung b: Man läßt das Äthin in einer Äthinlampe, zum Beispiel einer Fahrradlampe, abbrennen. Eine einfache Äthinlampe kann man auch auf folgende Art zusammenstellen: Man füllt eine WOULFEsche Flasche (mit zwei Tuben) zu etwa zwei Dritteln mit Wasser. Dann verschließt man den einen Tubus mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Glasrohr führt, das fast bis zum Boden der Flasche reicht und im unteren Teil schwach gebogen ist (Abb. 18). In den zweiten Tubus setzt man in einen durchbohrten Stopfen oder in ein Schlauchstück den Aufsatz eines Äthinbrenners. Dann wirft man einige Stücke Kalziumkarbid durch das Glasrohr in die Flasche. Nach längerer Gasentwicklung und sorgfältiger Durchführung der Knallgasprobe wird das ausströmende Gas am Äthinbrenner entzündet.

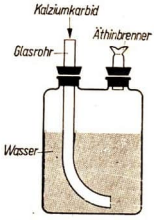


Abb. 18 Modell einer Äthinlampe

Ergebnis: Das Gas brennt helleuchtend ohne Rußbildung ab.
Erläuterung: Damit die Äthinflamme nicht rußt, müssen besondere Brenner verwendet werden. Man läßt das Gas aus zwei kreisförmigen Öffnungen ausströmen, die in einem Winkel zueinander stehen. Die Gasströme begegnen einander, breiten sich aus und vermischen sich hierbei gründlich mit Luft.

Thermische Zersetzung des Äthins (Azetylens) 34

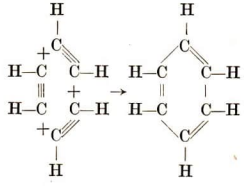
Äthin-(Azetylen-)Entwickler, schwerschmelzbares Verbrennungsrohr, Bunsenbrenner oder Teclubrenner, Stativ

Durchführung: Man befestigt ein schwerschmelzbares Verbrennungsrohr waagerecht an einem Stativ und leitet aus einem Entwickler Äthin durch das Rohr. Nachdem die Luft restlos aus dem Rohr verdrängt ist, erwärmt man es örtlich durch einen Brenner.
Ergebnis: An der erhitzten Stelle scheidet sich Ruß ab. Gleichzeitig beobachtet man in dem Rohr ein Aufleuchten.
Erläuterung: Leitet man Äthin durch glühende Glasröhren, so zersetzt es sich teilweise unter Abscheidung von Kohlenstoff:

$$C_2H_2 \rightarrow 2\,C + H_2 \qquad Q = -54{,}8 \text{ kcal}.$$

Diese Reaktion ist so stark exotherm, daß der fein verteilte Kohlenstoff zum Glühen kommt und aufleuchtet.

Steigt die Temperatur im Glasrohr auf 500 °C, so wird Äthin durch Polymerisation (genauer: Trimerisation) in Benzol übergeführt:



Äthin Benzol

Die Temperatur, bei der die Polymerisation stattfindet, kann durch Katalysatoren wesentlich erniedrigt werden.

35 Nachweis der Mehrfachbindung im Äthin (Azetylen)

Äthin-(Azetylen-)Entwickler, 2 Standzylinder mit Deckplatten, pneumatische Wanne, Reagenzglas
Bromwasser, Baeyers Reagens

Durchführung: Man füllt zwei Standzylinder pneumatisch mit Äthin. In den ersten Zylinder gibt man etwas Bromwasser. Dann füllt man einige Milliliter Baeyers Reagens in den zweiten Standzylinder. Die Zylinder werden sofort nach der Chemikalienzugabe verschlossen und dann geschüttelt.
Ergebnis: Die rotbraune Farbe des Bromwassers verschwindet. Das violette Baeyers Reagens wird verfärbt. Es bildet sich ein brauner Niederschlag von Mangan(IV)-oxidhydrat.
Erläuterung: An die Dreifachbindung des Äthins wird Brom angelagert (addiert). Es bildet sich zuerst 1,2-Dibromäthen, das durch weiteres Brom in 1,1,2,2-Tetrabromäthan übergeht:

$$\underset{\text{Äthin}}{HC{\equiv}CH} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,2-Dibromäthen}}{BrHC{=}CHBr}$$

$$BrHC{=}CHBr + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,1,2,2,-Tetrabromäthan}}{Br_2HC - CHBr_2}.$$

Kaliumpermanganat spaltet Sauerstoff ab:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,KOH + 2\,(MnO_2 \cdot H_2O) + 3\,O.$$

Der Sauerstoff greift das Äthinmolekül an der Dreifachbindung an. Als Endprodukte der Reaktion entstehen Methansäure beziehungsweise bei deren Oxydation Kohlendioxid und Wasser.

Bemerkung: Vor Verwendung von Chlorwasser an Stelle von Bromwasser wird gewarnt! Die Reaktion zwischen Chlor und Äthin kann mit explosionsartiger Heftigkeit verlaufen.

Nachweis des Äthins (Azetylens) durch Bildung von Silberazetylid 36

Vorbereitende Arbeiten

Erlenmeyerkolben
Silbernitratlösung 5 %ig, Ammoniaklösung 10 %ig

Durchführung

Äthin-(Azetylen-)Entwickler, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindung, Erlenmeyerkolben (50 ml)
Ammoniakalische Silbernitratlösung

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung von ammoniakalischer Silbernitratlösung): In einen kleinen Erlenmeyerkolben gibt man 5%ige Silbernitratlösung und versetzt sie vorsichtig mit verdünnter Ammoniaklösung, bis der Niederschlag gerade wieder in Lösung gegangen ist.
Durchführung (Nachweis durch Bildung von Silberazetylid): Man verbindet einen Äthinentwickler mit einem Gaseinleitungsrohr und führt dieses in den mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gefüllten Erlenmeyerkolben.
Ergebnis: Beim Durchleiten von Äthin entsteht ein weißer Niederschlag von Silberazetylid.
Erläuterung: Die Reaktion ist umkehrbar und verläuft im Prinzip folgendermaßen:

$$2\,AgNO_3 + H{-}C{\equiv}C{-}H \rightleftarrows \underset{\text{Silberazetylid}}{Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag} + 2\,HNO_3.$$

Entzieht man dem System die entstehende Salpetersäure (das geschieht durch Neutralisation der ammoniakalischen Lösung), so verläuft der Vorgang einseitig in Richtung der Bildung von Silberazetylid, da sich das gestörte Gleichgewicht immer wieder neu einstellen muß:

$$2\,[Ag(NH_3)_2]NO_3 + H{-}C{\equiv}C{-}H \rightarrow Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag + 2\,NH_4NO_3 + 2\,NH_3.$$

Versetzt man das Silberazetylid mit Salpetersäure, so verläuft der Vorgang in umgekehrter Richtung, und Äthin wird zurückgebildet. Vorsicht! Silberazetylid ist in trockenem Zustand hochexplosiv und kann sich bereits bei Berührung zersetzen. Man darf daher den Niederschlag nicht trocknen und vermeide es auch, ihn in feuchtem Zustand mit Metall- oder Porzellanspateln zu bearbeiten (Verwendung von Holzspateln!).

Da technisches Äthin häufig durch Phosphorwasserstoff verunreinigt ist, erscheint meist auch das Silberazetylid durch beigemischtes Silberphosphid gelblich gefärbt.
Bemerkung: Nach Beendigung des Versuches ist das Silberazetylid durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure restlos zu vernichten. Auch das Gaseinleitungsrohr und andere Gegenstände, die mit dem Silberazetylid in Berührung gekommen sind, müssen mit konzentrierter Salzsäure behandelt werden. Durch Antrocknen selbst kleiner Mengen von Silberazetylid besteht Explosionsgefahr.

Nachweis von Äthin (Azetylen) durch Bildung von Kupfer(I)-azetylid 37

Erlenmeyerkolben (50 ml), Schlauchverbindungen, Glasrohr, Meßzylinder, Waage, Spritzflasche mit Wasser
Kupfer(I)-chlorid, Ammoniaklösung 10 %ig, Äthin-(Azetylen-)Entwickler

Durchführung: In einen kleinen Erlenmeyerkolben gibt man 1 g Kupfer(I)-chlorid und versetzt es mit einigen Tropfen Wasser und 10 ml 10%iger Ammoniaklösung. In die ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung leitet man Äthin ein.
Ergebnis: Es fällt ein roter Niederschlag von Kupfer(I)-azetylid aus.
Erläuterung: Bei Zugabe von Ammoniaklösung zu Kupfer(I)-chlorid bildet sich zum Beispiel Diamminkupfer(I)-chlorid:

$$CuCl + 2\,NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]\,Cl.$$

Diese Komplexverbindung reagiert mit Äthin:

$$2\,[Cu(NH_3)_2]\,Cl + HC{\equiv}CH \rightarrow \underset{\text{Kupfer(I)-azetylid}}{Cu{-}C{\equiv}C{-}Cu} + 2\,NH_4Cl + 2\,NH_3.$$

Bemerkung: Die Bildung von Kupfer(I)-azetylid ist eine sehr empfindliche Reaktion auf Äthin. Man kann mit ihr zum Beispiel Äthin im Stadtgas nachweisen.

! Vorsicht! Das Kupfer(I)-azetylid ist eine explosible Verbindung. Der Niederschlag darf nicht trocknen, sondern muß durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure beseitigt werden.

Technische Kohlenwasserstoffgemische

38 Einfache Durchführung einer fraktionierten Destillation von Paraffinöl

Destillierkolben (250 ml, das seitliche Ansatzrohr des Kolbens muß unten angesetzt sein und einen Außendurchmesser von 8 mm haben), Thermometer (Meßbereich bis 360°C), durchbohrter Korkstopfen, Glasrohr (80 cm lang, Innendurchmesser 8,5 mm; muß sich über das seitliche Rohr des Destillierkolbens schieben lassen), 5 Bechergläser (100 ml), Stativmaterial, Brenner, möglicherweise auch Sandbad
Paraffinöl

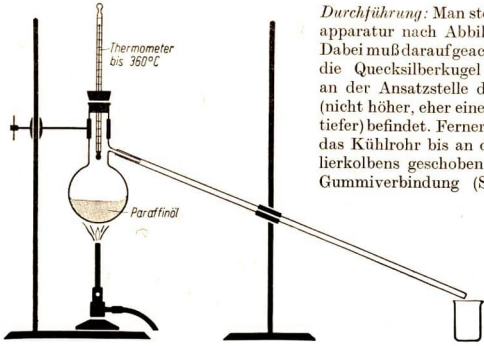


Abb. 19
Fraktionierte Destillation von Paraffinöl

Durchführung: Man stellt die Destillationsapparatur nach Abbildung 19 zusammen. Dabei muß darauf geachtet werden, daß sich die Quecksilberkugel des Thermometers an der Ansatzstelle des Ableitungsrohres (nicht höher, eher einen halben Zentimeter tiefer) befindet. Ferner ist zu beachten, daß das Kühlrohr bis an den Hals des Destillierkolbens geschoben werden muß. Eine Gummiverbindung (Schlauchstück) wird

an dieser Stelle nicht angebracht, da bei den hohen Temperaturen (etwa 300 °C), die gegen Ende des Versuches auch hier auftreten, Gummi verschmort. Das Kühlrohr muß so im Stativ befestigt werden, daß das tiefer liegende Ende so weit vom Boden entfernt ist, daß noch ein Becherglas untergeschoben werden kann. Dann füllt man ein Becherglas zu etwa drei Vierteln mit Paraffinöl und wägt das Glas samt Inhalt. Darauf gießt man das Paraffinöl bei leicht schräggehaltenem Kolbenhals und aufwärts gerichtetem Ansatzrohr in den Kolben, so daß das Öl nicht in das Ansatzrohr laufen kann. Das entleerte Becherglas wird wieder gewogen, um die genaue Menge des in den Kolben eingetragenen Paraffinöls zu ermitteln. Weiterhin wägt man vier trockne Bechergläser, schreibt die Masse jedes Glases auf je ein Stück Papier und stellt das entsprechende Glas darauf. Alle Wägungen sollen auf zehntel Gramm genau sein. Nun stellt man das erste Becherglas unter den Auslauf des Kühlrohres und erhitzt vorsichtig den Kolben mit Paraffinöl. Das Erhitzen kann direkt erfolgen, wobei man am Anfang den Kolben mit der Flamme befächelt. Man kann auch mit Sandbad arbeiten. Dieses Verfahren braucht etwas längere Zeit, bietet aber größere Unfallsicherheit. Man muß so erhitzen, daß die Temperatur des Paraffinöles nicht zu rasch ansteigt. Bei 130 °C, 180 °C und 250 °C wechselt man die untergestellten Bechergläser. Wenn 280 °C erreicht sind, beendet man die Destillation. Anschließend werden die Bechergläser wieder gewogen und die Mengen der einzelnen Fraktionen ermittelt.
Ergebnis: Die Menge der niedrigsiedenden Bestandteile in den handelsüblichen Paraffinölen ist gering. Der größte Teil destilliert meist zwischen 180 und 250 °C über.

Beispiele: Einwaage 80,0 g Paraffinöl

	Probe I	Probe II
Fraktion bis 130 °C	4,1 g ≙ 5,1 %	1,3 g ≙ 1,6 %
Fraktion 130 bis 180 °C	9,4 g ≙ 11,8 %	6,2 g ≙ 7,8 %
Fraktion 180 bis 250 °C	41,5 g ≙ 51,9 %	52,4 g ≙ 65,5 %
Fraktion 250 bis 280 °C	17,8 g ≙ 22,3 %	9,9 g ≙ 12,4 %
Destillationsrückstand (errechnet)	8,9 %	12,7 %
	100 %	100 %

Bemerkung: Da Paraffinöl fast keine niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe enthält, ist kein Ausströmen von leichtentzündlichen und in Mischung mit Luft explosiblen Dämpfen zu befürchten. Die Durchführung dieser fraktionierten Destillation ist deshalb weitgehend unfallsicher. Wichtig ist, daß das Kühlrohr keinesfalls kürzer sein darf und daß es genau auf das Ansatzrohr des Destillierkolbens passen muß.

Fraktionierte Destillation von Erdöl 39

Fraktionierkolben, Mohrscher Kühler, mehrere kleine Erlenmeyerkolben mit Stopfen, Babotrichter, Stativ, durchbohrter Stopfen, Thermometer (0 bis 360 °C), Brenner
Erdöl

Durchführung: Ein kleiner Fraktionierkolben wird mit Erdöl gefüllt und an einem Stativ befestigt. Dann verschließt man den Kolbenhals mit einem einfach durchbohrten Korkstopfen. Durch die Bohrung wird das Thermometer derart eingesetzt, daß sich die Quecksilberkugel an der Ansatzstelle des Ableitungsrohres befindet

(Abb. 20).
Kühler. N
die Tempe
Wichtig! 1
kühlers. W
man einen
zwischen D
des Kühlers
Mantel des
Fraktionen
führt das K
gebogenen C
Vorsicht! Di
von Kohlenw
können, dem

Ergebnis: Di ...ums steigt an, ein Zeichen dafür, daß es sich nicht um eine einheitliche Verbindung, sondern um ein Gemisch handelt.

Erläuterung:

a) Leichtöle:

1. Zwischen 40 und 70 °C destilliert im wesentlichen ein Gemisch von Pentanen und Hexanen, der Petroläther, über. Er ist ein gutes Lösungsmittel für Harze, Fette, Öle und Kautschuk.
2. Zwischen 60 und 100 °C erhält man ein Gemisch von Hexanen, Heptanen und Oktanen, das Leichtbenzin (Vergaserkraftstoff, Brennstoff, Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk).

3. Zwischen 100 und 180 °C destilliert das Motorenbenzin über, ein Gemisch von Oktanen, Nonanen und Dekanen.
4. Zwischen 150 und 180 °C erhält man ein Gemisch von Nonanen, Dekanen und Undekanen, das Schwerbenzin (Lackbenzin, Putzöl).

b) Mittelöle:
1. Zwischen 200 und 250 °C destilliert das Leuchtöl (oder Petroleum im engeren Sinne) über, das zur Beleuchtung und Heizung verwendet wird.
2. Zwischen 250 und 300 °C erhält man Gasöl (Dieselöl), das als Heizöl, Kraftstoff für Dieselmotoren usw. verwendet wird.

c) Schweröle:
Bei Temperaturen über 300 °C bleiben schweres Gasöl und Schmieröle (Paraffinöle) im Destillierkolben zurück, die im Vakuum destilliert werden, um Zersetzung zu vermeiden.

Säureraffination von Erdölfraktionen 40

Schütteltrichter, Meßzylinder, Stativmaterial, Bechergläser
Erdölfraktionen aus Versuch 39, Schwefelsäure konzentriert, Natronlauge 10 %ig, Wasser

Durchführung: Man schüttelt ein bestimmtes Volumen der bei der fraktionierten Destillation von Erdöl gewonnenen Fraktionen mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei man auf 10 ml Destillat etwa 6 ml Säure zugesetzt hat. Dann befestigt man den Schütteltrichter an einem Stativ und läßt nach erfolgter Trennung der Schichten die untere Schicht, die die spezifisch schwere Säure gemischt mit dem Säureteer enthält, ab. Anschließend wird mit verdünnter Natronlauge und nach erfolgter erneuter Trennung mit Wasser geschüttelt. Zum Schluß mißt man das Volumen jeder der gereinigten Fraktionen. Bei Verwendung eines graduierten, zylindrischen Scheidetrichters als Schüttelgefäß benötigt man keinen Meßzylinder, da die entsprechenden Volumgrößen am Scheidetrichter selbst abgelesen werden können.
Ergebnis: Das Volumen der Fraktionen hat sich verringert. Außerdem ist eine Abnahme des Petroleumgeruches festzustellen.
Erläuterung: Die Fraktionen des Erdöls enthalten ungesättigte Verbindungen, die an der Luft leicht verharzen. Sie werden durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt. Dabei lagert sich die Schwefelsäure unter Aufrichtung der Doppelbindungen an. Die entstehenden Verbindungen sind in Schwefelsäure löslich und werden durch diese aus der Fraktion entfernt. Die in der Fraktion verbliebenen Reste der Säure werden durch Neutralisation (Schütteln mit Natronlauge) und anschließendes Waschen mit Wasser entfernt.
Bemerkung: Durch dieses Raffinationsverfahren treten hohe Ölverluste (bis 10%) auf, weil sich unverwertbare Säureharze bilden. Ferner ist der Verbrauch an Schwefelsäure und Natronlauge sehr hoch. Aus diesen Gründen wird diese Reinigungsmethode nur bei bestimmten Erdölsorten angewendet.

Thermisches Kracken von Paraffinöl 41

Fraktionierkolben (100 ml), Vorstoß, Tropftrichter, 2 durchbohrte Stopfen, 4 Reagenzgläser, Becherglas mit Wasser, Stativmaterial, Asbestplatte (Durchmesser 10 cm, Dicke 2 bis 3 mm), Brenner, 2 Abdampfschalen aus Porzellan, Reagenzglasgestell, Tropfpipette, Meßzylinder (5 ml), Unterlage für Becherglas
Paraffinöl, Brom, Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), Stahlwolle oder Eisendrehspäne

Durchführung: Die Apparatur wird nach Abbildung 21 zusammengestellt. Der Fraktionierkolben wird zur Hälfte mit Stahlwolle oder Eisendrehspänen gefüllt. Bevor man den Kolben mit einem Stopfen, durch den der Stiel eines Tropftrichters führt, verschließt, schiebt man auf den Kolbenhals eine mit einem Loch versehene Asbestplatte. Die Platte schützt den Tropftrichter vor den heißen Verbrennungsgasen. Nachdem man in den Trichter bei geschlossenem Hahn ungefähr 20 ml Paraffinöl eingefüllt hat, erhitzt man den Fraktionierkolben erst vorsichtig, dann mit entleuchteter Flamme, bis das Eisen Rotglut zeigt. Nun öffnet man vorsichtig den Hahn des Tropftrichters, so daß das Paraffinöl auf das glühende Eisen tropft (etwa 1 Tropfen je Sekunde).

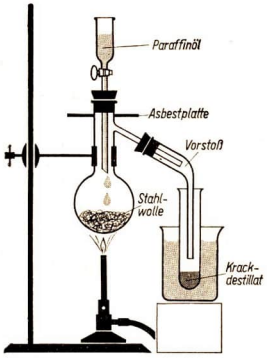


Abb. 21
Thermisches Kracken von Paraffinöl

Ergebnis: Es entweichen dichte weiße Nebel. In dem als Vorlage dienenden Reagenzglas sammelt sich eine gelbliche Flüssigkeit an.

Weiterführung: In ein Reagenzglas gibt man 1 ml Brom und fügt etwa 10 ml Tetrachlormethan hinzu. Dann mißt man in ein Reagenzglas 2 ml Paraffinöl und tropft Bromlösung bis zur Braunfärbung hinzu (Tropfen werden gezählt). Dann wiederholt man die tropfenweise Zugabe von Bromlösung zu 2 ml Destillat.

Ergebnis: Paraffinöl enthält entweder keine oder nur geringe Mengen ungesättigter Verbindungen (Alkene). Die durch Addition verbrauchte Brommenge ist daher gering. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei der durch thermisches Kracken entstandenen Flüssigkeit. Beim Krackprozeß werden die hochmolekularen gesättigten Kohlenwasserstoffe (Alkane) gespalten, wobei unter anderem auch Alkene (Olefine) entstehen, zum Beispiel:

$$\underset{\text{Oktadekan (gesättigt)}}{C_{18}H_{38}} \xrightarrow{\text{Kracken}} \underset{\text{Nonan (gesättigt)}}{C_9H_{20}} + \underset{\text{Nonen (ungesättigt)}}{C_9H_{18}}.$$

Im Krackdestillat ist der Gehalt an ungesättigten Verbindungen daher bedeutend größer als im Ausgangsstoff (Paraffinöl). Der Verbrauch an Bromlösung bis zum Auftreten einer etwa 5 min bleibenden Braunfärbung ist verhältnismäßig hoch.

Weiterführung: Man gießt in 2 Abdampfschalen aus Porzellan kleine Mengen von

a) Paraffinöl

b) Krackdestillat

und hält die Brennerflamme einen Augenblick an die Flüssigkeiten.

Ergebnis: Das Paraffinöl wird nicht entflammt. Das Krackdestillat entzündet sich.
Erläuterung: Durch das Kracken entstehen aus den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen Alkane und Alkene mit kleinerer Kohlenstoffzahl und daher niedrigen Siedetemperaturen. Diese Kohlenwasserstoffgemische (Benzine) bilden schon bei Raumtemperatur leichtentzündliche Dämpfe und sind selbst leicht entflammbar.
Bemerkung: Man kann die Probe auf die leichte Entzündlichkeit des Krackdestillates auch so durchführen, daß man je einige Tropfen beider Flüssigkeiten in einiger Entfernung voneinander auf ein Brettchen oder dergleichen ausgießt und die Flüssigkeiten dann mit der Brennerflamme berührt.

Vergleich der Entflammbarkeit von Kohlenwasserstoffen 42

Mehrere kleine Eisenschalen, Brenner, Dreifuß, Wasserbad, Holzspan
Leichtbenzin, Schwerbenzin, Leuchtpetroleum

Durchführung a: Man füllt 3 bis 5 ml Leichtbenzin, Schwerbenzin, Leuchtpetroleum in je eine kleine Eisenschale, entzündet sofort nach der Füllung einen längeren Holzspan und nähert ihn der Flüssigkeitsoberfläche. Man stellt den Abstand des Spans von der Flüssigkeit im Augenblick des Entflammens fest.
Ergebnis: Die Entflammbarkeit nimmt von Probe a bis c ab. So entzünden sich die Benzindämpfe, wenn die Flamme etwa 1 bis 2 cm von der Flüssigkeitsoberfläche entfernt ist. Das Leuchtpetroleum entzündet sich nicht. Wird der brennende Holzspan in die Flüssigkeit getaucht, so erlischt die Flamme.
Durchführung b: Man erhitzt das mit Leuchtpetroleum gefüllte Schälchen über dem Wasserbad auf etwa 40 °C und wiederholt den Versuch.
Ergebnis: Die Dämpfe, die sich beim Erwärmen entwickeln, werden durch die Flamme entzündet. Die Flammtemperatur der Kohlenwasserstoffe, aus denen das Leuchtpetroleum zusammengesetzt ist, muß über der Raumtemperatur liegen.

Unlöslichkeit von Benzin in Wasser 43

Kleiner Standzylinder mit Deckplatte
Benzin

Durchführung: Ein kleiner Standzylinder wird zu etwa einem Drittel mit Wasser gefüllt, der Wasserstand mit Fettstift oder gummiertem Papier markiert, Benzin hinzugegeben und der Zylinder mit einer Deckplatte verschlossen. Man schüttelt kräftig um. Nachdem sich die Flüssigkeiten nach längerem Stehen wieder vollkommen entmischt haben, überprüft man erneut den Wasserstand.
Ergebnis: Die Lage der Grenzfläche hat die gleiche Höhe wie zu Beginn des Versuches. Das Benzin hat sich also nicht gelöst.

Benzin als Lösungsmittel für Fette 44

a) Reagenzglas
Benzin, Fette oder Öle, Papier
b) Reagenzglas, Reibschale mit Pistill
Benzin, fetthaltige Pflanzensamen (Mohn-, Raps-, Leinsamen, Sonnenblumenkerne), Papier

Durchführung a: Geringe Mengen Fett oder Öl werden im Reagenzglas mit Benzin geschüttelt. Die entstehende Lösung gießt man auf Papier und läßt das Lösungsmittel verdunsten.
Ergebnis: Auf dem Papier bleibt ein Fettfleck zurück.
Durchführung b: Man zerdrückt Mohn-, Raps- und Leinsamen oder Sonnenblumenkerne in der Reibschale und schüttelt die zerdrückten Samen in einem Reagenzglas mit Benzin. Die Flüssigkeit gießt man auf Papier und läßt das Lösungsmittel verdunsten.
Ergebnis: Auf dem Papier bleibt ein Fettfleck zurück.

45 Benzin-Luft-Gemische sind explosiv

Mit Luft gefüllter Gasometer oder Gebläse, Waschflasche mit Benzin, starkwandiger Standzylinder, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindung, nasses Handtuch

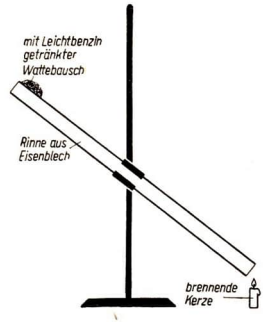
Durchführung: Aus einem luftgefüllten Gasometer oder mit Hilfe eines Gebläses drückt man Luft durch eine Waschflasche mit Benzin. Die Waschflasche verbindet man mit einem Gasableitungsrohr, das in einen starkwandigen Standzylinder führt. Diesen Zylinder füllt man mit dem Benzindampf-Luft-Gemisch. Dann entfernt man das Gasableitungsrohr, wickelt ein Tuch um den Zylinder und nähert seiner Öffnung eine Flamme. Vorsicht! Man bedenke dabei, daß bei der Explosion auch der Boden und der obere starke Glasrand des Zylinders abgerissen werden können. Am besten füllt man noch mehrere Standzylinder unter Berücksichtigung unterschiedlich gewählter Füllzeiten, da der Explosionsbereich nur gering ist.
Ergebnis: Das Gasgemisch explodiert. Die Wände des Gefäßes beschlagen mit Wassertröpfchen.
Erläuterung: Benzin-Luft-Gemische, die 2,5 bis 4,8% Benzindampf enthalten, sind explosiv (begrenzter Explosionsbereich).
Bemerkung: Der Versuch läßt sich auch derart durchführen, daß einige Benzintropfen in einem mit Luft gefüllten dickwandigen Standzylinder, der mit einer Deckplatte verschlossen ist, geschüttelt werden. Das Benzin verdampft, es bildet sich ein Benzin-Luft-Gemisch.

46 Dichte von Benzindämpfen

Eisenblech 40 cm × 8 cm, Stativmaterial, Brenner oder Kerze
Benzin, Watte

Durchführung: Man biegt das Eisenblech in der Längsachse zu einer V-förmigen Rinne und befestigt diese in einer Schräglage von etwa 45° an einem Stativ. Die Blechrinne muß so hoch liegen, daß unter dem tiefer gelegenen Ende ein Brenner mit kleingestellter Flamme oder eine brennende Kerze Platz hat. Dann tränkt man einen kleinen Wattebausch mit etwas Leichtbenzin (darf nicht tropfen) und legt die Watte auf das obere Ende der Rinne (Abb. 22). Achtung! Während des Versuches ist jeder Luftzug zu vermeiden.
Ergebnis: Nach einiger Zeit entzünden sich Benzindämpfe an der am anderen Ende der Rinne untergestellten Flamme. Die Flamme der brennenden Dämpfe läuft rasch nach oben zum Wattebausch.

Abb. 22
Dichte von Benzindämpfen



Erläuterung: Benzindämpfe haben eine größere Dichte als Luft und sinken in die Rinne, wenn sie nicht durch bewegte Luft (z. B. Luftzug durch offene Fenster oder Türen oder kräftiges Atmen des Experimentierenden) weggeblasen werden, nach unten, wo sie entzündet werden.

Nachweis von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen 47

Spatellöffel, Tropfpipette, Reagenzglas
Vergaserkraftstoff, Kaliumchlorat, Salzsäure konzentriert

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Kaliumchlorat und 5 ml Vergaserkraftstoff. Dann fügt man ohne Schütteln 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu.
Ergebnis: Der Kraftstoff wird stark getrübt.
Erläuterung: Kaliumchlorat oxydiert Salzsäure zu Chlor:

$$KClO_3 + 6\,HCl \rightarrow 3\,Cl_2\uparrow + KCl + 3\,H_2O.$$

Das aufsteigende Chlor reagiert mit dem Bleitetraäthyl, das dem Benzin als Antiklopfmittel zugesetzt wurde, unter Bildung von Bleichlorid, das die milchige Trübung des Kraftstoffes verursacht.

Flammtemperaturbestimmung von Petroleum und Paraffinöl 48

Flache Eisenschale mit Sand gefüllt, Stativmaterial, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Lötrohr ohne Mundstück mit Schlauch, Brenner, Porzellantiegel, Thermometer, Verteilerstück
Petroleum, Paraffinöl

Durchführung: Man füllt einen nicht zu kleinen Porzellantiegel zu etwa vier Fünfteln seiner Höhe mit Petroleum oder Paraffinöl und stellt ihn in ein Sandbad (Vorsicht! Nichts von der Flüssigkeit in den Sand gießen!). Dann befestigt man ein Thermometer so an einem Stativ, daß es in die Flüssigkeit ragt. Die Thermometerkugel darf keinesfalls den Porzellantiegel berühren. Nun wird das Sandbad vorsichtig mit kleiner Flamme erwärmt. Der mit dem Lötrohr verbundene Schlauch wurde zuvor mittels eines Verteilerstücks an die Gasleitung angeschlossen und das ausströmende Gas angezündet. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit zu steigen beginnt, streicht man

in Abständen von ungefähr fünf Sekunden mit der kleinen Flamme des Lötrohres rasch über die Flüssigkeit. Bildet sich hierbei auf dem Kohlenwasserstoffgemisch eine Flamme, die nach Entfernung des Lötrohres wieder erlischt, so ist die Flammtemperatur der Flüssigkeit erreicht. Man liest die Temperatur ab und unterbricht das Erhitzen.

Erläuterung: Die Flammtemperatur ist die niedrigste Temperatur, bei der sich die Entwicklung von brennbaren Dämpfen durch deren Entzündung an einer Flamme nachweisen läßt. Die Kenntnis der Flammtemperatur ist für die Beurteilung von technischen Kohlenwasserstoffgemischen (z. B. Leuchtpetroleum, Schmierölen) von großer Bedeutung. Die Flammtemperatur liegt tiefer als die Brenntemperatur. Das ist die niedrigste Temperatur, bei welcher die Substanz nach der durch Nähern der Zündflamme eingeleiteten Entflammung weiterbrennt, auch wenn die Zündflamme weggenommen wird.

49 Verhalten von Schmierölen gegen Wasser und Benzin

Spritzflasche mit Wasser, 2 Reagenzgläser, 2 Stopfen
Nähmaschinenöl oder ein anderes dünnflüssiges Schmieröl (Spindelöl), Benzin

Durchführung: Man gibt in 2 Reagenzgläser je 5 ml Schmieröl. Dann fügt man dem ersten Glas 5 ml Benzin, dem zweiten die gleiche Menge Wasser hinzu und schüttelt.

Ergebnis: Schmieröl löst sich in Benzin. Beim Schütteln von Schmieröl mit Wasser bildet sich eine trübe Flüssigkeit, aus der sich das Schmieröl nach kurzer Zeit als deutlich abgegrenzte Schicht auf dem Wasser abscheidet.

Erläuterung: Schmieröle sind wasserunlöslich; ihre Dichte beträgt 0,87 bis 0,94 $g \cdot cm^{-3}$. Schmieröle lösen sich leicht in Benzin.

50 Viskositätsänderungen bei Schmierölen

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Becherglas, zu zwei Dritteln mit Wasser gefüllt, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Zylinderöl oder ein anderes bei Raumtemperatur dickflüssiges Schmieröl

Durchführung: In einem Becherglas wird Wasser zum Sieden erhitzt. Dann werden in zwei Reagenzgläser gleiche Mengen Zylinderöl gegeben und ein Reagenzglas durch Einstellen in das siedende Wasser erwärmt. Nach einiger Zeit werden die Zähflüssigkeiten (Viskositäten) des heißen und kalten Zylinderöls durch wiederholtes Neigen und Aufrichten der Gläser verglichen.

Ergebnis: Heißes Zylinderöl ist dünnflüssiger als kaltes der gleichen Sorte. Beim Abkühlen wird das Zylinderöl wieder dickflüssig.

Bemerkung: Bei Schmierölen, die aus Kohlenwasserstoffgemischen bestehen, sinkt die Viskosität stark mit steigender Temperatur. Diese Eigenschaft muß beim Schmieren von heißen Maschinenteilen (Dampfzylinder, Verbrennungsmotoren) und von Teilen, die jahreszeitlich bedingten Temperaturschwankungen ausgesetzt sind, berücksichtigt werden. So hat z. B. ein Eisenbahnachsenöl (Winteröl) 4,5 bis 7,5 Englergrade bei 50 °C (≙ 25 bis 45 Englergraden bei 20 °C), während das Sommeröl 7 bis 10 Englergrade bei 50 °C (≙ 40 bis 60 Englergraden bei 20 °C) aufweist. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Schmierölen vertragen Silikonöle Temperaturschwankungen von — 50 bis + 180 °C ohne größere Viskositätsänderung.

a) Abdampfschale aus Porzellan, Thermometer, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Brenner
Kerzenparaffin
b) Schmelzpunktbestimmungsapparat, Schmelzpunktröhrchen (60 mm Länge und etwa 1 mm lichte Weite), Thermometer, durchbohrter Stopfen (an der Seite eingekerbt), Stativmaterial, Brenner, Messer
Kerzenparaffin, Propantriol (Glyzerin), Papier

Durchführung a (stark vereinfachte Methode, ergibt nur annähernd genaue Werte): Man erwärmt Kerzenparaffin in einer Porzellanschale vorsichtig nur wenig über der Schmelztemperatur. Dann taucht man ein Thermometer mit der Quecksilberkugel so lange in die Paraffinschmelze, bis es die Temperatur der Flüssigkeit angenommen hat. Man nimmt das Thermometer aus der Schale und dreht es langsam in waagerechter Lage, bis das anhaftende Paraffin erstarrt. Die beim Verfestigen angezeigte Temperatur wird abgelesen. Die Erstarrungstemperatur (= Schmelztemperatur) ist deutlich zu erkennen: Der Paraffintropfen, der an der Thermometerkugel haftet, folgt, sobald er fest ist, der Umdrehung des Thermometers.

Durchführung b (Bestimmung des genauen Wertes): Man befestigt den Schmelzpunktbestimmungsapparat (Abb. 23) in einer Stativklemme und gießt so viel Propantriol ein, wie aus der Abbildung ersichtlich ist. Dann führt man ein Thermometer ein und befestigt es mittels eines durchbohrten, seitlich eingekerbten Stopfens in der richtigen Höhe. Nun schabt man von einer Paraffinkerze möglichst feine Späne ab und füllt von diesen eine etwa 1 cm hohe Schicht in das Schmelzpunktröhrchen. Letzteres wird so am Thermometer befestigt, daß das Ende des Röhrchens mit der Schmelzprobe an der Quecksilberkugel des Thermometers anliegt. Zur Schmelztemperaturbestimmung erwärmt man das Knie des Apparates mit kleiner Flamme, so daß die Temperatur der Heizflüssigkeit nur langsam steigt. Dabei beobachtet man aufmerksam die Substanz im Schmelzpunktröhrchen. Wenn das Paraffin glasig wird (schmilzt), wird die Temperatur abgelesen.

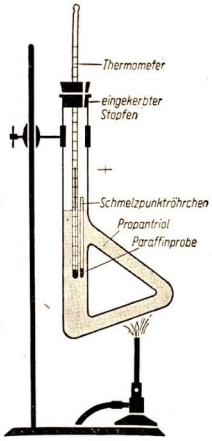


Abb. 23 Bestimmung der Schmelztemperatur von Kerzenparaffin

Ergebnis: Meist liegt die Schmelztemperatur zwischen 50 und 55 °C. Weichparaffin schmilzt bei 45 bis 50 °C, Hartparaffin bei 60 °C und höher.

Nachweis ungesättigter Kohlenwasserstoffe im Stadtgas 52

2 Standzylinder mit Deckenplatten, pneumatische Wanne, Stadtgasanschluß
Bromwasser, Baeyers Reagens

Durchführung: In einer pneumatischen Wanne füllt man zwei Standzylinder mit Stadtgas. Dann schüttelt man das Gas

a) im Zylinder 1 mit Bromwasser
b) im Zylinder 2 mit BAEYERS Reagens.

Ergebnis: Bromwasser wird entfärbt, die sodaalkalische Permanganatlösung(BAEYERS Reagens) verfärbt sich. Stadtgas enthält also ungesättigte Verbindungen (ungesättigte Kohlenwasserstoffe).

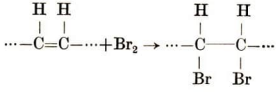
53 Nachweis von ungesättigten Verbindungen in technischen Kohlenwasserstoffgemischen

3 Reagenzgläser
Vergaserkraftstoff, Nähmaschinenöl oder ein anderes farbloses Schmieröl, Paraffinöl, Bromwasser

Durchführung: Man füllt in Reagenzgläser je 3 ml

a) Vergaserkraftstoff
b) Nähmaschinenöl oder anderes farbloses Schmieröl
c) Paraffinöl.

Dann werden die Proben mit je 3 ml Bromwasser versetzt und unter Daumenverschluß geschüttelt.
Ergebnis: Fast immer tritt rasch Entfärbung ein.
Erläuterung: Die meisten (vor allem die synthetisch hergestellten) technischen Kohlenwasserstoffgemische enthalten ungesättigte Verbindungen, die durch Addition von Brom das Bromwasser entfärben.



4. KAPITEL

Halogenalkane

Einwirkung von Chlor auf Methan 54

a) Chlorentwickler, Methanentwickler, Standzylinder, Gasableitungsrohr
b) Methanentwickler, Chlorentwickler, Reagenzglas, Korkstopfen, Pulverflasche aus farblosem Glas, pneumatische Wanne
Magnesiumpulver, gesättigte Natriumchloridlösung, Ammoniaklösung konzentriert (25 %ig)
c) Chlorentwickler, Methanentwickler, 2 Standzylinder (50 ml), 2 Deckplatten, kleine pneumatische Wanne
Gesättigte Natriumchloridlösung

Durchführung a (Verbrennung von Methan in Chlor): Man füllt einen Zylinder mit Chlor. Dann leitet man Methan aus einem Gasentwickler durch ein Gasableitungsrohr, das im unteren Teil leicht aufwärts gebogen ist, entzündet das Gas an der Austrittsöffnung (Knallgasprobe!) und führt das Rohr mit der Flamme in den Chlorzylinder.
Ergebnis: Die Flamme färbt sich gelb. Dichte Rußwolken quellen aus dem Zylinder hervor.
Bemerkung: Man kann auch das reine Methan durch Stadtgas ersetzen, das etwa 33 % Methan enthält. Es entstehen dann weniger dichte Rußwolken.
Durchführung b (Methan-Chlor-Knallgas): In stark zerstreutem Licht füllt man unter dem Abzug ein Reagenzglas über gesättigter Natriumchloridlösung zu einem Drittel mit Methan und zu den restlichen zwei Dritteln mit Chlor. Chlor kann nicht über Wasser aufgefangen werden, da es von Wasser leicht gelöst wird. 1 Raumteil Wasser löst bei 20 °C und Atmosphärendruck 2,3 Raumteile Chlor. 1 Raumteil gesättigte Natriumchloridlösung hingegen nur 0,36 Raumteile Chlor. Man verschließt das Reagenzglas noch unter der Salzlösung mit einem Korkstopfen, stellt es mit dem Stopfen nach unten auf den Tisch und stülpt eine starkwandige Pulverflasche darüber. Dann brennt man unmittelbar daneben Magnesium ab.
Ergebnis: Das Methan-Chlor-Gemisch explodiert. Ruß scheidet sich ab.
Weiterführung: Man dreht die Flasche um und gießt einige Tropfen konzentrierte Ammoniaklösung hinein.
Ergebnis: Es entsteht dichter weißer Rauch von Ammoniumchlorid.
Erläuterung zu a und b: Der Verlauf der Reaktion zwischen Methan und Chlor ist abhängig von der Temperatur und der Lichteinwirkung. In den Versuchen a und b bildet sich unter Rußabscheidung Chlorwasserstoff:

$$CH_4 + 2\,Cl_2 \rightarrow 4\,HCl + C.$$

Der Chlorwasserstoff kann mit Ammoniak nachgewiesen werden:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl.$$

Durchführung c: Ein aufrecht stehender kleiner Standzylinder von 50 ml Inhalt wird durch Luftverdrängung mit Chlor gefüllt, ein zweiter, gleich großer Zylinder mit Methan. Dann stellt man die mit Deckplatten abgedeckten Zylinder mit den Öffnungen aufeinander, entfernt die Platten und mischt die Gase in einer dunklen Ecke des Abzuges oder des Zimmers durch mehrmaliges Umschwenken. Nachdem man die Deckplatten wieder zwischen die Zylinder geschoben hat, stellt man diese mit der Öffnung nach unten in ein Gefäß mit gesättigter Natriumchloridlösung und entfernt die Deckplatten. Dann läßt man die Zylinder in zerstreutem Licht stehen.

! Vorsicht! Werden die Standzylinder mit direktem Sonnenlicht belichtet, so besteht Explosionsgefahr.

Ergebnis: Die Flüssigkeit steigt allmählich in den Zylindern. Die grüne Farbe des Chlors wird schwächer und verschwindet schließlich ganz. An den Zylinderwandungen setzen sich ölige Tröpfchen ab.

Erläuterung c: In zerstreutem Lichte verläuft die Reaktion zwischen Methan und Chlor anders als bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht oder bei heller Belichtung (Durchführung b). Es entstehen Halogensubstitutionsprodukte des Methans, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind: Monochlormethan CH_3Cl (gasförmig), Dichlormethan CH_2Cl_2 (flüssig), Trichlormethan $CHCl_3$ (flüssig) und Tetrachlormethan CCl_4 (flüssig).

Zum Beispiel:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl \text{ oder}$$

$$CH_4 + 4\,Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4\,HCl.$$

Die Flüssigkeit in den Standzylindern steigt, weil die Reaktionsprodukte, mit Ausnahme des Monochlormethans, flüssig sind und weniger Raum einnehmen als die gasförmigen Ausgangsstoffe. Der entstehende Chlorwasserstoff löst sich in der als Absperrflüssigkeit benutzten Natriumchloridlösung und verschwindet somit aus der Gasphase.

55 Darstellung von Monochlormethan (Methylchlorid)

Reagenzglas, durchbohrter Stopfen, Gasableitungsrohr, Stativmaterial, 2 Brenner
Methanol (Methylalkohol), Schwefelsäure konzentriert, Salzsäure konzentriert

Durchführung: Man mischt in einem Reagenzglas 1 ml Methanol mit 1 ml konzentrierter Salzsäure und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure. Dann verschließt man das Glas mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr führt, befestigt das Reagenzglas an einem Stativ, erhitzt das Gemisch und leitet die entstehenden Dämpfe in die Flamme des zweiten Brenners.

Ergebnis: Es entsteht ein Gas, das die Brennerflamme, besonders zu Beginn der Reaktion, grün säumt.

Erläuterung: Halogenalkane werden im allgemeinen dargestellt, indem man Halogenwasserstoff beziehungsweise konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren auf ein Alkanol einwirken läßt. Dabei wird die Hydroxylgruppe des Alkanols gegen das Halogen der Säure ausgetauscht:

$$\underset{\text{Methanol}}{CH_3{-}OH} + HCl \rightleftarrows \underset{\text{Monochlormethan}}{CH_3Cl} + H_2O.$$

Die Reaktion entspricht nur formal dem Neutralisationsvorgang aus Base und Säure. Während die Neutralisation eine Ionenreaktion ist, die mit unmeßbarer Geschwindigkeit vor sich geht, liegt hier eine Molekularreaktion mit meßbarer Geschwindigkeit (Zeitreaktion) vor. Die Bildung von Halogenalkanen aus Alkanol und Säure ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Gleichgewichtslage wird durch das Mengenverhältnis der einzelnen Reaktionspartner beeinflußt. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$\frac{[CH_3Cl] \cdot [H_2O]}{[CH_3{-}OH] \cdot [HCl]} = K.$$

Aus der Gleichung erkennt man, daß die Konzentration des Halogenalkans wächst, wenn die Konzentration an Alkanol und Säure größer wird. Die Reaktion kommt schließlich zu einem Gleichgewicht und verläuft bei Wasserüberschuß im umgekehrten Sinne, das heißt, das Halogenalkan wird in Alkanol und Säure gespalten. Entfernt man aber das Wasser aus dem Gleichgewicht, so läuft die Reaktion dauernd weiter im Sinne der Halogenalkan- und Wasserbildung, um das gestörte Gleichgewicht wiederherzustellen. Man kann auf diese Weise das Alkanol fast vollständig in Halogenalkan überführen. Deshalb geht man bei der präparativen Darstellung der Halogenalkane von nahezu wasserfreiem Alkanol und wasserfreiem Halogenwasserstoff aus. Außerdem setzt man wasserentziehende Stoffe hinzu, wie konzentrierte Schwefelsäure oder wasserfreies Zinkchlorid, damit das entstehende Wasser gebunden wird. Diese Zusätze beschleunigen außerdem die Reaktion katalytisch. Für die Darstellung der Bromide und Jodide genügt ein etwa 3- bis 4facher Überschuß an Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff.
Die Dämpfe der Halogenalkane verbrennen mit grün gesäumter Flamme zu Wasser, Chlorwasserstoff und Kohlendioxid:

$$2\,CH_3Cl + 3\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,HCl + 2\,CO_2.$$

Darstellung von Monochloräthan (Äthylchlorid) 56

Fraktionierkolben (50 ml), Stopfen, Glasrohr (zur Spitze ausgezogen), Schlauchverbindungen, Stativmaterial, 2 Brenner, Erlenmeyerkolben, Meßzylinder
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig vergällt (Brennspiritus), Natriumchlorid, Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: Man versetzt in einem Erlenmeyerkolben etwa 10 ml Brennspiritus mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure (Vorsicht!). Dieses Gemisch gibt man in einen Fraktionierkolben, der 5 g Natriumchlorid enthält. Der Kolben wird mit einem Stopfen verschlossen und an einem Stativ befestigt. An das seitliche Ansatzrohr des Kolbens schließt man mittels eines kurzen Gummischlauches ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr an. Nun erhitzt man vorsichtig den Kolben und leitet die entstehenden Dämpfe in die Flamme des zweiten Brenners.

Ergebnis: Es entsteht Monochloräthan, dessen Dämpfe die Flamme grün säumen.
Erläuterung: Die konzentrierte Schwefelsäure reagiert mit Natriumchlorid unter Bildung von Chlorwasserstoff, der sich mit Äthanol zu Monochloräthan und Wasser umsetzt:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4,$$

$$\underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5{-}OH} + HCl \rightleftarrows \underset{\text{Monochloräthan}}{C_2H_5Cl} + H_2O.$$

Die Bildung von Monochloräthan ist eine Gleichgewichtsreaktion (siehe Erläuterung zu Versuch 55). Die Dämpfe von Monochloräthan verbrennen mit grüngesäumter Flamme:

$$C_2H_5Cl + 3\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + HCl + 2\,CO_2.$$

57 Darstellung von Monobromäthan (Äthylbromid)

Rundkolben (500 ml), Stativmaterial, Babotrichter (oder Dreifuß und Asbestdrahtnetz), Meßzylinder, Waage, Glasstab, Mohrscher Kühler, Glasschale, Vorstoß, Becherglas (150 ml), Brenner, 2 durchbohrte Gummistopfen, Glasrohr, Scheidetrichter
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig vergällt (Brennspiritus), Kaliumbromid, Schwefelsäure konzentriert, Eis, Wasser

Durchführung: Man gibt in einen Rundkolben 25 g feinpulverisiertes Kaliumbromid und 20 ml Wasser. Dann setzt man 30 ml 95%iges Äthanol und zum Schluß 30 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu und rührt gut um. Der Rundkolben wird mit einem langen Mohrschen Kühler verbunden, der an seinem unteren Ende einen Vorstoß trägt (Abb. 24). Der Kühlervorstoß taucht nur wenige Millimeter in das Wasser ein, das sich im Becherglas befindet. Letzteres steht in einer mit Eis gefüllten Schale. Nach Fertigstellung der Apparatur stellt man das Kühlwasser an und erwärmt dann den Kolben in einem Babotrichter oder über einem Asbestdrahtnetz. Die Reaktion findet unter Aufschäumen des Kolbeninhalts statt.

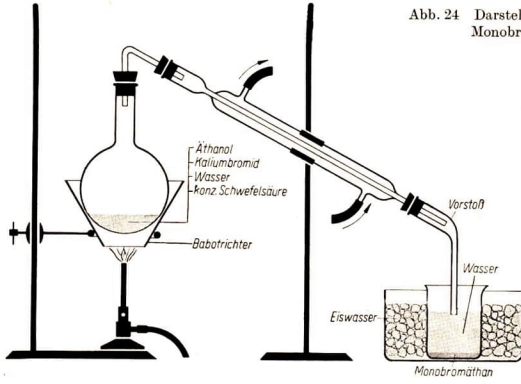


Abb. 24 Darstellung von Monobromäthan

Ergebnis: Monobromäthan destilliert über und sinkt in dem als Vorlage dienenden Becherglas in Form von farblosen, öligen Tropfen zu Boden. Dadurch steigt die Flüssigkeit im Becherglas. Man muß daher durch leichtes Verdrehen des Vorstoßes dafür

sorgen, daß er immer nur ganz wenig in das Wasser eintaucht, um ein plötzliches Einsaugen des Wassers in die Apparatur zu vermeiden.
Weiterführung: Zum Schluß wird das Monobromäthan im Scheidetrichter vom Wasser getrennt. Es kann dann mit Kalziumchlorid getrocknet und durch Destillation im Fraktionierkolben (100 ml) gereinigt werden. Monobromäthan ist eine farblose, wasserklare leichtflüchtige Flüssigkeit, die charakteristisch riecht.
Erläuterung:

$$KBr + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HBr$$

$$\underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5{-}OH} + HBr \rightleftarrows \underset{\text{Monobromäthan}}{C_2H_5Br} + H_2O.$$

Die Bildung von Monobromäthan erfolgt als Austausch einer Hydroxylgruppe gegen Halogen. Die Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion. Dadurch, daß das leichtsiedende Monobromäthan (Kp : 38,4 °C) als Dampf aus dem Reaktionsgemisch entweicht, wird das Gleichgewicht gestört. Die Reaktion verläuft dauernd im Sinne der Monobromäthanbildung, um das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen.

Nachweis von Brom in Monobromäthan (Äthylbromid) 58

Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Brenner
Monobromäthan (Äthylbromid), Äthanol (Äthylalkohol) 70%ig, Silbernitrat, Ammoniaklösung 10%ig, Ammoniaklösung 25%ig

Durchführung: Man löst Silbernitrat in der etwa zehnfachen Masse 70%igen Äthanols auf. Dann gibt man eine Probe Monobromäthan, die mit der gleichen Menge Äthanol verdünnt wurde, zu der alkoholischen Silbernitratlösung und schüttelt, wobei das Gemisch leicht erwärmt wird.
Ergebnis: Es fällt ein blaßgelber Niederschlag aus. Die Reaktion wird durch Erwärmen beschleunigt.
Weiterführung: Der Niederschlag wird durch Dekantieren abgetrennt. Dann untersucht man seine Löslichkeit in 10%iger und in 25%iger Ammoniaklösung.
Ergebnis: Der Niederschlag löst sich nur in 25%iger Ammoniaklösung.
Erläuterung: Durch wäßrig-alkoholische Silbernitratlösung werden Halogenalkane zersetzt. Es bilden sich Silberhalogenide und Äthanol. Die gelbe Farbe des entstandenen Niederschlages deutet bereits auf Silberbromid hin. Der Umstand, daß der Niederschlag nur in 25%iger Ammoniaklösung löslich ist, bekräftigt die Annahme, daß der Niederschlag Silberbromid ist. Damit ist Brom in der untersuchten Substanz nachgewiesen.

$$C_2H_5Br + AgNO_3 + H_2O \rightarrow AgBr\downarrow + C_2H_5{-}OH + HNO_3.$$

Die Bildung von Silberhalogeniden wird auch zum quantitativen Nachweis von Halogenalkanen verwendet.
Bemerkung: Das Silbernitrat wird deshalb in Äthanol gelöst, weil dieses sowohl Silbernitrat als auch Bromäthan löst. Aus der Tatsache, daß die Bildung von Silberbromid bei obigem Versuch nur langsam einsetzt, folgt, daß Bromäthan (wie alle Halogenalkane) in der Lösung nicht in Ionen dissoziiert ist.

59 Darstellung von 1,2-Dibromäthan (Äthylenbromid)

Rundkolben (750 oder 1000 ml), Meßzylinder (100 ml), Spatellöffel, 3 Waschflaschen, 1 doppelt durchbohrter und 2 einfach durchbohrte Stopfen, Stativmaterial, Tropftrichter, großes Becherglas, Absorptionsgefäß (oder Muenkesche Waschflasche), Asbestdrahtnetz (oder Babotrichter), Glasröhren, Schlauchverbindungen, Brenner
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Brennspiritus), Schwefelsäure konzentriert, Brom, Natronlauge 20%ig, Natronlauge 10%ig, Wasser, Sand

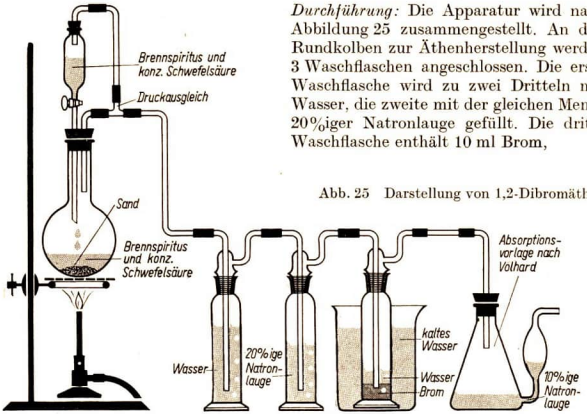


Abb. 25 Darstellung von 1,2-Dibromäthan

Durchführung: Die Apparatur wird nach Abbildung 25 zusammengestellt. An den Rundkolben zur Äthenherstellung werden 3 Waschflaschen angeschlossen. Die erste Waschflasche wird zu zwei Dritteln mit Wasser, die zweite mit der gleichen Menge 20%iger Natronlauge gefüllt. Die dritte Waschflasche enthält 10 ml Brom, das etwa 5 cm hoch mit Wasser überschichtet ist. Diese Waschflasche wird zur Kühlung in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt. An die letzte Waschflasche schließt man ein Absorptionsgefäß (am besten eine Vorlage nach FRESENIUS oder VOLHARD) an, das etwas 10%ige Natronlauge enthält; hier werden die übergehenden Bromdämpfe gebunden. Die Füllung des Rundkolbens und die Äthenentwicklung geschieht wie bei Versuch 24. Während der Gasentwicklung läßt man aus dem Tropftrichter langsam ein Gemisch von 30 ml Brennspiritus und 30 ml konzentrierter Schwefelsäure zutropfen. Man reguliert das Erhitzen so, daß ein gleichmäßiger, lebhafter Äthenstrom durch das Brom geht. Vorsicht! Bei zu starkem Erhitzen entsteht viel Schwefeldioxid.

Ergebnis: Nach etwa 30 min hat sich alles Brom umgesetzt. In der dritten Waschflasche ist die braune Färbung verschwunden, es ist eine farblose, wasserunlösliche Flüssigkeit entstanden.

Erläuterung:

$$\underset{\text{Äthen}}{CH_2 = CH_2} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,2-Dibromäthan}}{BrH_2C - CH_2Br}.$$

Weiterführung: Das entstandene 1,2-Dibromäthan wird im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, erneut mit Wasser geschüttelt und wieder getrennt. Zur Reinigung kann mit Kalziumchlorid getrocknet und dann destilliert werden (Kp: 132 °C).

Darstellung von Trichlormethan (Chloroform) aus Trichloräthanalhydrat (Chloralhydrat) 60

Reagenzglas, Spatellöffel, Brenner
Trichloräthanalhydrat (Chloralhydrat), Natronlauge 10 %ig

Durchführung: Man versetzt in einem Reagenzglas eine Spatelspitze Trichloräthanalhydrat mit etwa der dreifachen Menge 10%iger Natronlauge und erwärmt gelinde.
Ergebnis: Es bildet sich Trichlormethan, kenntlich am Geruch.
Erläuterung:

$$Cl_3C-CH(OH)_2 + NaOH \rightarrow CHCl_3 + HCOONa + H_2O$$

Trichloräthanalhydrat — Trichlormethan

Löslichkeit des Trichlormethans (Chloroforms) 61

3 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser
Trichlormethan (Chloroform), Äthanol (Äthylalkohol), Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung: Man gibt in drei Reagenzgläser je 2 ml Trichlormethan und fügt gleiche Mengen folgender Flüssigkeiten hinzu:

a) Wasser
b) Äthanol
c) Äthoxyäthan

Ergebnis: Trichlormethan ist in Wasser nur wenig löslich. Es bildet sich eine spezifisch schwerere Schicht von Trichlormethan unter dem Wasser. In Äthanol und Äthoxyäthan ist Trichlormethan leicht löslich.
Erläuterung: Trichlormethan hat bei 15 °C eine Dichte von 1,498 g · ml^{-1}. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering, sie beträgt 1,0 g in 100 g Wasser von 15 °C.

Prüfung von Trichlormethan (Chloroform) auf Phosgen 62

Reagenzglas
Trichlormethan (Chloroform), 2 %ige wäßrige Silbernitratlösung

Durchführung: 2 ml Trichlormethan werden im Reagenzglas mit 4 ml 2%iger wäßriger Silbernitratlösung geschüttelt.
Ergebnis: Bei Anwesenheit von Phosgen bildet sich eine Trübung.
Erläuterung:

$$COCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2\uparrow + 2\,HCl,$$

Phosgen

$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3.$$

Bemerkung: Bei Einwirkung von Licht reagiert Trichlormethan mit dem Sauerstoff aus der Luft unter Bildung des (sehr giftigen) Phosgens:

$$2\,CHCl_3 + O_2 \rightarrow 2\,COCl_2 + 2\,HCl.$$

„Chloroform pro narcosi" wird deshalb in dunklen, völlig gefüllten Flaschen verkauft. Außerdem wird etwas Äthanol zugesetzt, da diese Verbindung die Oxydation des Trichlormethans verzögert.

63 Flüchtigkeit des Trichlormethans (Chloroforms)

Filtrierpapier, Tropfpipette
Trichlormethan (Chloroform)

Durchführung: Man gibt wenige Tropfen Trichlormethan auf Filtrierpapier und beobachtet die Verdunstung.

Ergebnis: Trichlormethan verdunstet sehr schnell.

Erläuterung: Die Siedetemperatur des Trichlormethans liegt bei 61 °C.

64 Chlornachweis in Trichlormethan (Chloroform)

a) Reagenzglas
Trichlormethan (Chloroform), Silbernitratlösung 5 %ig, Natriumkarbonatlösung 10 %ig, destilliertes Wasser
b) Tiegelzange, Brenner
Trichlormethan (Chloroform), Kupferdraht
c) Reagenzglas, Becherglas, Lackmuspapier
Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig, Kaliumhydroxid, alkoholische Kalilauge, Trichlormethan (Chloroform), Silbernitratlösung 5 %ig, Salpetersäure 10 %ig

Durchführung a: In einem Reagenzglas werden einige Tropfen Trichlormethan mit etwa 10 ml verdünnter Natriumkarbonatlösung gründlich geschüttelt, um etwa vorhandene Spuren von Salzsäure zu entfernen. Man beseitigt die Karbonatlösung durch Dekantieren und wäscht das Trichlormethan noch zwei- bis dreimal mit destilliertem Wasser in der gleichen Weise aus. Dann versetzt man das gereinigte Trichlormethan mit wäßriger Silbernitratlösung.

Ergebnis: Es bildet sich kein Niederschlag.

Erläuterung: Trichlormethan ist nicht dissoziiert, enthält also keine freien Chloridionen.

Durchführung b (Beilsteinprobe): Ein Kupferdraht wird geglüht. Dann taucht man den oxydierten Draht in Trichlormethan und hält ihn wieder in die Flamme.

Ergebnis: Die Flamme wird grünblau gefärbt.

Erläuterung: Ein Draht, dessen Oberfläche aus reinem Kupfer(II)-oxid besteht, färbt die Flamme nicht, da Kupfer(II)-oxid nicht flüchtig ist. Trichlormethan wird in der Flamme zersetzt. Dabei bildet sich Chlorwasserstoffgas, das mit Kupfer(II)-oxid

unter Bildung von Kupfer(II)-chlorid reagiert. Dieses ist bei hoher Flammentemperatur flüchtig und färbt die Flamme grünblau.

Vorarbeiten zu Durchführung c (Herstellung einer konzentrierten alkoholischen Kalilauge): Kaliumhydroxid wird mit Äthanol übergossen. Man läßt die Lösung mehrere Stunden stehen, bevor sie verwendet wird.

Durchführung c: In einem Reagenzglas gibt man zu 3 bis 4 ml konzentrierter alkoholischer Kalilauge 1 bis 2 ml Trichlormethan.

Ergebnis: Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und siedet schließlich. Gleichzeitig setzt sich ein weißer Niederschlag ab.

Weiterführung: Nun verdünnt man die Probe mit Wasser, bis sich der Niederschlag wieder löst, versetzt die Lösung mit verdünnter Salpetersäure bis zur sauren Reaktion (Prüfung mit blauem Lackmuspapier) und dann mit Silbernitratlösung.

Ergebnis: Es bildet sich ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberchlorid.

Erläuterung: In der alkoholischen Kalilauge wird das Trichlormethan hydrolysiert. Dabei entstehen Kaliumchlorid und Triäthoxymethan (Orthoameisensäuretriäthylester):

$$\underset{\text{Trichlormethan}}{CHCl_3} + 3\,C_2H_5{-}OK \rightleftarrows \underset{\text{Triäthoxymethan}}{HC(OC_2H_5)_3} + 3\,KCl.$$

Im Kaliumchlorid lassen sich nach dem Auflösen in Wasser die Chloridionen durch Fällen mit Silbernitrat als sehr schwer lösliches Silberchlorid nachweisen. Damit ist der Nachweis für das Chlor in Trichlormethan erbracht. Triäthoxymethan setzt sich durch Alkalimetallhydroxide in Gegenwart von Wasser zu Kaliummethanat und Äthanol um:

$$HC(OC_2H_5)_3 + KOH + H_2O \rightarrow HCOOK + 3\,C_2H_5OH.$$

Reagenzglas, Tropfpipette, Brenner, Meßzylinder (10 ml), Reagenzglashalter Trichlormethan (Chloroform), Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (Primasprit), Quecksilber(II)-chloridlösung 5 %ig, Salzsäure 10 %ig, Kalilauge 20 %ig, Lackmuspapier

Durchführung: In ein Reagenzglas gibt man 10 Tropfen Trichlormethan und versetzt sie mit 5 ml 20%iger Kalilauge und so viel Äthanol, bis das Trichlormethan gerade gelöst ist. Dann erwärmt man.
Ergebnis: Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich Kaliumchlorid ab.

Erläuterung:
$$CHCl_3 + 4\,KOH \rightarrow HCOOK + 3\,KCl + 2\,H_2O$$

Weiterführung (Nachweis des entstandenen Methanats): Man neutralisiert die entstandene Lösung durch Zugabe von 10%iger Salzsäure (Prüfung mit Lackmuspapier). Dann versetzt man mit Quecksilber(II)-chloridlösung und erhitzt unter Schütteln.

Ergebnis: Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkel.

Erläuterung: Kaliummethanat reduziert Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber(I)-chlorid (1) und dann zu metallischem Quecksilber (2), das die dunkle Färbung bewirkt.

$$\underset{\text{Quecksilber(II)-chlorid}}{2\,HgCl_2} + HCOOK \rightarrow \underset{\text{Quecksilber(I)-chlorid}}{2\,HgCl} + CO_2\uparrow + KCl + HCl, \qquad (1)$$

$$HCl + HCOOK \rightarrow HCOOH + KCl$$

$$2\,HgCl + HCOOH \rightarrow 2\,Hg + CO_2\uparrow + 2\,HCl. \qquad (2)$$

Wie aus den Reaktionsgleichungen hervorgeht, darf nur wenig Quecksilber(II)-chlorid zugesetzt werden, damit nach Bildung von Quecksilber(I)-chlorid (1) noch Methanat zur weitergehenden Reduktion (2) vorhanden ist.

66 Feuerlöschen mit Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)

Eisenschale, 2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), Benzin, Wasser

Durchführung: In eine Eisenschale wird etwas Benzin gegeben und angezündet. Dann gießt man auf das brennende Benzin zuerst aus einem Reagenzglas Wasser und anschließend Tetrachlormethan.

Ergebnis: Beim Zugießen des Wassers ist kein Löscheffekt zu beobachten. Das Benzin schwimmt als wasserunlösliche und spezifisch leichtere Substanz auf dem Wasser und brennt weiter. Wenn das Wasser heftig zugegossen wird, dann verspritzt sogar das brennende Benzin, weshalb Vorsicht bei der Durchführung dieses Versuchs geboten ist. Nach dem Zugießen des Tetrachlormethans verlöscht die Flamme, wobei im ersten Augenblick Rußbildung zu beobachten ist.

Vorsicht! Es darf nur wenig Benzin genommen werden. Da sich beim Feuerlöschen mit Tetrachlormethan das (sehr giftige) Phosgen bildet, ist der Versuch bei geöffneten Fenstern oder unter dem Abzug oder im Freien durchzuführen.

67 Phosgenbildung aus Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)

Standzylinder, Glasrohr zur Spitze ausgezogen, Schlauchverbindungen
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), blaues Lackmuspapier

Durchführung: Man gießt etwa 3 ml Tetrachlormethan in einen Standzylinder und läßt es verdunsten. Dann schließt man ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr an die Gasleitung an und entzündet das ausströmende Gas, das nur mit kleiner Flamme brennen soll. Nun hält man das kleine Flämmchen in den Standzylinder.

Ergebnis: Nach wenigen Sekunden ist der Geruch von Phosgen zu erkennen. Vorsicht! Phosgen ist sehr giftig!

Erläuterung: Tetrachlormethan reagiert mit dem Sauerstoff der Luft bei Flammentemperatur unter Bildung von Phosgen. Dabei entsteht mit anwesendem Wasserstoff oder Wasserstoffverbindungen auch Chlorwasserstoff. Hält man blaues feuchtes Lackmuspapier in den Standzylinder, so wird der Chlorwasserstoff beziehungsweise die Salzsäure durch Rotfärbung angezeigt.

Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff) als Lösungsmittel für Fette 68

Reagenzgläser mit Stopfen
Fette, Speiseöle, Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)

Durchführung: Man schüttelt in Reagenzgläsern a) Fette und b) Speiseöle mit einigen Millilitern Tetrachlormethan. Die Gläser müssen mit Stopfen verschlossen sein, da Tetrachlormethan-Dämpfe giftig sind!

Ergebnis: Fette und Öle werden von Tetrachlormethan leicht gelöst.

Darstellung von Trijodmethan (Jodoform) aus Propanon (Azeton) 69

Reagenzglas (200 mm × 30 mm), Glasstab, Thermometer, Meßzylinder (5 ml), Meßzylinder (100 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Propanon (Azeton), Jod-Kaliumjodidlösung (Lugolsche Lösung), Wasser, Natronlauge 10%ig

Durchführung: Man gibt in das Reagenzglas 1 ml Propanon und 10 ml Jod-Kaliumjodidlösung. Dann erwärmt man die Lösung auf 40 bis 50 °C und läßt aus dem Meßzylinder stark verdünnte Natronlauge (10 ml 10%ige Natronlauge auf 40 ml verdünnt) unter dauerndem Rühren zulaufen, bis die Braunfärbung verschwindet.

Ergebnis: Es bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag mit charakteristischem Geruch.

Erläuterung: Jod reagiert in alkalischer Lösung mit Propanon unter Bildung von Trijodmethan, kenntlich an seiner gelben Farbe und am Geruch. Der Trijodmethanbildung liegen folgende Einzelreaktionen zugrunde:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + 3\,J_2 + 3\,NaOH \rightarrow CJ_3{-}CO{-}CH_3 + 3\,NaJ + 3\,H_2O$$

Propanon — 1,1,1-Trijodpropanon

$$CJ_3{-}CO{-}CH_3 + NaOH \rightarrow CHJ_3 + CH_3{-}COONa$$

Trijodmethan — Natriumäthanat

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + 3\,J_2 + 4\,NaOH \rightarrow CHJ_3 + CH_3{-}COONa + 3\,NaJ + 3\,H_2O.$$

Trijodmethan-(Jodoform)-Probe nach Lieben 70

Tropfpipette, Reagenzglas, Brenner
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Natronlauge 5%ig, Jod-Kaliumjodidlösung

Durchführung: In ein Reagenzglas gibt man 1 ml 95%iges Äthanol und 2 ml 5%ige Natronlauge. Dann fügt man Jod-Kaliumjodidlösung zu und erwärmt leicht.

Ergebnis: Es scheiden sich gelbe Kristalle ab; außerdem tritt der charakteristische Geruch nach Trijodmethan auf.

Erläuterung: Jod bildet mit kalter Alkalilauge Hypojodit (1), das Äthanol zu Äthanal oxydiert (2). Dann wird der Wasserstoff der Methylgruppe im Äthanal durch Jod ersetzt (3); es entsteht Trijodäthanal (Trijodazetaldehyd, Jodal), das durch Alkalilauge in Trijodmethan und Alkalimethanat gespalten wird (4). Der Jodoformprobe nach LIEBEN liegt demnach die Gesamtgleichung (5) zugrunde.

$$J_2 + 2\,NaOH \rightarrow \underset{\text{Natrium-hypojodit}}{NaOJ} + NaJ + H_2O \qquad (1)$$

$$\underset{\text{Äthanol}}{CH_3{-}CH_2{-}OH} + NaOJ \rightarrow \underset{\text{Äthanal}}{CH_3{-}CHO} + NaJ + H_2O \qquad (2)$$

$$CH_3{-}CHO + 3\,J_2 + 3\,NaOH \rightarrow \underset{\text{Trijodäthanal}}{CJ_3{-}CHO} + 3\,NaJ + 3\,H_2O \qquad (3)$$

$$CJ_3{-}CHO + NaOH \rightarrow \underset{\text{Trijod-methan}}{CHJ_3} + \underset{\text{Natrium-methanat}}{HCOONa} \qquad (4)$$

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + 4\,J_2 + 6\,NaOH \rightarrow CHJ_3 + HCOONa + 5\,NaJ + 5\,H_2O. \qquad (5)$$

Bemerkung: Der Versuch dient häufig zum Nachweis von Äthanol neben Methanol. Die LIEBENsche Reaktion ist jedoch kein eindeutiger Äthanolnachweis, da Propanon, Äthanal und andere Verbindungen ebenfalls Trijodmethan bilden.

71 Darstellung von Trijodmethan (Jodoform) durch Elektrolyse

Weithals-Erlenmeyerkolben (300 ml), dreifach durchbohrter Stopfen (an der Seite eingekerbt), Thermometer, 2 Kohlenelektroden, Stativmaterial, großes Becherglas, Meßzylinder, Waage, Spatellöffel, Stromzuleitungen, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Stromversorgungsgerät
Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (Primasprit), Kaliumjodid, Natriumkarbonat, Wasser

Durchführung: Man gibt in den Erlenmeyerkolben 10 g Natriumkarbonat, 12,5 g Kaliumjodid, 100 ml Wasser und 25 ml 95%iges Äthanol. Durch den dreifach durchbohrten Stopfen werden zwei Kohlenelektroden und ein Thermometer so weit geführt, daß sie in die Flüssigkeit eintauchen (Abb. 26). Dann wird das Reaktionsgemisch auf 70 °C erwärmt, die Elektroden mit dem Stromversorgungsgerät verbunden und eine

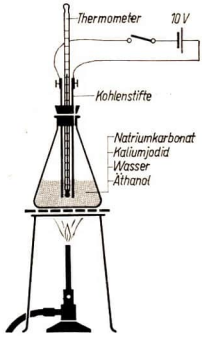


Abb. 26 Darstellung von Trijodmethan durch Elektrolyse

Gleichspannung von 10 V angelegt. Durch die zugeführte elektrische Energie würde die Temperatur der Flüssigkeit steigen. Deshalb entfernt man zu Beginn der Elektrolyse den Brenner und stellt den Erlenmeyerkolben in ein großes Becherglas, das etwas kaltes Wasser enthält. Durch Zugabe von weiterem kalten Wasser in das Becherglas wird die Temperatur im Erlenmeyerkolben konstant gehalten.

Ergebnis: Kurze Zeit nach Anlegen der Gleichspannung beginnt die Bildung eines gelben, kristallinen Niederschlages.

Erläuterung: Durch den Gleichstrom wird Kaliumjodid zerlegt: An der Anode scheidet sich Jod ab, an der Katode bildet sich Kalilauge. Diese beiden Stoffe reagieren unter Bildung von Kaliumhypojodit, welches Äthanol zu Äthanal oxydiert. Im Äthanal werden nun drei Wasserstoffatome durch Jod substituiert, und das entstandene Trijodäthanal wird durch Kalilauge zerlegt (hydrolysiert).

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + 4\,J_2 + 6\,KOH \rightarrow \underset{\text{Trijodmethan}}{CHJ_3} + HCOOK + 5\,KJ + 5\,H_2O.$$

(Einzelreaktionen siehe Erläuterung zu Versuch 70.)

5. KAPITEL

Kettenförmige Hydroxylverbindungen

Methanol (Methylalkohol)

72 Neutrale Reaktion des Methanols (Methylalkohols)

Reagenzglas, Spritzflasche mit Wasser
Methanol (Methylalkohol), Lackmuspapier

Durchführung: In einem Reagenzglas mischt man gleiche Mengen Methanol und Wasser und prüft die Reaktion der Lösung auf Lackmuspapier.
Ergebnis: Die Farbe des Lackmuspapiers verändert sich nicht. Die Flüssigkeit reagiert neutral.
Erläuterung: Das Methanolmolekül ist in wäßriger Lösung nicht dissoziiert, das heißt, die Bindung zwischen der Hydroxylgruppe und dem Alkyl ist nicht ionogen, so daß mit Lackmus keine freien Hydroxid-Ionen nachweisbar sind. Man kann die aliphatischen Monohydroxylverbindungen (einwertige Alkohole) strukturmäßig entweder als Derivate der Kohlenwasserstoffe definieren, in denen ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist, oder als Alkylderivate des Wassers, mit dem sie zahlreiche Eigenschaften gemeinsam haben:

$$H{-}OH \qquad C_nH_{2n+1}{-}OH.$$

(Vergleiche Erläuterung zu Versuch 76).

73 Die Verbrennungsprodukte des Methanols (Methylalkohols)

Trockenes Becherglas, Abdampfschale aus Porzellan
Methanol (Methylalkohol), Kalkwasser

Durchführung: Man brennt Methanol (Methylalkohol) in einer Abdampfschale aus Porzellan ab und hält ein umgestülptes, kaltes, trockenes Becherglas mit der Öffnung über die Flamme.
Ergebnis: An der Glaswand bildet sich ein Beschlag von Wassertröpfchen.
Weiterführung: Man wendet das Glas um, fügt sofort eine geringe Menge klares Kalkwasser hinzu und schüttelt.
Ergebnis: Die Niederschlagströpfchen lösen das Verbrennungsprodukt Kohlendioxid. Es entsteht Kohlensäure, wodurch Kalkwasser durch Bildung von Kalziumkarbonat getrübt wird.
Erläuterung:

$$2\,CH_3{-}OH + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 4\,H_2O.$$

Bemerkung: Man kann das bei der Verbrennung des Methanols auftretende Kohlendioxid auch nachweisen, indem man ein Becherglas mit etwas Kalkwasser oder

Barytwasser ausschwenkt und dieses Glas dann mit der Öffnung nach unten über die Methanolflamme hält. Es bildet sich eine starke Trübung durch Bildung von Kalzium- beziehungsweise Bariumkarbonat.

Methanol (Methylalkohol) als Lösungsmittel 74

3 Reagenzgläser
Methanol (Methylalkohol), Harz (Kolophonium), Fett oder fettes Öl

Durchführung a: In einem Reagenzglas übergießt man ein höchstens erbsengroßes Stück Harz (Kolophonium) mit 5 ml Methanol und erwärmt leicht.
Ergebnis: Harze lösen sich in Methanol (Herstellung von Lacken); die Löslichkeit steigt mit der Temperatur.
Durchführung b: Man führt den gleichen Versuch mit Fetten oder fetten Ölen durch.
Ergebnis: Fette und Öle lösen sich in Methanol; auch hier steigt die Löslichkeit mit der Temperatur.
Bemerkung: Daß Lösung eingetreten ist, kann man zeigen, indem man die klare Flüssigkeit in ein trockenes Reagenzglas abgießt und tropfenweise Wasser hinzusetzt. Mit Verringerung der Methanolkonzentration nimmt auch die Löslichkeit für Fette, Öle und Harze ab. Die gelösten Stoffe fallen wieder aus.

Nachweis von Methanol (Methylalkohol) neben Äthanol (Äthylalkohol) 75

2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, 2 Tropfpipetten, 3 Meßzylinder (5 ml)
Methanol (Methylalkohol), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Kaliumpermanganatlösung 1%ig, Schwefelsäure konzentriert, Äthandisäure-(Oxalsäure-)lösung gesättigt, fuchsinschweflige Säure (Schiffs Reagens)

Durchführung: In zwei Reagenzgläser gibt man

a) 6 Tropfen Äthanol
b) 3 Tropfen Äthanol und 3 Tropfen Methanol.

Jede dieser Proben wird folgendermaßen weiterbehandelt:
Man versetzt mit 5 ml 1%iger Kaliumpermanganatlösung und 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Nachdem man etwa 2 min geschüttelt hat, fügt man 1 ml gesättigte Äthandisäurelösung, 1 ml konzentrierte Schwefelsäure und zum Schluß 10 ml fuchsinschweflige Säure hinzu und mischt durch Schütteln.
Ergebnis: Nach einiger Zeit (kann bis 15 min dauern) tritt bei der methanolhaltigen Probe eine Violettfärbung auf. Die Probe mit reinem Äthanol bleibt farblos.
Erläuterung: Alkanole werden durch Kaliumpermanganat zu Alkanalen oxydiert:

$$\underset{\text{Alkanol}}{R{-}CH_2{-}OH} + O \rightarrow \underset{\text{Alkanal}}{R{-}CHO} + H_2O.$$

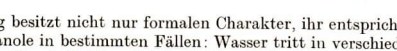
Alkanale geben mit fuchsinschwefliger Säure eine Violettfärbung. Bei Methanal (entstanden aus Methanol) ist diese Färbung auch in stark mineralsaurer Lösung

beständig. Die von Äthanal (und höheren Alkanalen) herrührenden Färbungen werden durch starke Säuren zerstört.
Bemerkung: Mit Hilfe dieser Proben kann Methanol noch in einer Verdünnung von 0,1 % in Trinkbranntwein nachgewiesen werden.

76 Darstellung einer mit Methanol (Methylalkohol) kristallisierten Verbindung

Reibschale mit Pistill, Reagenzglas, Stopfen, Becherglas mit Wasser, Thermometer, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Reagenzglasgestell
Kalziumchlorid wasserfrei, Methanol (Methylalkohol)

Durchführung: Man versetzt etwa 1 g feingepulvertes, wasserfreies Kalziumchlorid mit ungefähr 2 ml Methanol und erwärmt das Gemisch unter ständigem Schütteln 20 min auf 50 °C. Zu diesem Zwecke hält man das Reagenzglas in ein Wasserbad (Becherglas mit heißem Wasser). Wenn sich alles Kalziumchlorid gelöst hat, kühlt man die Flüssigkeit ab, verschließt das Glas und läßt es einige Tage im Reagenzglasgestell ruhig stehen.
Ergebnis: Es kristallisiert eine Verbindung von der Zusammensetzung $CaCl_2 \cdot 4\,CH_3 \cdot OH$ aus.
Erläuterung: Alkanole können als monoalkyliertes Wasser aufgefaßt werden:



Diese Ableitung besitzt nicht nur formalen Charakter, ihr entspricht auch das Verhalten der Alkanole in bestimmten Fällen: Wasser tritt in verschiedenen Salzen als Kristallwasser auf (z. B. $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$). In ähnlicher Weise können niedrigmolekulare Alkanole (Methanol, Äthanol) mit Salzen kristallisieren. So bildet zum Beispiel Methanol mit Kalziumchlorid eine Verbindung der Formel $CaCl_2 \cdot 4CH_3 \cdot OH$.
Bemerkung: Auf Grund dieses Verhaltens ist es nicht möglich, niedrigmolekulare Alkanole mit Kalziumchlorid zu trocknen.

Äthanol (Äthylalkohol)

77 Mischbarkeit von Äthanol (Äthylalkohol) und Petroleum

Reagenzgläser
Wasserfreies Äthanol (absoluter Äthylalkohol), Brennspiritus, Petroleum

Durchführung: In je einem Reagenzglas mischt man

a) beliebige Volumina Äthanol und Wasser,
b) gleiche Volumina wasserfreies Äthanol und Petroleum,
c) beliebige Mengen Wasser und Petroleum,
d) gleiche Mengen Brennspiritus und Petroleum.

Ergebnis:

a) Es bildet sich eine klare, einheitliche Lösung.
b) Es entsteht eine klare, einheitliche Lösung.
c) Es entstehen milchige Emulsionen.
d) Es entsteht eine milchige Trübung.

Erläuterung:

a) Äthanol und Wasser sind in allen Verhältnissen mischbar und ineinander löslich.
b) Petroleum und wasserfreies Äthanol sind ineinander löslich.
c) Petroleum und Wasser lösen sich nicht ineinander. Beim Schütteln entsteht zunächst eine Emulsion, die sich allmählich in zwei Schichten trennt.
d) Brennspiritus enthält 5 bis 6% Wasser, das mit Petroleum nicht mischbar ist.

Bemerkung: Mit den beobachteten Löslichkeitsverhältnissen kann man wasserhaltiges von wasserfreiem Äthanol unterscheiden. Eine Emulsionsbildung von Petroleum unterbleibt, wenn der Wassergehalt des Äthanols weniger als 1% beträgt. Von der Empfindlichkeit der Prüfung kann man sich überzeugen, wenn man zu der Mischung von Durchführung b tropfenweise Wasser gibt und umschüttelt. Es entsteht eine deutlich erkennbare Trübung.

Gewinnung von wasserfreiem Äthanol (absolutem Äthylalkohol) 78

Rundkolben (1000 ml), mehrere Trockenröhren mit Kalziumchlorid, Rückflußkühler, Mohrscher- oder Schlangenkühler, Saugflasche, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindung, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Wasserbad, Stativ, 2 durchbohrte Stopfen, doppelt durchbohrter Stopfen, Thermometer, Meßzylinder (100 ml)
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), gebrannter Kalk in Stücken

Der Versuch wird einen Tag vor der Demonstration angesetzt.

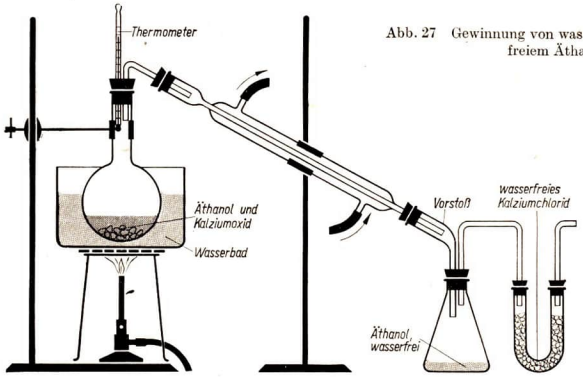


Abb. 27 Gewinnung von wasserfreiem Äthanol

Durchführung: Man gießt etwa 80 ml 95%iges Äthanol in einen Literkolben und füllt in den Kolben anschließend frisch gebrannten Kalk. Dann verschließt man den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen, der ein mit Kalziumchlorid gefülltes Trokkenrohr trägt. Man läßt den Branntkalk etwa einen Tag auf den Primasprit einwirken. Am folgenden Tage befestigt man den Kolben an einem Stativ, entfernt die Trockenröhre, setzt auf den Kolben einen lotrecht stehenden Rückflußkühler, der am oberen Ende ein mit Kalziumchlorid gefülltes Trockenrohr trägt, und erhitzt den Kolben auf einem Asbestdrahtnetz etwa eine Stunde. Zuletzt entfernt man den Rückflußkühler und verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr trägt. Letzteres verbindet man mit einem schräg abwärts geneigten MOHRschen Kühler (oder mit einem Schlangenkühler in lotrechter Anordnung). Der Kühler mündet in einer trockenen Vorlage, die durch ein mit Kalziumchlorid gefülltes Trockenrohr mit der Außenluft in Verbindung steht (Abb. 27). Nun destilliert man das entwässerte Äthanol auf dem Wasserbad bei etwa 78 bis 80 °C ab.

Ergebnis: Das Äthanol ist nach der Destillation weitgehend entwässert. Man unterbreche die Destillation beizeiten oder sorge durch Wechsel der Vorlage dafür, daß das zuerst überdestillierende, ziemlich reine Äthanol gesondert aufgefangen wird.

Erläuterung: Reines (absolutes) Äthanol siedet bei 78,3 °C. Durch gewöhnliche Destillation kann man es nicht darstellen, da bei 78,15 °C ein Gemisch von 95,5% Äthanol und 4,5% Wasser übergeht. Durch Erhitzen mit gebranntem Kalk wird fast das gesamte Wasser chemisch gebunden:

$$CaO + HOH \rightarrow Ca(OH)_2,$$

und beinahe reines Äthanol (99.8%) destilliert über.

Die mit Kalziumchlorid gefüllten Endröhren sollen den Zutritt der Luftfeuchtigkeit verhindern, da wasserfreies Äthanol stark hygroskopisch ist.

Bemerkung: Beim Erhitzen des Äthanols ist ein Stoßen der Flüssigkeit unvermeidlich. Das Platzen des Kolbens kann man jedoch verhindern, wenn man einige Siedesteinchen in den Kolben gibt. Als Siedesteinchen benutzt man kleine poröse Körper (z. B. Tonscherben).

79 Nachweis von Wasser in Äthanol (Äthylalkohol)

4 Reagenzgläser
Wasserfreies Äthanol (absoluter Äthylalkohol), Äthanol 95%ig (Brennspiritus), Kalziumkarbid, Kaliumpermanganat

Durchführung: In zwei trockenen Reagenzgläsern übergießt man kleine Stückchen Kalziumkarbid mit

a) wasserfreiem Äthanol,
b) Brennspiritus.

In zwei weitere trockene Reagenzgläser gibt man je einige Kristalle Kaliumpermanganat und fügt

c) wasserfreies Äthanol,
d) Brennspiritus hinzu.

Ergebnis:

a) Keine Gasentwicklung.
b) Es steigen kleine Gasblasen auf.
c) Die Flüssigkeit bleibt farblos.
d) Die Flüssigkeit färbt sich schwach violett.

Erläuterung: Kalziumkarbid reagiert nicht mit wasserfreiem Äthanol. Bei Anwesenheit von Wasser erfolgt Bildung von Äthin:

$$CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow \underset{\text{Äthin}}{C_2H_2} + Ca(OH)_2.$$

Kaliumpermanganat ist in wasserfreiem Äthanol unlöslich, in Wasser jedoch gut löslich. Daher wird wasserhaltiges Äthanol violett gefärbt.

Bildung von Alkoxiden (Alkoholaten) 80

2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Messer, Pinzette, 2 Uhrglasschalen, 2 Bechergläser mit Wasser, 2 Dreifüße, 2 Asbestdrahtnetze, 2 Brenner, Unterlage zum Zerschneiden von Natrium (z. B. Glasplatte), Meßzylinder (5 ml)
Methanol (Methylalkohol), Äthanol (Äthylalkohol), Natrium

Durchführung: In zwei Reagenzgläser gibt man je 3 ml

a) Methanol
b) Äthanol

und gibt etwa erbsengroße Stücke Natrium zu.
Ergebnis: Das Natrium löst sich in den Alkanolen unter Gasentwicklung rasch auf. Das entstehende Gas brennt nach Entzündung mit blasser Flamme ab.
Weiterführung: Man gießt die entstandenen Lösungen auf Uhrglasschalen und setzt diese auf die Bechergläser mit siedendem Wasser.
Ergebnis: Die nicht umgesetzten Alkanole verdampfen. Es bleiben weiße Stoffe auf den Uhrglasschalen zurück.
Erläuterungen: Alkanole reagieren mit Natrium unter Bildung von Alkoxiden, zum Beispiel:

$$\underset{\text{Methanol}}{2\,CH_3{-}OH} + 2\,Na \rightarrow \underset{\substack{\text{Natriummethoxid}\\\text{(Natriummethylat)}}}{2\,CH_3{-}ONa} + H_2\uparrow$$

$$\underset{\text{Äthanol}}{2\,CH_3{-}CH_2{-}OH} + 2\,Na \rightarrow \underset{\substack{\text{Natriumäthoxid}\\\text{(Natriumäthylat)}}}{2\,CH_3{-}CH_2{-}ONa} + H_2\uparrow.$$

In den Alkoxiden (Alkoholaten), die salzartigen Charakter haben, treten die Ionen $CH_3{-}O^-$ beziehungsweise $C_2H_5{-}O^-$ als Säurereste auf. Die Alkanole erweisen sich bei obigen Reaktionen demnach als schwache Säuren. Die Metallalkoxide sind Salze schwacher Säuren mit starken Basen. Löst man sie in Wasser auf, so erfolgt sofort und fast quantitativ Hydrolyse, zum Beispiel:

$$CH_3{-}ONa + H_2O \rightarrow CH_3{-}OH + NaOH.$$

Die Alkoxide sind daher nur bei Ausschluß von Wasser (Feuchtigkeit) beständig.

81 Brennbarkeit von Äthanol-Wasser-Gemischen

Abdampfschalen aus Porzellan, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Äthanol (Äthylalkohol) 25-, 50-, 75%ig

Durchführung: In kleinen Abdampfschalen prüft man, ob

a) 25%iges Äthanol
b) 50%iges Äthanol
c) 75%iges Äthanol

bei Berührung mit einer Flamme brennen. Bei negativem Ausfall werden die Proben leicht erwärmt.

Ergebnis:

a) 25%iges Äthanol brennt nicht, auch nicht beim Erwärmen,
b) 50%iges Äthanol brennt beim Erwärmen kürzere Zeit (bis der Äthanolgehalt unter 45% gesunken ist),
c) 75%iges Äthanol brennt auch ohne vorherige Erwärmung.

Bemerkung: Die Brennbarkeit von Äthanol-Wasser-Gemischen erlaubt allerdings keine quantitative Bestimmung des Äthanolgehaltes, sondern nur eine ungefähre Schätzung.

82 Trennung von Äthanol (Äthylalkohol) und Wasser durch Aussalzen

Reagenzglas, Becherglas, kleiner Scheidetrichter (oder Tropftrichter), Stativ
Äthanol (Äthylalkohol) 45%ig, Kaliumkarbonat

Durchführung: In einem Reagenzglas gibt man zu etwa 10 ml 45%igem Äthanol unter fortgesetztem Schütteln so lange feingepulvertes Kaliumkarbonat, bis sich dieses in der Flüssigkeit nicht mehr löst. Man läßt das überschüssige Kaliumkarbonat absetzen, gießt dann das Gemisch in einen kleinen Scheidetrichter (oder Tropftrichter) und läßt es bis zur Entmischung stehen. Zuletzt trennt man es, indem man die Schicht mit der größeren Dichte abfließen läßt.
Ergebnis: Es bildet sich eine gesättigte wäßrige Kaliumkarbonatlösung, die als Flüssigkeit mit der größeren Dichte nach unten sinkt. Auf ihr sammelt sich etwa 90%iges Äthanol an.
Bemerkung: Die Anreicherung von Äthanol in der oberen Schicht kann man durch Brennbarkeit nachweisen (vgl. Versuch 81).

83 Volumenkontraktion beim Mischen von Äthanol (Äthylalkohol) mit Wasser

2 Bürettenrohre
Wasserfreies Äthanol (absoluter Äthylalkohol): Darstellung siehe Versuch 78

Durchführung: In einem Bürettenrohr mißt man ein bestimmtes Volumen (etwa 10ml) wasserfreies Äthanol ab und gibt das gleiche Volumen (genaues Ablesen des Volumens!) Wasser hinzu. Dann schüttelt man das Gemisch um, indem man die Öffnung des Glases mit dem Daumen verschließt (und bei Verwendung eines Bürettenrohres den Glashahn hierbei festhält). Schließlich liest man das gesamte Flüssigkeitsvolumen ab.

Ergebnis: Löst man eine Substanz in Wasser, so verändert sich das Volumen. Im allgemeinen findet hierbei eine Volumenvergrößerung statt. Wasserfreies Äthanol hingegen mischt sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung und Volumenverminderung (Kontraktion). Das Maximum der Kontraktion tritt bei einer Flüssigkeitstemperatur von 20 °C ein, wenn man 52 Volumina wasserfreies Äthanol mit 48 Volumina Wasser vermischt. Die Mischung nimmt dann nur noch einen Raum von 96 Volumina ein.

Nachweis von Äthanol (Äthylalkohol) in Vergaserkraftstoffen 84

5 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell
Benzol, Benzin, Äthanol wasserfrei (absoluter Äthylalkohol), Kopierstift

Durchführung: Man gibt in Reagenzgläser

a) 3 ml Benzol
b) 3 ml Benzin
c) 3 ml Äthanol
d) 2 ml Benzol und 1 ml Äthanol
e) 2 ml Benzin und 1 ml Äthanol

und taucht einen Kopierstift einige Sekunden in die Flüssigkeiten.

Ergebnis: Die Proben a und b bleiben farblos, während sich c bis e kräftig violett färben.
Erläuterung: Der in der Mine des Kopierstiftes enthaltene Farbstoff (meist Methylviolett) ist unlöslich in Benzin und Benzol, jedoch gut äthanollöslich. Daher werden äthanolhaltige Kraftstoffgemische bei Berührung mit der Mine eines Kopierstiftes violett gefärbt.

Mengenmäßige Bestimmung von Äthanol (Äthylalkohol) in Kraftstoffgemischen 85

Meßzylinder (25 ml) oder Bürette mit Stativ
Äthanolhaltiger Kraftstoff, Jodwasser

Durchführung: Man mischt 10 ml Jodwasser mit 10 ml äthanolhaltigem Kraftstoff durch Schütteln und läßt dann einige Zeit stehen.
Ergebnis: Die wäßrige Schicht hat eine Volumenzunahme erfahren. Die restliche Kraftstoffschicht wird durch Jod angefärbt.
Erläuterung: Äthanol ist auf Grund seiner strukturellen Verwandtschaft zu Wasser in diesem viel leichter löslich als in Benzin oder Benzol. Deshalb geht Äthanol (nach dem NERNSTschen Verteilungssatz) zum überwiegenden Teil in die wäßrige Phase; die Volumenzunahme der letzteren entspricht daher ungefähr der Äthanolmenge des Kraftstoffes.

Bestimmung des Äthanol-(Äthylalkohol)-Gehaltes von Bier 86

Destillierkolben (500 ml, Ansatzrohr oben), Meßkolben (100 ml), Stativmaterial, Mohrscher Kühler, durchbohrter Stopfen, Spatellöffel, Brenner, Tropfpipette, Waage, Spritzflasche mit Wasser
Bier, Tannin

Durchführung: In einem trockenen, vorher genau gewogenen Meßkolben werden 100 ml Bier abgemessen, in einen Destillierkolben eingefüllt und mit etwa 50 ml destilliertem Wasser und einer Messerspitze Tannin (zur Verhütung des Schäumens) versetzt. An das Ansatzrohr des Destillierkolbens schließt man einen MOHRschen Kühler an und destilliert fast 100 ml Flüssigkeit (Äthanol und Wasser) in denselben (gut ausgespülten) Meßkolben, der zum Abmessen des Bieres verwendet wurde. Der gefüllte Meßkolben wird auf Eichtemperatur gebracht und — nachdem die Flüssigkeit bis zur Marke mittels einer Tropfpipette mit destilliertem Wasser aufgefüllt wurde — wiederum gewogen.
Ergebnis: Die Differenz beider Wägungen, geteilt durch Hundert, ergibt die Dichte des Destillats. Aus einer Äthanolgehaltstabelle ersieht man den Prozentsatz des untersuchten Bieres.
Erläuterung: Bei der Destillation geht das Äthanol quantitativ in die Vorlage. Da 100 ml Bier eingemessen wurden und 100 ml Destillat vorliegen, muß das Destillat den gleichen Prozentsatz Äthanol aufweisen wie das Bier. Schankbier enthält meist etwa 3,5%, Bockbier 4,6%, Pilsner Urquell 3,6%, Leipziger Gose 2,6%, Berliner Weißbier 3%, Porter 5,2% Äthanol.
Bemerkung: Diese Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Äthanolgehaltes von Branntwein, Weinbrand, Likör, Wein und Sekt.

87 Nachweis von Äthanol (Äthylalkohol) durch Bildung von Äthylbenzoat (Benzoesäureäthylester)

Tropfpipette, Spatellöffel, Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Brenner
Benzolkarbonsäure (Benzoesäure), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Äthanol wasserfrei (absoluter Äthylalkohol), Benzoylchlorid, Natronlauge 10%ig

Durchführung a: In ein Reagenzglas gibt man etwa 1 cm hoch Benzolkarbonsäure und fügt 2 ml Primasprit und 3 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmt unter Schütteln. Dann läßt man das Glas ungefähr 5 min stehen und erwärmt nochmals.
Ergebnis: Die Flüssigkeit färbt sich meist braun. Es tritt schon beim ersten Erwärmen der charakteristische Geruch nach Äthylbenzoat auf, der nach dem Abstellen und nochmaligen Erwärmen deutlicher wahrnehmbar wird.
Durchführung b: Im trockenen Reagenzglas mischt man 1 cm hoch Benzolkarbonsäure mit etwa 5 ml wasserfreiem Äthanol und gibt 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Dann erwärmt man das Gemisch.
Durchführung c: Man gibt in ein kleines Reagenzglas 1 ml 10%ige Natronlauge, 1 ml Wasser, 1 ml Primasprit und 2 Tropfen Benzoylchlorid. Dann wird das Gemisch unter kräftigem Schütteln erwärmt.
Ergebnis b und c: Es entsteht Äthylbenzoat, kenntlich am Geruch.

Erläuterung a und b:

$$\underset{\text{Benzolkarbonsäure}}{C_6H_5CO\text{-}OH} + H\text{-}O\text{-}\underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5} \rightleftarrows \underset{\text{Äthylbenzoat}}{C_6H_5\text{-}CO\text{-}O\text{-}C_2H_5} + H_2O.$$

Die Bildung von Äthylbenzoat (Veresterung) ist eine Gleichgewichtsreaktion. Sie verläuft um so vollständiger, je mehr man die Endprodukte (Ester und Wasser) aus

dem Reaktionsgemisch entfernt. In Durchführung a bindet die konzentrierte Schwefelsäure das Wasser und begünstigt dadurch die Esterbildung. In Durchführung b ist die Schwefelsäure nur Katalysator. Das Reaktionsgleichgewicht wird in diesem Falle durch das reichlich zugesetzte wasserfreie Äthanol verschoben.

Erläuterung c:

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5{-}COCl} + C_2H_5OH \rightleftarrows \underset{\text{Äthylbenzoat}}{C_6H_5{-}CO{-}O{-}C_2H_5} + HCl \qquad (1)$$

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O. \qquad (2)$$

Der Nachweis von Äthanol in wäßrigen Lösungen wird durch Benzoylchlorid geführt (1). Durch Zugabe von Natronlauge wird die bei der Esterbildung entstehende Salzsäure neutralisiert (2). Dadurch wird das Reaktionsgleichgewicht im Sinne der Esterbildung verschoben, denn der Chlorwasserstoff muß zur Erhaltung des Gleichgewichtes immer wieder nachgebildet werden. Überschüssiges Benzoylchlorid wird durch die Hydroxidlösung zerstört:

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5{-}COCl} + 2\,NaOH \rightarrow \underset{\text{Natriumbenzoat}}{C_6H_5{-}COONa} + NaCl + H_2O.$$

Bemerkung: Benzoylchlorid wird vielfach dazu verwendet, die Benzoylgruppe $C_6H_5 \cdot CO$ — in Hydroxylverbindungen einzuführen.

Alkoholische Gärung von Fruchtsäften 88

2 Kolben (1000 ml), Brenner, Dreifuß, Wasserbad, Fruchtpresse, Tuchbeutel, Watte, Gummikappe
Weintrauben (oder andere Früchte)

Durchführung: Ungewaschene Weintrauben, Johannisbeeren, Stachelbeeren oder Äpfel werden gut zerquetscht (am besten durch eine Fruchtpresse gedreht). Der Fruchtsaft wird in einem Tuchbeutel abgepreßt und auf zwei Kolben verteilt. Kolben 1 wird mit einem Wattepfropfen locker verschlossen und bleibt in diesem Zustand stehen. Kolben 2 wird ebenfalls mit einem Wattepfropfen verschlossen, über den man noch eine Gummikappe (Mostkappe) zieht. Dann erhitzt man Kolben 2 unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad etwa 10 bis 15 min. Beide Kolben läßt man etwa eine Woche bei 20 bis 30 °C stehen, darauf öffnet man sie und prüft beide Flüssigkeiten auf Geruch und Geschmack.

Ergebnis: Der erhitzte Fruchtsaft hält sich bei luftdichtem Verschluß und einwandfreier Sterilisierung unverändert (Süßmost). Der nicht sterilisierte Fruchtsaft beginnt zu gären.

Bemerkung: Die Gärung wird mittelbar durch Hefezellen veranlaßt, die sich in dem Fruchtsaft durch Sprossung vermehren (Abb. 28). Hefesporen sind in der Luft und auf den Früchten vorhanden. (Daher die Vorschrift: Ungewaschene Früchte für

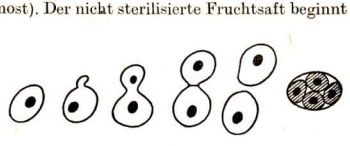


Abb. 28 Vermehrung einer Hefezelle

den Versuch verwenden!) Der Wattepfropfen verhindert das Eindringen von Mikroorganismen aus der Luft, insbesondere von Bakterien, die das entstandene Äthanol zu Äthansäure (Essigsäure) oxydieren. Die in den Hefezellen enthaltenen Enzyme (Fermente) — man bezeichnet sie zusammenfassend als Zymase — sind die direkte Ursache der alkoholischen Gärung. Sie bewirken als Katalysatoren die Zerlegung von Hexosen:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,C_2H_5{-}OH + 2\,CO_2\uparrow \qquad Q = -20 \text{ kcal}.$$

Das entstandene Kohlendioxid kann man nachweisen, indem man den Kolben, der den gärenden Fruchtsaft enthält, mit einem Gäraufsatz, der Barytwasser enthält, versieht. Nach einiger Zeit trübt sich das ursprünglich klare Barytwasser:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Setzt man auf den Gärkolben mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens ein etwa 50 cm langes Glasrohr und erhitzt dann die Flüssigkeit im Wasserbad auf etwa 85 °C, so entweichen Äthanoldämpfe, die man entzünden kann. Es bildet sich am oberen Ende des Rohres eine nur schwach sichtbare Flamme.

89 Vergärung von Glukoselösung, Wirkungsweise von Nährsalzen auf das Wachstum von Hefezellen

2 Kolben (1000 ml), Watte, Becherglas, Abdampfschale aus Porzellan, Glasstab
Glukose (Traubenzucker), Kaliumdihydrogenphosphat, Kalziumdihydrogenphosphat, Magnesiumdihydrogenphosphat, Ammoniumtartrat, Kleie, Hefe

Durchführung: Zunächst bereitet man eine Nährlösung (nach PASTEUR). Man löst im Becherglas in 250 ml Wasser:

2 g Kaliumdihydrogenphosphat,
0,2 g Kalziumdihydrogenphosphat,
0,2 g Magnesiumdihydrogenphosphat,
10 g Ammoniumtartrat,
und fügt zuletzt 5 g Kleie hinzu.

Stehen die angegebenen Chemikalien nicht zur Verfügung, so kann man folgende vereinfachte Nährsalzlösungen verwenden:

0,5 g Kaliumdihydrogenphosphat,
0,5 g Ammoniumsulfat und
0,1 g Magnesiumsulfat; oder

2,5 g Ammoniumnitrat,
1,3 g Kaliumdihydrogenphosphat,
0,2 g Kalziumdihydrogenphosphat und
0,1 g Magnesiumsulfat.

Dann löst man in zwei Kolben je 20 g Glukose in 200 ml Wasser und gibt in jeden Kolben 1 bis 2 Tropfen einer wäßrigen Hefeaufschlämmung, die man in einer Abdampfschale bereitet hat. Kolben 1 bleibt ohne Zusatz stehen. In Kolben 2 gibt man 10 ml der Nährsalzlösung. Die Kolben, die mit Watte locker verschlossen werden, läßt man etwa eine Woche bei 20 bis 30 °C stehen und beobachtet das Fortschreiten der Gärung.

Ergebnis: Im Kolben 2 führt der Zusatz an Nährsalzlösung zu einer sehr gründlichen Gärung und zu einer starken Vermehrung der Hefezellen. (Beobachtung unter dem Mikroskop!)
Bemerkung: In reiner Glukoselösung ist der Zusatz einer Nährsalzlösung für das Hefewachstum unerläßlich. In natürlichen Fruchtsäften sind die Nährsalze bereits enthalten, so daß man auch ohne einen derartigen Zusatz auskommen kann.

Vergärung einer Lösung von Sacharose (Rohrzucker) mit Bäcker- oder Brauerhefe 90

Kolben (1000 ml), Brenner, Dreifuß, Wasserbad, Abdampfschale, Glasstab
Sacharose (Rohrzucker), Bäckerhefe oder Brauerhefe

Durchführung: In einem Kolben löst man 20 g Sacharose in 200 ml Wasser, schlämmt 20 g frische Bäckerhefe in 20 ml Wasser auf und fügt sie hinzu. Dann setzt man den Kolben in ein Wasserbad, das eine Temperatur von 35 bis 40 °C haben soll.
Ergebnis: Nach etwa ein bis zwei Stunden beginnt die Gärung.
Bemerkung: Will man bei Unterrichtsversuchen noch schneller zum Ziel kommen, so verwendet man Brauerhefe.
Erläuterung: Disacharide, z. B. Sacharose (Rohrzucker) und Maltose (Malzzucker) werden zunächst durch die in der Hefe enthaltenen Enzyme Sacharase bzw. Maltase in Monosacharide aufgespalten. Dieser Vorgang ist eine Hydrolyse:

$$\underset{\text{Sacharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{Sacharase}} \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fruktose}}{C_6H_{12}O_6},$$

$$\underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{Maltase}} 2\,\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Die entstandenen Monosacharide werden dann unter dem katalytischen Einfluß der Zymase vergoren.

Abtrennung von Äthanol (Äthylalkohol) aus einem Gärungsgemisch durch fraktionierte Destillation 91

Rundkolben (1000 ml), Fraktionieraufsatz, Kühler, Becherglas, Vorlage, Trichter, Faltenfilter, Stativ, Filtriergestell, durchbohrte Stopfen, Schlauchverbindungen, Thermometer
Gärungsgemisch

Durchführung: Das Gärungsgemisch läßt man durch ein Faltenfilter laufen. Dann gießt man das Filtrat in den Rundkolben und verschließt diesen mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Fraktionieraufsatz geführt ist. Der Fraktionieraufsatz trägt ein Thermometer, dessen Quecksilberkugel kurz unterhalb der Ansatzstelle des Ableitungsrohres sein soll. An das Ableitungsrohr schließt ein Kühler mit Vorlage an. Man erhitzt die Gärflüssigkeit und beobachtet das Thermometer. Bei 78 °C beginnt die Destillation. Die Temperatur soll keinesfalls über 85 °C ansteigen.

Ergebnis: Es destillieren Äthanol und Wasser über. Äthanol kann durch die Trijodmethanprobe nach LIEBEN (Versuch 70) oder durch Bildung von Äthylbenzoat (Versuch 87) nachgewiesen werden.

Erläuterung: Die filtrierte Gärflüssigkeit muß sehr vorsichtig erwärmt werden, damit in die Äthanolfraktion keine Fuselöle gelangen. Fuselöle sind höhere Homologe des Äthanols, die unangenehm riechen und deren Siedetemperaturen nur wenig höher liegen als die des Äthanols. Durch langsames, vorsichtiges Destillieren soll ferner erreicht werden, daß möglichst wenig Wasser überdestilliert. Der gebildete Wasserdampf kondensiert sich zum großen Teil bereits im Fraktionieraufsatz.

Bemerkung: Steht kein Fraktionieraufsatz zur Verfügung, so kann man sich selbst eine Behelfsapparatur herstellen. Hierzu verwendet man als Fraktionieraufsatz ein etwa 30 cm langes weites Glasrohr, das man vom Glasbläser an einer Seite zu etwa 8 mm Durchmesser ausziehen läßt (Abb. 29). Dann gibt man in das Glasrohr zuerst einige größere Glasscherben und füllt es mit Glasrohrabschnitten (Raschigringen) auf, deren Länge etwa ihrem Durchmesser entspricht. Nun führt man das verjüngte Ende des Glasrohres durch einen einfach durchbohrten Stopfen und setzt diesen auf einen Rundkolben. Der obere Teil des Rohres trägt einen doppelt durchbohrten Stopfen mit Gasableitungsrohr und Thermometer. (Beachte die Stellung der Quecksilberkugel!) Das doppelt gebogene Gasableitungsrohr wird mit einem senkrecht eingespannten Schlangenkühler und dieser mittels eines eingekerbten Stopfens mit einer Vorlage verbunden. Bei der Destillation steigen die Dämpfe durch die kreuz und quer liegenden Röhrchen auf und werden dabei zu dauerndem Richtungswechsel gezwungen. Auf diesem langen Wege werden sie gekühlt. In dem entstehenden Kondensat sind die schwerer flüchtigen Bestandteile angereichert. Der nachfolgend aufsteigende Dampf entzieht dem Kondensat, das er wegen der großen Oberfläche innig berührt, die

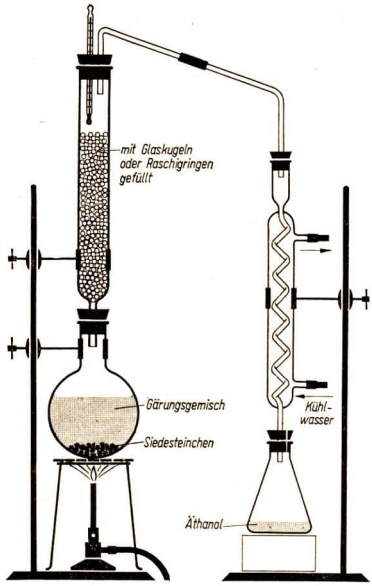


Abb. 29 Behelfsmäßige Apparatur zur fraktionierten Destillation

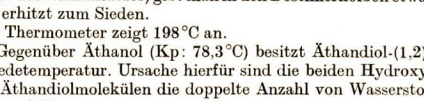
leichter flüchtigen Bestandteile, während die schwerer flüchtigen in den Kolben zurückfließen. Dadurch werden die Komponenten der Mischung weitgehend getrennt. Es ist zweckmäßig, Korkstopfen zu verwenden, da Gummistopfen von heißem Äthanol etwas angegriffen werden und dieses verunreinigen.

Weitere Alkohole

Siedetemperaturbestimmung beim Äthandiol-(1,2) (Äthylenglykol) 92

Destillierkolben (50 ml, Rohransatz unten), Mohrscher oder Liebigscher Kühler, 2 durchbohrte Stopfen, Thermometer, Stativmaterial, Babotrichter oder Asbestdrahtnetz, Brenner, Vorlage Äthandiol-(1,2) (Äthylenglykol)

Durchführung: Nach Zusammenbau der Destillationsapparatur (Thermometerkugel etwas unterhalb des Rohransatzes) gibt man in den Destillierkolben etwa 15 ml Äthandiol-(1,2) und erhitzt zum Sieden.
Ergebnis: Das Thermometer zeigt 198 °C an.
Erläuterung: Gegenüber Äthanol (Kp: 78,3 °C) besitzt Äthandiol-(1,2) eine wesentlich höhere Siedetemperatur. Ursache hierfür sind die beiden Hydroxylgruppen, die zwischen den Äthandiolmolekülen die doppelte Anzahl von Wasserstoffbrücken wie beim Äthanol ausbilden:



Äthanol Äthandiol-(1,2)

Eine derartige Molekülassoziation ist naturgemäß schwerer zu sprengen als die einfachen Wasserstoffbrücken des Äthanols.

Herabsetzen der Gefriertemperaturen von Wasser durch Zusatz von Propantriol-(1,2,3) (Glyzerin) 93

2 Reagenzgläser, Becherglas (500 ml)
Propantriol-(1,2,3) (Glyzerin), Natriumchlorid, Eis

Durchführung: Man mischt in einem Reagenzglas einen Teil Wasser mit einem Teil Propantriol und stellt das Glas in ein Becherglas, das mit einer Kältemischung aus Eis und Natriumchlorid gefüllt ist. In die Kältemischung stellt man außerdem ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas.
Ergebnis: Nach kurzer Zeit ist das reine Wasser im Reagenzglas gefroren, während das Propantriol-Wasser-Gemisch nicht gefriert.
Erläuterung: Für ein Gemisch zweier vollständig miteinander mischbarer Flüssigkeiten liegt die Gefriertemperatur tiefer als die Gefriertemperaturen beider Bestandteile. Letzteres ist hier der Fall, denn die Gefriertemperatur einer Lösung von 70 Masse-% Propantriol in Wasser beträgt $-38{,}9\,°C$ ($F_{H_2O} = 0\,°C$, $F_{C_3H_5(OH)_3} = +18\,°C$.)

Bemerkung: Propantriolzusatz dient in der Praxis als Gefrierschutz für das Kühlwasser der Kraftwagen und für die Sperrflüssigkeiten in Gasuhren. Das bekannte Frostschutzmittel „Glysantin" enthält Äthandiol-(1,2) (Glykol), weil dieses billiger ist als Propantriol.

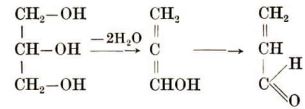
94 Nachweis von Propantriol (Glyzerin) durch Bildung von Propenal (Akrolein)

Reagenzglas, Spatellöffel, Tropfpipette, Reagenzglashalter, Brenner
Propantriol (Glyzerin), Kaliumhydrogensulfat

Durchführung: Man erhitzt in einem Reagenzglas eine etwa 2 cm hohe Schicht gepulvertes Kaliumhydrogensulfat zum Schmelzen und dann weiter, bis sich weiße Nebel bilden. Nun gibt man 3 Tropfen Propantriol hinzu (Vorsicht! Spritzgefahr!) und erhitzt wieder.

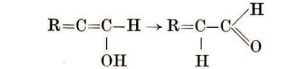
Ergebnis: Es entwickeln sich Dämpfe von Propenal, die an ihrem charakteristischen Geruch erkannt werden und die die Schleimhäute der Nase und des Rachens stark angreifen.

Erläuterung: Geschmolzenes Alkalihydrogensulfat wirkt auf Propantriol wasserentziehend:



Propantriol-(1,2,3) Propenal

Es entsteht als Zwischenprodukt ein Alkohol, bei dem die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das mit dem nächsten Kohlenstoffatom durch eine Doppelbindung verbunden ist. Derartige Alkohole sind instabil und lagern sich in Aldehyde um:



So entsteht hier der ungesättigte Aldehyd Propenal, eine stechend riechende Flüssigkeit, die unter anderem den scharfen Geruch verbrennender Fette verursacht.
Die Propenal-Bildung ist in diesem Falle Nachweisreaktion für Propantriol.

Bemerkung: Als ungesättigter Aldehyd zeigt Propenal sowohl die Reaktionen der Aldehyde, zum Beispiel die Reduktion von Silbersalzen unter Bildung eines Silberspiegels (Versuch 116) und die SCHIFFsche Probe (Versuch 120), als auch die typischen Reaktionen der ungesättigten Verbindungen mit Doppelbindung im Molekül, zum Beispiel die Bromaddition (Versuch 29) und die Reaktion nach BAEYER mit Kaliumpermanganat (Versuch 30).

Spritzflasche mit Wasser, Porzellanschale, Spatellöffel, Stück Papier
Propantriol-(1,2,3) (Glyzerin), Blei(II)-oxid (Bleiglätte)

Durchführung: In einer Porzellanschale werden kleine Mengen Propantriol und Blei(II)-oxid mit wenigen Tropfen Wasser zu einem dicken Brei verknetet. Der Brei wird auf Papier gegeben und an der Luft liegen gelassen.
Ergebnis: Nach etwa einer halben Stunde hat sich der Kitt verfestigt.
Bemerkung: Porzellanschale und Spatellöffel müssen nach der Breiherstellung sofort gesäubert werden.

6. KAPITEL

Kettenförmige Oxoverbindungen (Alkanale und Alkanone)

Alkanale (Aldehyde)

Methanal (Formaldehyd)

Formalin (Formol) ist eine 35- bis 40%ige wäßrige Lösung von Methanal (Formaldehyd) und seinen niedrigmolekularen Polymeren.

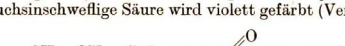
96 Katalytische Oxydation bzw. Dehydrierung von Methanol (Methylalkohol) zu Methanal (Formaldehyd)

Erlenmeyerkolben (200 ml), Kupferdraht, Tiegelzange, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner Methanol (Methylalkohol), fuchsinschweflige Säure (Schiffs Reagens)

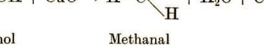
Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben werden einige Milliliter Methanol erwärmt, so daß sich der Kolben mit Methanoldampf füllt. Dann faßt man einen Kupferdraht, den man um einen Bleistift zu einer Drahtwendel gewickelt hat, mit einer Tiegelzange, erhitzt ihn in der Brennerflamme zum Glühen und senkt ihn in den Kolben. Zum Nachweis des entstandenen Methanals wird fuchsinschweflige Säure zugesetzt.

Ergebnis: Das dunkle Kupferoxid auf dem erhitzten Kupferdraht wird zu Kupfer reduziert. Gleichzeitig katalysiert das heiße Kupfer die Dehydrierung des Methanols. Die zugesetzte fuchsinschweflige Säure wird violett gefärbt (Vergleiche Versuch 120).

Erläuterung:



Methanol Methanal



(1)

(2)

In der chemischen Technik wird Methanal hergestellt, indem man Methanoldämpfe gemischt mit Luft über erhitztes Kupfer (Silber, Aluminiumoxid) leitet. Die Dehydrierung des Methanols (1) ist ein endothermer Vorgang; trotzdem verläuft die Methanalbildung ohne Wärmezufuhr von außen, da bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser (2), die eine stark exotherme Reaktion ist, genügend Wärme frei wird.

Becherglas (400 ml, hohe Form), Reagenzglas (200 mm × 30 mm) mit seitlichem Ansatzrohr, 2 durchbohrte Stopfen, Thermometer, Verbrennungsrohr aus Supremaxglas (auf der einen Seite verjüngt zu 8 mm Außendurchmesser), Kupferwolle, 2 Waschflaschen, Becherglas (600 ml), Saugpumpe, Stativmaterial, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, 2 Brenner (einer mit Schlitzaufsatz), Schlauchverbindungen, Glasröhren (8 mm Außendurchmesser), Methanol (Methylalkohol), fuchsinschweflige Säure (Schiffs Reagens), Eis, Wasser

Durchführung: Die Apparatur wird nach Abbildung 30 zusammengestellt. In das im Wasserbad stehende Reagenzglas werden etwa 20 ml Methanol gefüllt. Das Glas wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr bis fast zum Boden geführt ist. In das Verbrennungsrohr führt man eine etwa 5 cm lange Schicht von Kupferwolle ein, die den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllen muß. Das in das Verbrennungsrohr hineinragende Glasrohr ist zu einer Spitze ausgezogen, die 1 cm von der Kupferwolle entfernt sein muß. Die erste Waschflasche bleibt leer und wird in ein Becherglas, das anschließend mit Eisstückchen gefüllt wird, eingesetzt. In die zweite Waschflasche gibt man ungefähr 3 cm hoch fuchsinschweflige Säure. Diese Waschflasche wird durch einen starkwandigen Gummischlauch mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Man erhitzt nun zunächst die Kupferwolle auf Rotglut, dann das Wasserbad auf 45 bis 50 °C und saugt einen kräftigen Luftstrom durch die Apparatur. Wenn die Kupferwolle hell glüht, wird der Luftstrom so geregelt, daß der Katalysator auch nach Entfernung des Brenners weiterglüht.

Ergebnis: Nach einiger Zeit färbt sich die fuchsinschweflige Säure violett. In der ersten Waschflasche sammelt sich eine kleine Menge einer farblosen, charakteristisch riechenden Flüssigkeit.

Erläuterung: Methanol wird durch katalytische Dehydrierung zu Methanal umgewandelt (vgl. Erläuterung zu Versuch 96). Das bei der Verbrennung des entstan-

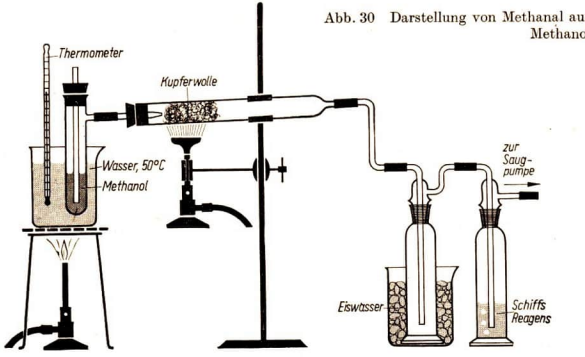


Abb. 30 Darstellung von Methanal aus Methanol

denen Wasserstoffs gebildete Wasser kondensiert in der mit Eis gekühlten Waschflasche und löst Methanal. Nicht absorbiertes Methanal gelangt in die zweite Waschflasche und bewirkt die Violettfärbung von SCHIFFS Reagens.

98 Umwandlung von Methanal (Formaldehyd) zu Paraformaldehyd

Uhrglasschale, Becherglas mit Wasser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Methanallösung 35- bis 40%ig (Formalin)

Durchführung: Man dampft auf einer Uhrglasschale, die man auf ein Becherglas mit siedendem Wasser gelegt hat, einige Milliliter Methanallösung vorsichtig ein.
Ergebnis: Es bleibt ein fester, weißer Rückstand (Paraformaldehyd).
Erläuterung: Nach Untersuchungen von STAUDINGER bildet sich zunächst Methandiol (Methylenglykol) $HO \cdot CH_2 \cdot OH$:

$$\underset{\text{Methanal}}{HCHO} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Methandiol}}{HO{-}CH_2{-}OH}.$$

Unter Wasserabspaltung lagern sich die Moleküle des gebildeten Methandiols zu längeren Ketten von Paraformaldehyd zusammen:

$$\underset{\text{Methandiol}}{HO{-}CH_2{-}O\boxed{H + HO}} - \underset{\text{Methandiol}}{CH_2{-}O\boxed{H + HO}} - \underset{\text{Methandiol}}{CH_2{-}O\boxed{H}} \cdots \rightleftarrows$$

$$HO{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O \cdots CH_2{-}CH + x\,H_2O.$$

Paraformaldehyd ist ein Gemisch verschiedener hochpolymerer Moleküle.
Beim Erhitzen zerfällt Paraformaldehyd wieder in niedrigmolekulare Verbindungen, hauptsächlich in Methanal.

99 Hitzespaltung von Paraformaldehyd

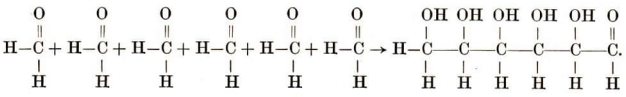
Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Brenner
Paraformaldehyd

Durchführung: In einem trockenen Reagenzglas wird eine geringe Menge Paraformaldehyd (etwa eine kleine Spatelspitze) kräftig erhitzt.
Ergebnis: Zum Teil sublimiert Paraformaldehyd, zum Teil vergast er und zerfällt hierbei in Methanal. Die entweichenden Dämpfe sind brennbar. Methanaldämpfe brennen mit fast farbloser Flamme.
Bemerkung: Man kann auch die entstehenden Dämpfe in ein mit fuchsinschwefliger Säure gefülltes Reagenzglas leiten. Die auftretende Violettfärbung, die selbst nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure bestehen bleibt, zeigt Methanal an (vgl. Versuch 120).

100 Zuckersynthese aus Methanal (Formaldehyd)

Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter
Methanallösung 35- bis 40%ig (Formalin), Kalkwasser

Durchführung: In ein Reagenzglas gibt man Methanallösung, versetzt sie mit Kalkwasser und erwärmt so lange, bis sich eine sirupartige Flüssigkeit gebildet hat.
Ergebnis: Aus Methanal entsteht ein Gemisch verschiedener Zucker, die einen süß schmeckenden Sirup (die Formose) bilden.
Erläuterung:

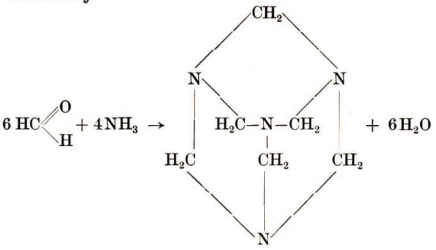


Hexose

Das Reaktionsprodukt zeigt viele Eigenschaften der Zucker. Von Hefe wird es jedoch nicht vergoren. Diese Zuckerbildung aus Methanal wurde erstmals von BUTLEROW beobachtet.

Abdampfschale aus Porzellan, Brenner, Dreifuß, Wasserbad
Methanallösung 30- bis 40%ig (Formalin), Ammoniaklösung 25%ig

Durchführung: In einer kleinen Abdampfschale werden 2 ml Methanallösung mit etwa 2 bis 3 ml 25%iger Ammoniaklösung versetzt. Die entstehende Lösung wird auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft.
Ergebnis: Es bildet sich ein kristalliner Rückstand von Hexamethylentetramin.
Erläuterung:



Methanal Urotropin

Die räumliche Struktur eines Urotropinmoleküls gibt Abbildung 31 in schematischer Darstellung wieder. Die schwarzen Punkte stellen darin die Stickstoffatome dar.

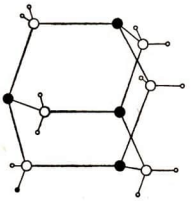


Abb. 31
Räumliche Anordnung der Atome im Urotropinmolekül

102 Härtung von Eiweißen durch Methanal (Formaldehyd)

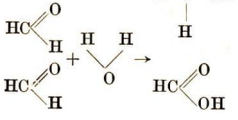
2 Reagenzgläser, 2 Bechergläser, Uhrglasschale, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Methanallösung 35- bis 40%ig (Formalin), Hühnerei, Gelatine

Vorarbeiten: Ein Stückchen Gelatine wird in einem Reagenzglas mit 2 ml Methanallösung versetzt und bleibt über Nacht stehen.
Durchführung a: In je ein Reagenzglas gibt man ein Stückchen frische Gelatine und die in Formalin eingeweichte Gelatine, fügt etwa 4 ml Wasser hinzu und erwärmt gelinde.
Ergebnis: Die erste Probe löst sich, die zweite hingegen läßt sich nicht mehr ohne weiteres in Wasser lösen.
Durchführung b: In einem Becherglas löst man 1 g Gelatine in 50 ml Wasser und gibt zu der Lösung 1 ml Methanallösung.
Ergebnis: Die Gelatinelösung gerinnt.
Durchführung c: In einem Becherglas übergießt man frisches Hühnereiklar mit Methanallösung, bedeckt das Glas mit einer Uhrglasschale und läßt es ein bis zwei Wochen stehen.
Ergebnis: Das Eiklar wird allmählich hart.
Erläuterung: Methanal verbindet sich mit den Eiweißmolekülen unter Kondensation. Dabei entstehen höhermolekulare, unlösliche Verbindungen. Wegen dieser Eigenschaft wird Methanal zum Konservieren und Härten anatomischer Präparate benutzt.

103 CANNIZZAROsche Reaktion von Methanal (Formaldehyd)

Erlenmeyerkolben
Methanallösung 30- bis 40%ig (Formalin), Kalilauge 10%ig

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben versetzt man Methanallösung mit mäßig verdünnter Kalilauge.
Ergebnis: Es bilden sich Methanol und Methansäure, die durch die Hydroxidlösung in Kaliummethanat umgewandelt wird. (Methanolnachweis vgl. Versuch 75).
Erläuterung: Zwei Alkanalmoleküle oxydieren und reduzieren sich wechselseitig bei Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden. Man spricht dann von einer „CANNIZZARO-schen Reaktion". Methanal wird durch mäßig verdünnte Kalilauge unter Wasseraufnahme zu Methanol und Methansäure disproportioniert:



2 Mol Methanal + 1 Mol Wasser → 1 Mol Methanol + 1 Mol Methansäure

Die CANNIZZAROsche Reaktion ist nur bei Methanal und den aromatischen Aldehyden durchführbar. Die höhermolekularen aliphatischen Aldehyde, vom Äthanal angefangen, reagieren beim Behandeln mit Alkalimetallhydroxiden in anderer Weise (vgl. Versuche 112 und 113).

Reaktion von Methanal (Formaldehyd) mit Wasserstoffperoxid 104

Becherglas (400 ml, hohe Form), Glasstab, Brenner
35- bis 40%ige Methanallösung (Formalin), Wasserstoffperoxidlösung 30%ig, Natronlauge 10%ig

Durchführung: Man gibt in das Becherglas 10 ml Methanallösung und etwa 30 ml 10%ige Natronlauge. Dann setzt man einige Milliliter 30%ige Wasserstoffperoxidlösung hinzu und rührt um. Anschließend hält man die Brennerflamme an die Öffnung des Becherglases.
Ergebnis: Es setzt eine heftige Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas brennt mit blasser Flamme.
Erläuterung: Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxid wird Methanal in primärer Reaktion zu Methansäure (gibt mit Natronlauge Natriummethanat) oxydiert, wobei das Wasserstoffperoxid bis zu Wasserstoff reduziert wird. Letzterer entweicht unter Aufschäumen der Flüssigkeit:

$$2\,HCHO + H_2O_2 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,HCOONa + H_2\uparrow + 2\,H_2O.$$

Methanal — Natriummethanat

Reaktion von Methanal (Formaldehyd) mit Natriumperoxid 105

Flache Eisenschale, Spatellöffel
Methanallösung 35- 40%ig (Formalin), Natriumperoxid

Durchführung: Man gießt in eine flache Eisenschale etwas Methanallösung und schüttet dann einen Spatellöffel voll Natriumperoxid in die Flüssigkeit. Vorsicht! ❗
Ergebnis: Methanal reagiert sehr heftig (meist unter Verspritzen) mit Natriumperoxid, manchmal sogar unter Feuererscheinung.
Erläuterung: Methanal entreißt als Reduktionsmittel dem Natriumperoxid Sauerstoff in stark exothermer Reaktion. Es laufen verschiedene Prozesse neben- und nacheinander ab.

Äthanal (Azetaldehyd)

Darstellung von Äthanal (Azetaldehyd) aus Äthanol (Äthylalkohol) mit glühendem Kupferdraht 106

Erlenmeyerkolben (200 ml), Tiegelzange, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Äthanol (Primasprit), fuchsinschweflige Säure (Schiffs Reagens), Kupferdraht

Durchführung: analog Versuch 96.

107 Darstellung von Äthanal (Azetaldehyd) aus Äthin (Azetylen) durch katalytische Wasseranlagerung

Erlenmeyerkolben (500 ml) mit 2-fach durchbohrtem Stopfen, Tropftrichter mit durchbohrtem Stopfen, 3 Waschflaschen, Becherglas, Weithals-Erlenmeyerkolben (200 ml) mit 3-fach durchbohrtem Stopfen, Thermometer, Kühler, Stativ mit Zubehör, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Spritzflasche mit Wasser, gebogene Glasrohre, Schlauchverbindungen, Quetschhahn Kalziumkarbid, Schwefelsäure konzentriert, Kaliumdichromatlösung 10 %ig, Natronlauge 30 %ig, Quecksilber(II)-oxid, Mangan(IV)-oxid, fuchsinschweflige Säure

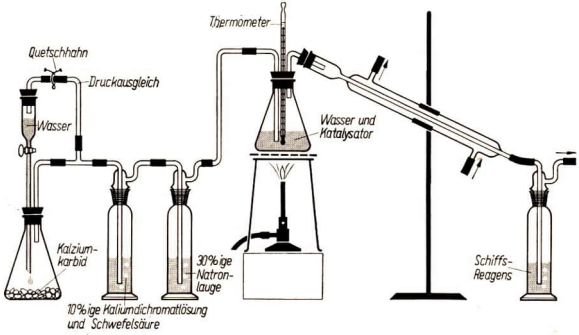


Abb. 32 Darstellung von Äthanal aus Äthin

Durchführung: Die Apparatur wird nach Abbildung 32 zusammengestellt. Dabei ist darauf zu achten, daß das Glasrohr für die Äthinzuführung im Weithals-Erlenmeyerkolben (200 ml) bis dicht an den Boden des Kolbens herangeführt wird. Wichtig ist auch der Einbau einer Druckausgleichsvorrichtung zwischen Gasentwicklungskolben und Tropftrichter, damit ein gleichmäßiger Zulauf von Wasser in den Kolben gesichert ist. In den ersten Erlenmeyerkolben (500 ml) bringt man eine etwa 1 cm hohe Schicht Kalziumkarbid ein und füllt den Tropftrichter bei geschlossenem Hahn mit Wasser. Die erste Waschflasche füllt man zur Hälfte mit einer Mischung aus gleichen Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure und 10%iger Dichromatlösung. Diese Mischung stellt man in einem Becherglas her, indem man die konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig in die Dichromatlösung einfließen läßt und dann auf Raumtemperatur abkühlt. Die zweite Waschflasche wird zur Hälfte mit 30 %iger Natronlauge gefüllt. In den Weithals-Erlenmeyerkolben gibt man 50 ml Wasser, 30 ml konzentrierte Schwefelsäure, 0,5 g Quecksilber(II)-oxid und eine Messerspitze Mangan(IV)-oxid. In die dritte Waschflasche füllt man etwa 4 bis 5 cm hoch fuchsinschweflige Säure. An diese Waschflasche schließt man einen langen Gummischlauch an, der weit entfernt von der Brennerflamme am Fußboden oder noch besser ins Freie mündet. Nun läßt man Wasser auf das Kalziumkarbid tropfen, so daß die Apparatur von einem lebhaften, gleichmäßigen Äthinstrom durchspült wird. Wenn alle Luft aus

der Apparatur verdrängt ist (Knallgasprobe!), erwärmt man den Erlenmeyerkolben mit dem Katalysator auf 75 °C, höchstens 80 °C. Diese Temperatur muß während der gesamten Versuchsdauer genau eingehalten werden. Wichtig für das Gelingen des Versuches ist auch ein lebhafter Gasstrom, damit das gebildete Äthanal durch nicht umgesetztes Äthin sofort aus dem Katalysator entfernt wird; andernfalls erfolgt rasche Zersetzung des Äthanals.

Ergebnis: Nach etwa 10 bis 15 min tritt Violettfärbung der fuchsinschwefligen Säure auf, ein Zeichen dafür, daß ein Aldehyd entstanden ist.

Erläuterung: $CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$.

Das entstandene Äthin reagiert unter den angegebenen Bedingungen (Katalysator, Temperatur) mit Wasser zu Äthanal. Einzelheiten über den Mechanismus der katalytischen Wasseranlagerung sind zur Zeit noch nicht bekannt.

$$\underset{\text{Äthin}}{CH{\equiv}CH} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Äthenol (unbeständig)}}{CH_2{=}CHOH} \rightarrow \underset{\text{Äthanal}}{CH_3{-}CHO}$$

Beim technischen Verfahren wird den abziehenden Gasen das Äthanal durch Kühlung und Waschen mit Wasser entzogen. Das nicht umgesetzte Äthin wird in die Anlage zurückgeführt.

Bemerkungen: Man kann beim Aufbau der Apparatur auch so verfahren, daß das Katalysatorengemisch in ein großes Reagenzglas (200 mm × 30 mm) mit seitlichem Ansatzrohr gegeben wird. Dieses Glas hängt man in ein als Wasserbad dienendes Becherglas, in das auch das Thermometer eingehängt wird (Abbildung 33). Bei dieser Anordnung muß man das Temperaturgefälle vom Wasserbad zum Katalysator berücksichtigen.

Am Ende des Versuches wird, nachdem durch Schließen des Hahnes am Tropftrichter die Wasserzufuhr unterbrochen wurde, die Brennerflamme gelöscht. Dann erst werden die Schlauchverbindungen zwischen den Teilen der Apparatur gelöst. Der Äthinentwickler wird am besten erst im Freien geöffnet und entleert.

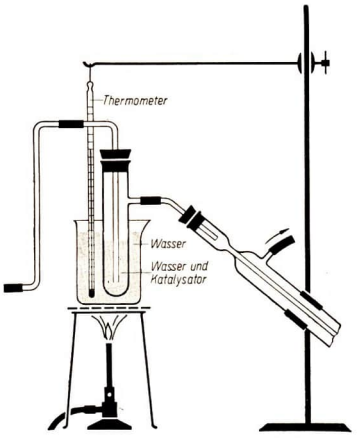


Abb. 33
Darstellung von Äthanal aus Äthin

108 Darstellung von Äthanal (Azetaldehyd) durch Oxydation von Äthanol (Äthylalkohol) mit Dichromat und Schwefelsäure

Rundkolben (500 ml), Tropftrichter, 2 Mohrsche Kühler, 2fach durchbohrter Stopfen für Kolben, Weithals-Erlenmeyerkolben (300 ml), 2fach durchbohrter Stopfen für Erlenmeyerkolben, Glasschale, Waschflasche, Thermometer mit Faden, Vorstoß, Schlauchverbindungen, gebogene Glasrohre, 2 einfach durchbohrte Stopfen für Kühler, 2 Stative mit Zubehör, Babotrichter, Brenner, Quetschhahn für Kühlwasserschlauch, Schutzbrille
Äthanol (Äthylalkohol), Natriumdichromat, Schwefelsäure konzentriert, fuchsinschweflige Säure, Eis

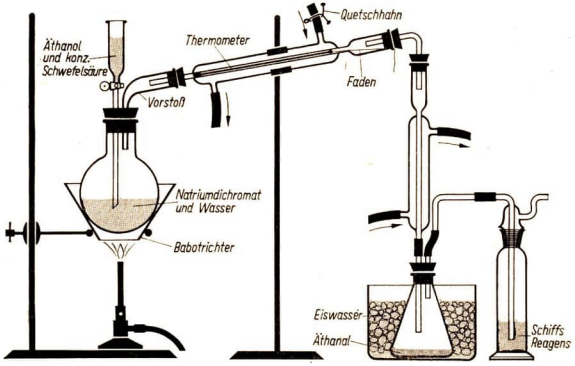


Abb. 34 Darstellung von Äthanal durch Oxydation von Äthanol

Durchführung: Man füllt in den Rundkolben (Abb. 34) eine Lösung von 50 g Natriumdichromat in 150 ml Wasser und verschließt ihn mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, durch den ein Tropftrichter und ein Vorstoß geführt sind. An den letzteren wird ein leicht aufwärts gerichteter MOHRscher Kühler angeschlossen, in dessen Innenrohr ein Thermometer (hängt an einem Faden) liegt. Nun wird ein zweiter, lotrecht stehender Kühler angefügt, dessen Ableitungsrohr durch die Bohrung eines Stopfens in einen Weithals-Erlenmeyerkolben ragt, der mit einer Waschflasche verbunden ist. Der Erlenmeyerkolben steht in einer mit Eisstückchen gefüllten Glasschale. Nun mischt man in einem zweiten Erlenmeyerkolben (Vorsicht! Den Kolben kühlen!) 40 ml konzentrierte Schwefelsäure und 50 ml Äthanol (Primasprit), füllt das Gemisch in den Tropftrichter, läßt etwa 20 Tropfen zulaufen und erwärmt vorsichtig. Dabei muß der Kolben leicht geschüttelt werden, damit sich nicht zwei Flüssigkeitsschichten bilden. Vorsicht! Die Reaktion im Kolben setzt manchmal mit explosionsartiger Heftigkeit ein, wobei der Kolbenaufsatz weggerissen wird; es ist daher ratsam, mit Schutzbrille zu arbeiten. Wenn die Reaktion in Gang gekommen ist, läßt man das Gemisch aus dem Tropftrichter zutropfen. Dabei muß aber sehr vorsichtig erwärmt werden, da sonst der Kolbeninhalt stark aufschäumt und die

Flüssigkeit durch den Kühler nach oben gerissen wird. Die Temperatur im schräg aufwärts gerichteten Kühler soll nicht unter 30 °C (Kp. von Äthanal: 20,2 °C) liegen, sie darf aber auch nicht über 50 °C steigen, damit Äthanoldämpfe kondensieren und in das Reaktionsgemisch zurückgeführt werden. Die Vorlage muß gut gekühlt werden.

Ergebnis: Nach kurzer Zeit sammelt sich in dem als Vorlage dienenden Erlenmeyerkolben Äthanal an. Die Violettfärbung der fuchsinschwefligen Säure zeigt die Bildung eines Aldehyds an.

Erläuterung:

$$\underset{\text{Äthanol}}{3\,CH_3{-}CH_2{-}OH} + Na_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Äthanal}}{3\,CH_3{-}CHO} + Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O.$$

Die Umwandlung von Dichromat zu Chrom(III)-sulfat ist am Farbumschlag im Kolben (orange → grün) zu erkennen.

Bemerkungen: Will man reines Äthanal darstellen, so muß die Weiteroxydation des entstandenen Äthanals zu Äthansäure verhindert werden. Man bringt Äthanol und verdünnte Schwefelsäure in den Kolben und läßt das Oxydationsgemisch (Natriumdichromat und verdünnte Schwefelsäure) langsam in dem Maße zutropfen, wie es verbraucht wird, so daß davon niemals ein Überschuß im Kolben vorhanden ist. Ferner leitet man durch das Reaktionsgemisch dauernd einen Kohlendioxidstrom, der das gebildete Äthanal sofort aus dem siedenden Gemisch ableitet und auf diese Weise der weiteren Oxydation entzieht. Das Äthanal wird in Äthoxyäthan aufgefangen, das durch eine Kältemischung[1] auf wenigstens — 10 °C abgekühlt ist. Wenn die Oxydation von Äthanol zu Äthanal im Kleinversuch durchgeführt werden soll, dann löst man 2 g Dichromat in 15 ml Wasser und gibt diese Lösung in ein mit seitlichem Ansatzrohr versehenes Reagenzglas (200 mm × 30 mm), das in einem Stativ befestigt ist (Abb. 35). Das Glas wird mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung das Rohr eines Tropftrichters geführt ist. Das seitliche Ansatzrohr wird mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, dessen langer Schenkel in ein zur Hälfte mit fuchsinschwefliger Säure gefülltes Reagenzglas (100 mm × 12 mm) taucht. Aus dem Tropftrichter läßt man langsam ein Gemisch von 3 ml Äthanol (Primasprit) und 2 ml konzentrierter Schwefelsäure zutropfen, wobei das große Reagenzglas mit der Dichromatlösung leicht erwärmt wird. Es bildet sich bald Äthanal, das überdestilliert und die fuchsinschweflige Säure violett färbt. Diese Durchführung ist völlig gefahrlos.

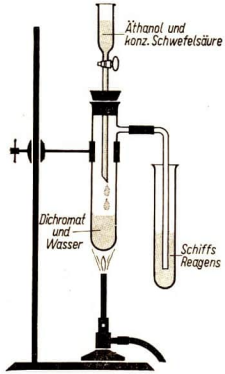


Abb. 35
Darstellung von Äthanal durch Oxydation von Äthanol

[1] Zum Beispiel: 100 Teile zerkleinertes Eis und 33 Teile Natriumchlorid (– 21 °C), 100 Teile zerkleinertes Eis und 25 Teile Ammoniumchlorid (– 15 °C).

109 Farbreaktion von Äthanal (Azetaldehyd)

Reagenzglas, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette
Äthanal (Azetaldehyd), Äthansäure konzentriert (Eisessig), 5%ige Lösung von Natriumpentazyanonitrosoferrat (Natriumnitrosoprussiat), Natronlauge 10%ig

Durchführung: Man versetzt 5 Tropfen Äthanal mit 5 ml Wasser und 1 ml 10%iger Natronlauge. Dann gibt man unter Schütteln tropfenweise 5%ige Lösung von Natriumpentazyanonitrosoferrat (Natriumnitrosoprussiat) zu.

Ergebnis: Die Lösung färbt sich blutrot.

Weiterführung: Man säuert die Lösung mit konzentrierter Äthansäure an.

Ergebnis: Die Farbe verblaßt, schlägt dann nach einem schmutzigen Hellgelb und schließlich nach Hellgrün um (Unterschied zu Propanon; vgl. Versuch 126).

Erläuterung: Die Farbreaktion mit Natriumpentazyanonitrosoferrat wird von Verbindungen gegeben, die die Gruppe $CH_3 \cdot CO -$ enthalten.

110 Polymerisation von Äthanal (Azetaldehyd) zu Paraldehyd und Depolymerisation des Paraldehyds

a) Erlenmeyerkolben, Becherglas, kleiner Scheidetrichter
Frisch destilliertes Äthanal (Azetaldehyd), Schwefelsäure konzentriert

b) Fraktionierkolben, Kühler mit Kolonne, Vorlage, Becherglas, Brenner, Dreifuß, Wasserbad, Eiswasser, Thermometer
Paraldehyd, Schwefelsäure konzentriert

Durchführung a: Man füllt 5 ml frisch destilliertes Äthanal in einen Erlenmeyerkolben, hält diesen in ein größeres Becherglas mit Kühlwasser und versetzt das Äthanal vorsichtig mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure (Vorsicht! Heftige Reaktion). Nach längerem Stehenlassen gibt man Wasser zu dem Reaktionsgemisch, schüttelt im Scheidetrichter kräftig aus und trennt den in Wasser unlöslichen Paraldehyd von dem nunmehr säurehaltigen Wasser.

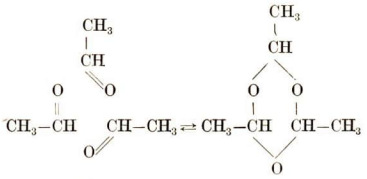
Ergebnis: Unter heftiger Reaktion (falls nicht gekühlt wird, unter Sieden der Flüssigkeit) hat sich Paraldehyd gebildet.

Weiterführung: Man führt mit dem gewonnenen Paraldehyd die Aldehydreaktionen aus (Silberspiegel, Versuch 116; Reduktion von Fehlingscher Lösung, Versuch 117, Schiffsche Probe, Versuch 120).

Ergebnis: Die Aldehydreaktionen fallen negativ aus.

Erläuterung: Unter den angegebenen Bedingungen findet eine Polymerisation des Äthanals zu Paraldehyd statt. Äthanal hat eine Siedetemperatur von 20,2 °C, Paraldehyd indessen siedet bei 124 °C. Er ist im Gegensatz zum Paraformaldehyd (Versuch 98) eine einheitliche Substanz mit niedrigem Molekulargewicht[1]. Bei der Polymerisation lagern sich drei Moleküle Äthanal zusammen. Da Paraldehyd keine Aldehydreaktionen mehr zeigt, nimmt man an, daß ihm eine ringförmige Struktur ohne Doppelbindungen zugrunde liegt:

[1] Das Molekulargewicht ergibt sich aus der Bestimmung der Dampfdichte.



Äthanal Paraldehyd

$$3\,CH_3{-}CHO \rightleftarrows C_6H_{12}O_3.$$

Die Polymerisation, die unter gewöhnlichen Bedingungen allmählich eintritt, wird bereits durch Spuren von Säuren katalytisch beschleunigt.

Durchführung b: In einem Fraktionierkolben wird Paraldehyd mit einem Tropfen konzentrierte Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad mit aufgesetzter Kolonne destilliert[1], die Vorlage wird mit Eiswasser gekühlt (Abb. 36).

Ergebnis: In der Vorlage kondensiert Äthanal, das bereits an seinem charakteristischen Geruch erkannt werden kann.

Erläuterung: Stört man das Gleichgewicht zwischen Äthanal und Paraldehyd, indem man das Äthanal abdestilliert, so zerfällt der Paraldehyd in gleichem Maße weiter, da auf Grund des Massenwirkungsgesetzes die Gleichgewichtskonstante erhalten bleiben muß. Man kann so den Paraldehyd vollständig wieder in Äthanal umwandeln. Die Reaktion wird zur Herstellung von frischem Äthanal verwendet.

Bemerkung: Die Destillation mit Kolonne ist nötig, damit nur Äthanal überdestilliert. Der Dampf des schwerer flüchtigen Paraldehyds kondensiert in der Kolonne.

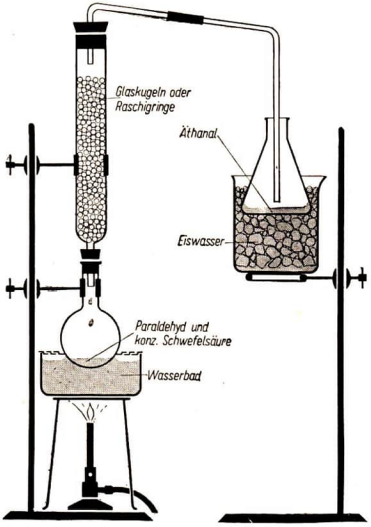


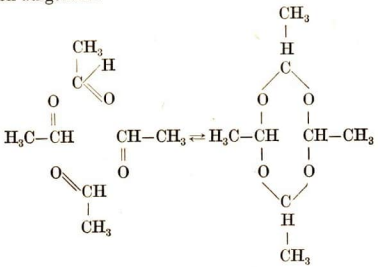
Abb. 36 Depolymerisation von Paraldehyd

[1] Die fraktionierte Destillation kann auch behelfsmäßig in einem gewöhnlichen Destilliergerät durchgeführt werden.

111 Polymerisation des Äthanals (Azetaldehyds) zu Metaldehyd

Chlorwasserstoffentwickler, Eis, Reagenzglas, Erlenmeyerkolben (100 ml), Becherglas, Nutsche mit Rundfilter, Wasserstrahlpumpe, Stativmaterial, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Glas- und Schlauchverbindungen
Äthanal (Azetaldehyd), trockenes Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben löst man 3 ml Äthanal in 6 ml trockenem Äthoxyäthan (Diäthyläther), dabei kühlt man den Kolben in Eiswasser (Vorsicht beim Arbeiten mit Äthoxyäthan! Flammen löschen! Feuergefährlich!). Dann leitet man aus einem Chlorwasserstoffentwickler Chlorwasserstoff in das Reaktionsgemisch.
Ergebnis: Nach einiger Zeit scheidet sich fester Metaldehyd ab.
Weiterführung: Man saugt den Metaldehyd auf einer Nutsche ab und wäscht ihn mit Äthoxyäthan aus. Eine Probe des kristallisierten Metaldehyds wird im Reagenzglas zunächst sehr gelinde, später stärker erwärmt.
Ergebnis: Metaldehyd sublimiert bei gelindem Erwärmen und kondensiert an den oberen, kühleren Stellen des Reagenzglases. Beim Erhitzen findet außerdem Depolymerisation zu Äthanal statt.
Weiterführung: Eine Probe des gebildeten Metaldehyds wird entzündet.
Ergebnis: Metaldehyd brennt.
Erläuterung: Während die Polymerisation zu Paraldehyd bei erhöhter Temperatur vor sich geht, bildet sich bei tieferer Temperatur aus Äthanal Metaldehyd. Sein Molekulargewicht kann nach der Methode der Gefriertemperaturerniedrigung bestimmt werden. Metaldehyd gibt (ebenso wie Paraldehyd) keine Aldehydreaktionen. Der dem Metaldehyd zugrunde liegende heterozyklische Ring ist aus 4 Kohlenstoff- und 4 Sauerstoffatomen aufgebaut:



Äthanal Metaldehyd

$$4\,CH_3 \cdot CHO \rightleftharpoons (C_2H_4O)_4.$$

Im Gegensatz zum flüssigen Paraldehyd ist Metaldehyd fest und kristallisiert in Nadeln. Metaldehyd beginnt bei 112 °C zu sublimieren. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt Depolymerisation zu Äthanal. In begrenztem Umfang wird Metaldehyd als Brennstoff bei Forschungsreisen, Wanderungen usw. unter dem Namen „Meta" (Hartspiritus) verwendet.

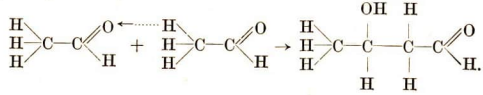
Polymerisation von Äthanal (Azetaldehyd) zu 3-Hydroxybutanal (Aldol) 112

Reagenzglas, Spritzflasche mit Wasser, Brenner
Äthanal (Azetaldehyd), Natronlauge 1%ig

Durchführung: In einem Reagenzglas löst man etwa 0,5 ml Äthanal in 2 ml Wasser und gibt 1 ml stark verdünnte Natronlauge hinzu. Dann erwärmt man das Gemisch und prüft den Geruch der entweichenden Dämpfe.

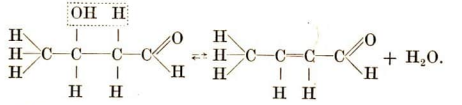
Ergebnis: Das Gemisch färbt sich leicht gelb. Es tritt der charakteristische Geruch des Butenal-(2,1) auf.

Erläuterung: In schwach alkalischen Lösungen vereinigen sich zwei Moleküle Äthanal zu Aldol (*Ald*ehydalkoh*ol*):



Äthanal Äthanal 3-Hydroxybutanal (Aldol)

Bei dieser Reaktion tritt ein Wasserstoffatom vom Kohlenstoff des einen Äthanalmoleküls zum Sauerstoff des benachbarten Moleküls über, während gleichzeitig eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen den beiden Aldehydmolekülen gebildet wird. Da keine Nebenprodukte auftreten bzw. Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukt die gleiche prozentuale Zusammensetzung aufweisen, ist die Aldolbildung eine Polymerisation (Dimerisation). Aldol ist eine Flüssigkeit, die leicht unter Abspaltung von Wasser (vor allem beim Erhitzen) in Butenal-(2,1) (Krotonaldehyd) übergeht:



3-Hydroxybutanal (Aldol) Butenal-(2,1) (Krotonaldehyd)

Die Butenalbildung aus 3-Hydroxybutanal ist eine Gleichgewichtsreaktion.

Polymerisation von Äthanal (Azetaldehyd) zu Aldehydharzen 113

2 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell, Brenner, Schutzbrille
Äthanal (Azetaldehyd), Natronlauge 50%ig

Durchführung a: Man löst 1 ml Äthanal in etwa 3 ml Wasser, gibt 3 ml 50%ige Natronlauge hinzu und erwärmt.

Ergebnis: Es scheiden sich gelbe bis gelbbraune Aldehydharze ab; manchmal färbt sich nur die Lösung gelbbraun.

Durchführung b: Man versetzt in einem Reagenzglas, das im Reagenzglasgestell steht (Vorsicht! Das Glas darf auf keinen Fall in der Hand gehalten werden), höchstens 2 ml Äthanal, diesmal ohne Wasserzusatz, mit etwa 2 ml 50%iger Natronlauge.
Ergebnis: Es bilden sich dunkelbraun gefärbte Aldehydharze. Die Reaktion ist exotherm und verläuft meist mit so großer Heftigkeit, daß Teile des Reaktionsgemisches aus dem Reagenzglas herausspritzen. Achtung! Die Hydroxidlösung stets mit ausgestrecktem Arm zugießen. Mit Schutzbrille arbeiten!
Erläuterung: Bei Einwirkung hochkonzentrierter Lösungen von Alkalimetallhydroxiden entstehen aus Äthanal gefärbte Aldehydharze (Gemische hochmolekularer Stoffe), während beim Methanal unter gleichen Reaktionsbedingungen Disproportionierung zu Methanol und Methansäure eintritt (Versuch 103).

114 Addition von Ammoniak an Äthanal (Azetaldehyd)

Fraktionierkolben (250 ml, Rohransatz oben), Tropftrichter, 2 Trockentürme, Enghals-Erlenmeyerkolben (50 ml), Stativmaterial, Glasrohre, durchbohrte Stopfen, Glaswolle, Schlauchverbindungen, Spatellöffel
Äthanal (Azetaldehyd), Ammoniaklösung 25%ig, Natronkalk, Natriumhydroxid (Plätzchen), Äthoxyäthan (Diäthyläther) wasserfrei

Durchführung: Der Aufbau der Apparatur erfolgt nach Abbildung 37. In den Fraktionierkolben gibt man zwei Spatellöffel Natriumhydroxid in Plätzchenform. Die Trokkentürme enthalten Natronkalk, dem Natriumhydroxid-Plätzchen zugemischt sind. In den Tropftrichter füllt man konzentrierte Ammoniaklösung, in den Erlenmeyerkolben eine Lösung von wasserfreiem Äthanal in der gleichen Menge wasserfreiem Äthoxyäthan (Diäthyläther). Nun läßt man konzentrierte Ammoniaklösung auf Natriumhydroxid tropfen, so daß ein mäßiger Ammoniakstrom entsteht. Dem Ammoniak wird in den Trockentürmen der Rest von Feuchtigkeit entzogen, da der Versuch nur bei völliger Abwesenheit von Wasser gelingt.

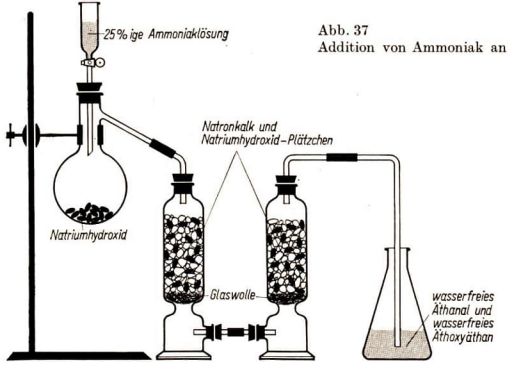
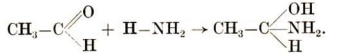


Abb. 37
Addition von Ammoniak an Äthanal

Ergebnis: Nach kurzer Zeit scheiden sich im Erlenmeyerkolben Kristalle eines Additionsproduktes ab.
Erläuterung: An Äthanal und seine höheren Homologen läßt sich Ammoniak verhältnismäßig leicht anlagern, wobei die kristallisierenden „Aldehydammoniake" entstehen. Primär erfolgt bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf eine ätherische Alkanallösung die Addition des ersteren an die Oxogruppe des Alkanals, z. B



Äthanal Ammoniak

Solche Zwischenprodukte sind jedoch nur in vereinzelten Fällen beständig; meist bilden sie unter Wasserabspaltung Aldimine, die zu trimeren Verbindungen polymerisieren. Durch verdünnte Säuren werden die Aldehydammoniake wieder in die Ausgangsstoffe gespalten.

Darstellung von Tribromäthanal (Bromal) 115

2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Tropfpipette
Brom, Äthanal (Azetaldehyd), Kohlendisulfid (Schwefelkohlenstoff), Lackmuspapier (blau)

Durchführung: In einem Reagenzglas löst man 5 Tropfen Brom in 2 ml Kohlendisulfid, in einem anderen Reagenzglas 1 ml Äthanal in 2 ml Kohlendisulfid. Dann wird die Bromlösung in die Äthanallösung gegeben.
Ergebnis: Die Braunfärbung verschwindet nach einiger Zeit. Die Umsetzung erfolgt rasch, wenn man das Gemisch dem Sonnenlicht aussetzt.
Weiterführung: Nach Entfärbung wird das Reaktionsgemisch mit blauem Lackmuspapier geprüft.
Ergebnis: Lackmuspapier wird gerötet.
Erläuterung: Der Wasserstoff der Methylgruppe im Äthanal wird schrittweise durch Brom substituiert:

$$CH_3{-}CHO + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CHO + HBr,$$
$$CH_2Br{-}CHO + Br_2 \rightarrow CHBr_2{-}CHO + HBr,$$
$$CHBr_2{-}CHO + Br_2 \rightarrow CBr_3{-}CHO + HBr.$$

Mit Wasser geht Tribromäthanal in Bromalhydrat über.
Achtung! Tribromäthanal ist giftig!

Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung durch Methanal (Formaldehyd) und Äthanal (Azetaldehyd) 116

3 Bechergläser, 4 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Tropfpipette, Fettstift
Silbernitratlösung 5%ig, Ammoniaklösung 10%ig, Natronlauge 10%ig, Methanallösung 35- bis 40%ig (Formalin), Äthanal (Azetaldehyd), Chromschwefelsäure

Durchführung: Man versetzt in einem Becherglas 20 ml 5%ige Silbernitratlösung tropfenweise mit so viel 10%iger Ammoniaklösung, daß sich der zuerst ausfallende braune Niederschlag gerade wieder löst. Die so gebildete ammoniakalische

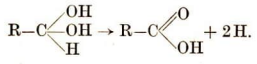
Silbernitratlösung wird auf 4 Reagenzgläser verteilt, die vorher durch Chromschwefelsäure und mehrmaliges Spülen mit Wasser gründlich gereinigt worden sind. Außerdem gibt man in 2 Gläser je 5 Tropfen 10%ige Natronlauge (Beschriftung der Gläser mit Fettstift). Dann fügt man zu je zwei Proben (mit und ohne Natronlauge) je 3 Tropfen Methanallösung (Formalin), zu den beiden anderen die gleiche Menge Äthanal zu. Man stellt die Gläser in ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas. Sobald die Silberabscheidung beginnt, nimmt man die Gläser aus dem heißen Wasser und stellt sie erschütterungsfrei in ein leeres Becherglas.

Ergebnis: Die ammoniakalische Silbernitratlösung wird zu Silber reduziert, das die Flüssigkeit dunkel färbt und an der Glaswandung einen Spiegel bildet. In den mit Natronlauge versetzten Proben setzt die Reaktion rascher ein als in den anderen.

Erläuterung: Die Aldehyde lassen sich leicht zu den entsprechenden Säuren oxydieren und wirken daher als Reduktionsmittel. In wäßriger Lösung entstehen zunächst durch Wasseranlagerung unbeständige Aldehydhydrate, die meist nicht isoliert werden können:

Methanal — Methandiol (Formaldehydhydrat) — Äthanal — Äthandiol-(1,1) (Azetaldehydhydrat)

Diese Aldehydhydrate werden nunmehr durch vorhandene Oxydationsmittel, zum Beispiel durch Silberionen, oxydiert:



Aldehydhydrat — Säure

Der entstehende Wasserstoff wird von den Silberionen Ag^+ zu Wasserstoffionen H^- oxydiert. Diese bilden in der alkalischen Lösung Wasser:

$$2H + 2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2Ag\downarrow.$$

Betrachtet man die Gesamtreaktion, so entsteht nicht die Säure, sondern in alkalischer Lösung das entsprechende Salz. Für die Reaktion mit Methanal ist außerdem der Umstand von Bedeutung, daß die hierbei gebildete Methansäure beziehungsweise ihre Salze ebenfalls auf die ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierend wirken, wobei die Methansäure zu Kohlendioxid (liefert im alkalischen Medium Karbonat) und Wasser oxydiert wird.

$4[Ag(NH_3)_2]\,NO_3 + HCHO + 2H_2O \rightarrow 4Ag + 4NH_4NO_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3.$

Äthanal wird durch Oxydation in Äthansäure beziehungsweise Äthanate umgewandelt, die im Gegensatz zu Methansäure und Methanaten nicht reduzierend wirken.

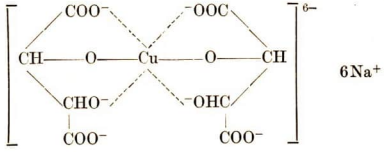
$2[Ag(NH_3)_2]NO_3 + CH_3{-}CHO + H_2O \rightarrow 2Ag + 2NH_4NO_3 + CH_3{-}COO{-}NH_4 + NH_3.$

Die vorhandene Natronlauge steigert die Empfindlichkeit der Silberreaktion, da sie das Gleichgewicht der Reaktion nach der rechten Seite verschiebt. Ketone wirken nicht reduzierend, so daß man Aldehyde durch ihre Reduktionswirkung von den Ketonen unterscheiden kann (siehe Versuch 129).

Reduktion von FEHLINGscher Lösung durch Methanal (Formaldehyd) und Äthanal (Azetaldehyd) 117

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner
Fehlingsche Lösung I und II, Methanallösung 35- bis 40%ig (Formalin), Äthanal (Azetaldehyd)

Durchführung: Man mischt in einem Reagenzglas gleiche Teile FEHLINGsche Lösung I und II und verteilt die entstandene tiefblaue Lösung auf 2 Reagenzgläser. In das erste Glas gibt man einige Tropfen Methanallösung, in das zweite Glas die gleiche Menge Äthanal. Dann werden beide Gemische unter dauerndem Schütteln zum Sieden erhitzt (Vorsicht! Siedeverzug!).
Ergebnis: Im Reagenzglas, das Methanal enthielt, bildet sich Kupfer, häufig sogar ein Kupferspiegel. Im anderen Glas bildet sich ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid.
Erläuterung: Beim Mischen von FEHLINGscher Lösung I und II bildet sich ein wasserlöslicher, tiefblauer Kupfer(II)-tartrat-komplex:



Diese komplexe Kupfer(II)-verbindung wird durch Methanal zu Kupfer reduziert, wobei das Methanal zu Methansäure (bildet mit Hydroxidlösung Methanat) oxydiert wird. Zur Vereinfachung ist in die nachfolgenden Reaktionsgleichungen an Stelle des komplexen Kupfer(II)-salzes nur Kupfersulfat eingesetzt.

$$CuSO_4 + 3\,NaOH + HCHO \rightarrow Cu + Na_2SO_4 + HCOO{-}Na + 2\,H_2O.$$

Äthanal reduziert das Kupfer(II)-salz zu Kupfer(I)-oxid und wird dabei zu Äthansäure oxydiert, die mit der Natronlauge der FEHLINGschen Lösung Natriumäthanat bildet.

$$2\,CuSO_4 + 5\,NaOH + CH_3{-}CHO \rightarrow Cu_2O\downarrow + 2\,Na_2SO_4 + CH_3{-}COO{-}Na + 3\,H_2O.$$

Bemerkung: Das Kupfer(I)-oxid fällt am Beginn der Reaktion als gelber Stoff (Gel) aus, der bei weiterem Erhitzen durch Teilchenvergrößerung ziegelrot gefärbt wird.

Reduktion von HAINES Reagens durch Methanal (Formaldehyd) und Äthanal (Azetaldehyd) 118

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner
Haines Reagens, 35- bis 40%ige Methanallösung (Formalin), Äthanal (Azetaldehyd)

Durchführung: Man gibt in zwei Reagenzgläser je 5 ml HAINES Reagens, fügt in das eine Glas einige Tropfen Methanallösung, in das andere die gleiche Menge Äthanal hinzu und erhitzt unter dauerndem Schütteln zum Sieden (Vorsicht! Siedeverzug!).
Ergebnis: Wie beim Arbeiten mit FEHLINGscher Lösung.

Erläuterung: HAINES Reagens enthält (ähnlich wie die FEHLINGsche Lösung) eine Kupfer(II)-komplexverbindung, die durch die Alkanale reduziert wird, wobei die Alkanale zu Säuren oxydiert werden. Letztere werden durch die Natronlauge des Reagens zu Salzen neutralisiert.

119 Reduktion von NYLANDERS Reagens durch Methanal (Formaldehyd) und Äthanal (Azetaldehyd)

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner
Nylanders Reagens, 35- bis 40%ige Methanallösung (Formalin), Äthanal (Azetaldehyd)

Durchführung: Man gibt in 2 Reagenzgläser je 5 ml NYLANDERS Reagens, fügt kleine Mengen Methanallösung beziehungsweise Äthanal hinzu und erhitzt unter dauerndem Schütteln zum Sieden (Vorsicht! Siedeverzug!).
Ergebnis: Es fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Unter Umständen (selten) bildet sich ein Metallspiegel.
Erläuterung: NYLANDERS Reagens enthält eine komplexe Wismutverbindung (Wismut(III)-tartratkomplex), der durch Alkanale zu Wismut reduziert wird. Zur Vereinfachung ist in die nachfolgende Reaktionsgleichung das (zur Herstellung des Reagens verwendete) Wismut(III)-nitrat eingesetzt:

$$2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,CH_3{-}CHO + 9\,NaOH \rightarrow 2\,Bi + 6\,NaNO_3 + 3\,CH_3{-}COONa + 6\,H_2O.$$

120 Reaktion von Methanal (Formaldehyd) und Äthanal (Azetaldehyd) mit fuchsinschwefliger Säure (SCHIFFsche Probe)

2 Reagenzgläser, Brenner
Fuchsinschweflige Säure (Schiffs Reagens), 35- bis 40%ige Methanallösung (Formalin), Äthanal (Azetaldehyd), Salzsäure konzentriert

Vorprüfung: Man erhitzt in einem Reagenzglas 1 ml fuchsinschweflige Säure ohne Chemikalienzusatz und kühlt dann wieder ab.
Ergebnis: Es tritt eine vorübergehende Rotfärbung auf.
Durchführung: Man versetzt in Reagenzgläsern je 3 ml fuchsinschweflige Säure mit:

a) einem Tropfen Methanallösung,
b) einem Tropfen Äthanal

und beobachtet die bei Raumtemperatur auftretenden Farbveränderungen.
Ergebnis: Bereits in der Kälte tritt intensive Violettfärbung ein.
Weiterführung: Zu den Proben a und b gibt man reichlich konzentrierte Salzsäure.
Ergebnis: Während die Probe mit Methanal bläulich wird, verblaßt die Farbe der Probe mit Äthanal.
Erläuterung: Diese Reaktion, die nicht auf dem Reduktionsvermögen der Alkanale beruht, dient zur Unterscheidung von Alkanalen und Alkanonen. Letztere geben mit fuchsinschwefliger Säure keine Farbreaktion.
Durch das Verhalten der violetten Lösung bei Zugabe konzentrierter Salzsäure kann man Methanal von Äthanal und den anderen Alkanalen unterscheiden, da sich die höheren Alkanale wie Äthanal verhalten (Umschlag des violetten Farbtones nach

einem sehr hellen, schmutzigen Gelb bei Zugabe starker Säuren). Da sich primäre Alkanole leicht in Alkanale überführen lassen, dient die SCHIFFsche Probe indirekt auch zur Unterscheidung von Methanol und Äthanol: Man oxydiert zu Methanal und Äthanal und prüft dann wie oben angegeben (vgl. Versuch 75).

Alkanone (Ketone)

Darstellung von Propanon (Azeton) durch Trockendestillation von Kalziumäthanat (Kalziumazetat) 121

Der Versuch entspricht dem technischen Verfahren der Propanonherstellung aus „Graukalk", der bei der Verarbeitung des rohen Holzessigs als Zwischenprodukt anfällt.

Weithals-Erlenmeyerkolben, schwerschmelzbares Reagenzglas, Becherglas, Kühler, Vorstoß, Glasverbindungen, Stativmaterial, durchbohrter Stopfen, Brenner, Schlauchverbindungen
Pulverisiertes Kalziumäthanat (Kalziumazetat) wasserfrei, Eis

Durchführung: Man erhitzt etwa 20 g wasserfreies, pulverisiertes Kalziumäthanat in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas, das mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen und an ein Stativ gespannt ist. Durch den Stopfen wird ein schwach abwärts gebogenes kurzes Glasrohr geführt, das mit einem abwärts geneigten Kühler in Verbindung steht. Die Vorlage des Kühlers setzt man in ein Becherglas mit Eis (Abb. 38) und verbindet das Ableitungsrohr mit einem langen Schlauch, der am Fußboden oder im Freien endet. Nun stellt man das Kühlwasser an und erhitzt das Reagenzglas erst vorsichtig, dann stark.

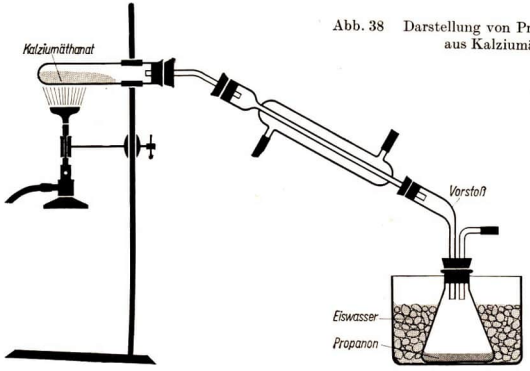


Abb. 38 Darstellung von Propanon aus Kalziumäthanat

Ergebnis: In der Vorlage sammelt sich rohes (verunreinigtes) Propanon an.
Erläuterung:

$$(CH_3COO)_2Ca \rightarrow CaCO_3 + CH_3{-}CO{-}CH_3.$$

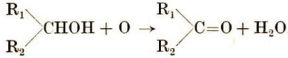
Kalziumäthanat — Propanon

Bemerkung: Das erhaltene Rohprodukt kann man durch Destillation reinigen (Siedetemperatur von Propanon 56,2 °C). Wegen der niedrigen Siedetemperatur verwendet man lange Kühler. Vorsicht! Propanon ist feuergefährlich!

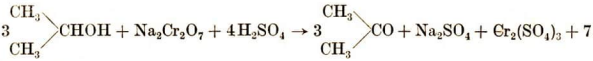
122 Bildung von Propanon (Azeton) durch Oxydation des sekundären Alkanols Propanol-(2)

Spritzflasche mit Wasser, Meßzylinder (10 ml), 2 Reagenzgläser, Tropfpipette, Waage
Propanol-(2) (Isopropylalkohol), Natriumdichromat, Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: Man löst in einem Reagenzglas 2 g Natriumdichromat in 5 ml Wasser und fügt 1 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu. In einem zweiten Reagenzglas mischt man 2 ml Propanol-(2) mit 1,5 ml Wasser und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure, gibt diese Mischung tropfenweise zur Dichromatlösung und erwärmt.
Ergebnis: Es bildet sich Propanon, kenntlich am Geruch.
Erläuterung: Durch Oxydation sekundärer Alkanole entstehen Alkanone (Ketone):



In obigem Versuch wird Propanol-(2) zu Propanon oxydiert:



Propanol-(2) (Isopropylalkohol) — Propanon

123 Löslichkeit des Propanons (Azetons) in Wasser und Aussalzen

2 Erlenmeyerkolben, Scheidetrichter
Propanon (Azeton), Kaliumkarbonat

Durchführung: Man prüft die Löslichkeit des Propanons in Wasser, indem man etwa gleiche Volumina beider Flüssigkeiten mischt.
Ergebnis: Propanon ist in Wasser löslich.
Weiterführung: Man gibt zu der Lösung bis zur Sättigung festes Kaliumkarbonat.
Ergebnis: Es tritt Entmischung ein. Die beiden Bestandteile (oben: Propanon; unten: Salzlösung) können mit Hilfe eines Scheidetrichters oder durch Dekantieren getrennt werden.
Erläuterung: Propanon ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Gibt man zu dem Gemisch ein Salz, so trennt sich das Propanon ziemlich vollständig von der wäßrigen Salzlösung, in der es nicht mehr löslich ist (Aussalzen).

2 Reagenzgläser, Glasstab, Reagenzglasgestell
Propanon (Azeton), Kolophonium, Fett, Wasser

Durchführung: Man gibt in zwei Reagenzgläser:

a) etwas Kolophonium (halbe Erbsengröße),
b) eine Messerspitze Schweinefett oder Rindertalg,

fügt je 3 ml Propanon hinzu, schüttelt und erwärmt etwas.
Ergebnis: Harz und Fett werden gelöst.
Weiterführung: Nach der Lösung füllt man die Reagenzgläser mit Wasser auf.
Ergebnis: Bei Verdünnung mit Wasser entstehen trübe Flüssigkeiten.
Erläuterung: Propanon ist ein gutes Lösungsmittel für viele organische Stoffe. Verdünnt man derartige Lösungen mit Wasser, so sinkt das Lösevermögen des Propanons, und die gelösten Stoffe fallen wieder aus.

Brennbarkeit des Propanons (Azetons) 125

2 Bechergläser, Abdampfschale aus Porzellan, Brenner
Propanon (Azeton), Barytwasser

Durchführung: Man bringt in eine Abdampfschale einige Milliliter Propanon und versucht, es zu entzünden.
Ergebnis: Propanon ist brennbar. Es verbrennt zu Wasser und Kohlendioxid. Nachweis der Verbrennungsprodukte durch Darüberhalten

a) eines kalten, trockenen Becherglases: Beschlag von Wassertröpfchen;
b) eines mit Barytwasser benetzten Becherglases: Ausfällen von (weißem) Bariumkarbonat.

Nachweis von Propanon (Azeton) mit Natriumpentazyanonitrosoferrat (Natriumnitrosoprussiat) 126

Reagenzglas, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette
Propanon (Azeton), Äthansäure konzentriert (Eisessig), 5%ige Lösung von Natriumpentazyanonitrosoferrat (Natriumnitrosoprussiat), Natronlauge 10%ig

Durchführung: Man versetzt 5 Tropfen Propanon mit 5 ml Wasser und 1 ml 10%iger Natronlauge und gibt unter Schütteln tropfenweise 5%ige Lösung von Natriumpentazyanonitrosoferrat hinzu.
Ergebnis: Die Lösung wird blutrot gefärbt.
Weiterführung: Man säuert die Lösung mit konzentrierter Äthansäure an.
Ergebnis: Die Färbung schlägt nach Kirschrot um.
Erläuterung: Die Farbreaktion mit Natriumpentazyanonitrosoferrat ist nicht typisch für Propanon. Sie tritt auch bei anderen Alkanonen, die die Gruppe $CH_3—CO—$ enthalten, auf. Auch Äthanal $CH_3—C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup H}$ enthält diese Gruppe und gibt daher ebenfalls mit Natriumpentazyanonitrosoferrat die Farbreaktion (vgl. Versuch 109).

127 Trichlormethan (Chloroform) und Trijodmethan (Jodoform) aus Propanon (Azeton)

2 Erlenmeyerkolben (50 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Tropfpipette
Propanon (Azeton), Jod-Kaliumjodidlösung, Chlorwasser, Natronlauge 10%ig

Durchführung: In zwei Erlenmeyerkolben mischt man je 3 ml Propanon mit 3 ml 10%iger Natronlauge und 15 ml Wasser. Dazu gibt man tropfenweise:

in Kolben a Jod-Kaliumjodidlösung,
in Kolben b Chlorwasser.

Die Gemische werden einige Minuten leicht erwärmt. Die Lösung in Kolben a darf keinesfalls durch überschüssiges Jod braun gefärbt sein.

Ergebnis: Im Kolben a scheiden sich gelbe Kristalle von Trijodmethan ab. Im Kolben b bildet sich eine Bodenschicht von Trichlormethan.

Erläuterung: Zu a: Zunächst entsteht 1,1,1-Trijodpropanon (Trijodazeton)

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + 3\,J_2 + 3\,NaOH \rightarrow CH_3{-}CO{-}CJ_3 + 3\,NaJ + 3\,H_2O.$$

Propanon — 1,1,1,-Trijodpropanon

Das Trijodpropanon wird durch Alkalimetallhydroxidlösung zu Trijodmethan und Äthansäure hydrolysiert. Letztere ergibt im alkalischen Medium Äthanat:

$$CH_3{-}CO{-}CJ_3 + NaOH \rightarrow CH_3{-}COONa + CHJ_3.$$

Natriumäthanat — Trijodmethan

Die Herstellung von Trijodmethan aus Propanon (Gleichung 1) unterscheidet sich von derjenigen aus Äthanol (Gleichung 2) dadurch, daß die Oxydation zur Karbonylstufe (—CO—) wegfällt. Dadurch wird weniger Jod verbraucht:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + 3\,J_2 + 4\,NaOH \rightarrow CHJ_3 + CH_3{-}COO{-}Na + 3\,NaJ + 3\,H_2O \quad (1)$$

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + 4\,J_2 + 6\,NaOH \rightarrow CHJ_3 + H{-}COO{-}Na + 5\,NaJ + 5\,H_2O. \quad (2)$$

Zu b: Die Bildung von Trichlormethan verläuft analog:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + 3\,Cl_2 + 3\,NaOH \rightarrow CH_3{-}CO{-}CCl_3 + 3\,NaCl + 3\,H_2O.$$

1,1,1,-Trichlorpropanon

$$CH_3{-}CO{-}CCl_3 + NaOH \rightarrow CH_3{-}COO{-}Na + CHCl_3.$$

Natriumäthanat — Trichlormethan

Bemerkung: Die Bildung von Trijodmethan auf die beschriebene Weise kann zum Nachweis von Äthanol beziehungsweise Propanon verwendet werden (LIEBENsche Jodoformprobe). Will man geringe Mengen von Trijodmethan nachweisen, so bringt man eine Spur des Niederschlages auf einen Objektträger. Bei mikroskopischer Betrachtung erkennt man die charakteristisch geformten, schwach gelb gefärbten Kristalle des Trijodmethans (sechsstrahlige Sterne).

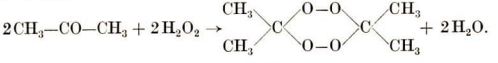
Bildung von Propanonperoxid (Azetonperoxid) 128

Erlenmeyerkolben (100 ml), großes Becherglas, Glasfilternutsche mit Saugflasche, Filtrierpapier, Exsikkator, Eisenschale, Dreifuß, Brenner, Spatellöffel, Wasserstrahlpumpe, Schlauchverbindungen
Propanon (Azeton), Wasserstoffperoxid 30%ig, Salzsäure konzentriert, Eis

Durchführung: Man mischt in einem kleinen Erlenmeyerkolben 10 ml Propanon mit 10 ml 30%igem Wasserstoffperoxid und 10 ml konzentrierter Salzsäure. Das Gemisch wird kräftig geschüttelt und durch Einsetzen des Kolbens in ein Becherglas mit Eiswasser gekühlt. Der ausfallende weiße kristalline Niederschlag wird mit Hilfe einer Glasfilternutsche abgesaugt, zwischen Filterpapier abgepreßt und dann im Exsikkator über Kalziumchlorid getrocknet. Nach etwa 24 Stunden ist die Substanz trocken. Etwa 1 g gibt man in eine Eisenschale und erhitzt diese über einem Brenner mit entleuchteter Flamme. Man kann auch eine kleine Menge der Substanz auf einem Spatel direkt in die Brennerflamme bringen.

Ergebnis: Beim Erhitzen tritt heftige Verpuffung ein.

Erläuterung: Propanon wird unter den angegebenen Bedingungen zu Propanonperoxid umgewandelt.



Propanon Propanonperoxid

Bemerkung: Da Propanonperoxid unter Umständen zum Zerfall neigt, soll die Substanz nicht in einer Vorratsflasche zu späterem Gebrauch aufbewahrt werden.

Verhalten von Propanon (Azeton) gegenüber FEHLINGscher Lösung und ammoniakalischer Silbernitratlösung 129

Reagenzgläser, Brenner, Reagenzglashalter
Propanon (Azeton), Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silbernitratlösung

Durchführung: Man gibt zu 2 Proben Propanon:

a) FEHLINGsche Lösung,
b) ammoniakalische Silbernitratlösung

und führt die Prüfungen entsprechend den Versuchen 116 und 117 durch.

Ergebnis: Propanon reduziert weder FEHLINGsche Lösung noch ammoniakalische Silbernitratlösung.

Erläuterung: Die Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden durch ihre größere Beständigkeit gegenüber oxydierenden Stoffen. Sie können nur unter Zerstörung des Kohlenstoffskeletts oxydiert werden; dazu reichen jedoch die verwendeten Oxydationsmittel nicht aus. Aldehyde hingegen können unter Beibehaltung des Kohlenstoffskeletts in Säuren übergehen. Bildet sich beim Propanon trotzdem ein kleiner Silberspiegel, so ist dies auf das Vorhandensein reduzierend wirkender Verunreinigungen zurückzuführen.

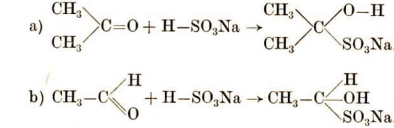
130 Addition von Natriumhydrogensulfit an Alkanone (Ketone) und Alkanale (Aldehyde)

2 Reagenzgläser, Stopfen
Propanon (Azeton), Äthanal (Azetaldehyd), konzentrierte Lösung von Natriumhydrogensulfit

Durchführung: Man mischt in Reagenzgläsern:

a) 5 ml Propanon
b) 5 ml Äthanal

mit je 5 ml konzentrierter (etwa 40%iger) Lösung von Natriumhydrogensulfit. Dann verschließt man die Gläser mit Stopfen und schüttelt kräftig.
Ergebnis: Es scheiden sich kristalline Stoffe ab.
Erläuterung: Werden Alkanale oder Alkanone mit einer konzentrierten Lösung von Natriumhydrogensulfit geschüttelt, so entstehen als kristallisierte Additionsprodukte die Natriumsalze von Hydroxysulfonsäuren:



Bei den höheren Homologen zerfallen diese Additionsprodukte beim Lösen in Wasser in ihre Bestandteile, bei den niederen Gliedern erst bei Einwirkung verdünnter Säuren oder basischer Lösungen (z. B. Natriumkarbonatlösung). Die Alkanal- beziehungsweise Alkanonhydrogensulfitverbindungen sind daher ein ausgezeichnetes Mittel, Alkanale oder Alkanone aus einem Gemisch verschiedener Stoffe zu isolieren.
Bemerkung: Das Natriumhydrogensulfit $NaHSO_3$ darf nicht mit Natriumdithionit $Na_2S_2O_4$ verwechselt werden; letzteres führt im Handel und in der chemischen Technik die irreführende Trivialbezeichnung „Hydrosulfit".

131 Kondensation von Propanon (Azeton) mit Benzaldehyd

Meßzylinder, Reagenzgläser, Nutsche mit Rundfilter, Wasserstrahlpumpe, kleine Kristallisierschale, Reagenzglashalter, Brenner
Propanon (Azeton), Benzaldehyd, Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Natronlauge 10%ig

Durchführung: In einem Reagenzglas mischt man 1 ml Propanon mit der doppelten Menge Benzaldehyd und 5 ml 95%iges Äthanol und fügt 1 ml 10%ige Natronlauge zu. Das Gemisch läßt man einige Zeit ganz schwach sieden, bis sich eine deutliche Gelbfärbung der Lösung zeigt. Dann kühlt man das Glas zuerst an der Luft und schließlich mit Leitungswasser ab.
Ergebnis: Es bildet sich ein dicker Kristallbrei.
Weiterführung: Man saugt den Niederschlag auf einer Nutsche ab und kristallisiert aus wenig Äthanol um.

wärmt man etwas und schüttelt so lange, bis sich das Gemisch entfärbt hat. Dann gibt man einige Tropfen des Reaktionsgemisches auf ein Stück vorher erwärmte Asbestpappe und prüft vorsichtig den Geruch.

Vorsicht! Die Zugabe von Brom und das Erwärmen des Reaktionsgemisches müssen entweder unter dem Abzug oder bei geöffneten Fenstern erfolgen. Die Chemikalien müssen in der angegebenen Reihenfolge zugesetzt werden. Keinesfalls darf man das Brom in das unverdünnte Propanon geben.

Ergebnis: Die von der heißen Asbestpappe aufsteigenden Dämpfe reizen die Nasen- und vor allem die Augenschleimhäute und bewirken Tränenfluß.

Achtung! Die Asbestpappe muß nach der Geruchsprobe sofort in das Freie gebracht werden und dort einige Zeit bleiben.

Erläuterung:

$$\underset{\text{Propanon}}{CH_3{-}CO{-}CH_3} + Br_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{Monobrompropanon}\\(\text{Bromazeton})}}{CH_2Br{-}CO{-}CH_3} + HBr.$$

Der entstehende Bromwasserstoff kann durch Zufügen von Kalziumkarbonat (Marmorstückchen) neutralisiert werden.

Monobrompropanon wird wegen seiner stark augenreizenden Wirkung als Tränengas (chemischer Kampfstoff) benutzt.

Alkoxyalkane (Äther)

Vorsicht beim Arbeiten mit Äthoxyäthan (Diäthyläther)! Gemische von Ätherdämpfen mit Luft sind sehr explosiv. Vorratsflaschen mit Äthoxyäthan müssen nach der Flüssigkeitsentnahme sofort wieder verschlossen werden. Beim Arbeiten mit Äthoxyäthan müssen alle Flammen gelöscht sein; da Äthoxyäthan sehr rasch verdunstet, können auch relativ weit entfernte Flammen Anlaß zu Bränden und Explosionen sein.

Darstellung von Äthoxyäthan (Diäthyläther) 133

2 Destillierkolben (500 ml), 2 Erlenmeyerkolben, Tropftrichter, Scheidetrichter, Mohrscher oder Liebig-Kühler, Brenner, Kühlgefäß (pneumatische Wanne), Stativmaterial, Stopfen, doppelt durchbohrter Stopfen, 2 einfach durchbohrte Stopfen, Schlauchverbindungen, trockener reiner Sand, Sandbad, Thermometer (bis + 200 °C), Wasserbad
Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (Primasprit), Schwefelsäure konzentriert, Natronlauge 10 %ig, gesättigte Natriumchloridlösung, wasserfreies Kalziumchlorid in Stücken, Eis

Durchführung: Ein Destillierkolben wird mit einem Gemisch von 25 ml konzentrierter Schwefelsäure und 35 ml Äthanol (96%ig) beschickt. Außerdem werden 5 g trokkener reiner Sand in den Kolben gegeben, um das Stoßen zu verhindern. Man spannt den Destillierkolben an ein Stativ und verschließt ihn mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein Thermometer mit der Quecksilberkugel bis in das Flüssigkeitsgemisch geführt wird, während die andere einen Tropftrichter aufnimmt, dessen Trichterrohr ebenfalls in die Flüssigkeit taucht (Abb. 39).
Das Ansatzrohr des Destillierkolbens verbindet man mit Hilfe eines Stopfens mit einem abwärts geneigten langen Kühler (Länge 60 bis 75 cm), dessen unteres Ende mit einem durchbohrten Stopfen fest in einen zweiten Destillierkolben eingesetzt ist, der als Vorlage dient. Durch einen Gummischlauch, der mit dem Ableitungsrohr der Vorlage verbunden ist, leitet man die schweren (nicht kondensierten) Äthoxyäthandämpfe in einen Abzug, in dem die Lockflammen gelöscht sind, oder ins Freie. Man setzt die Vorlage in ein Gefäß mit Eiswasser und sorgt für raschen Kühlwasserstrom im Kühler. Zuletzt füllt man den Tropftrichter mit Äthanol (95%). Nun erhitzt man das Reaktionsgemisch im Sandbad, bis das Thermometer im Kolben 140 °C anzeigt. Während der Destillation läßt man langsam Äthanol aus dem Tropftrichter nachfließen und hält so die Anfangsmenge etwa konstant. Das zugesetzte Äthanol soll jedoch im ganzen höchstens das Sechsfache der Anfangsmenge betragen, weil dann die Äthoxyäthanbildung aufhört und das Destillat steigende Mengen an Äthanol enthält.

! Vorsicht! Vor Beginn der Destillation überzeugt man sich, daß alle Verbindungen gasdicht sind. Bei Beendigung des Versuches müssen alle Flammen im Raum gelöscht und das heiße Sandbad entfernt werden, bevor man die Apparatur auseinandernimmt.

Soll das Destillat gereinigt werden, so schüttelt man es mit 10%iger Natronlauge und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung kräftig durch, um Verunrei-

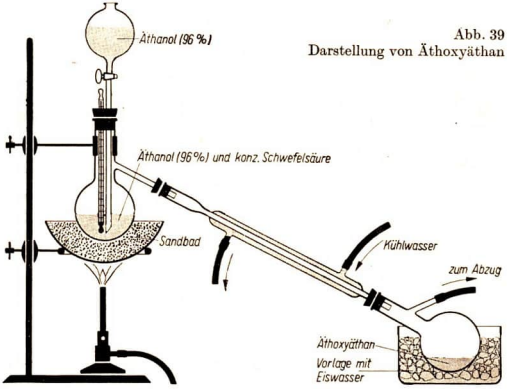


Abb. 39
Darstellung von Äthoxyäthan

nigungen durch Schwefeldioxid und Äthanol zu entfernen, und trennt die spezifisch leichtere Ätherschicht von der schwereren Wasserschicht im Scheidetrichter. Schließlich bringt man trockenes Kalziumchlorid (in Stücken) in das Äthoxyäthan und läßt dieses längere Zeit in einem verschlossenen Kolben stehen. Zuletzt wird das Äthoxyäthan bei gleicher Versuchsanordnung (jedoch ohne Tropftrichter) auf einem Wasserbad abdestilliert.

Ergebnis: Man erhält Äthoxyäthan (Diäthyläther) als wasserhelle Flüssigkeit.

Erläuterung: Die Bildung von Äthoxyäthan verläuft in zwei Stufen:

a) Das Äthanol setzt sich mit konzentrierter Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure (Äthylhydrogensulfat) und Wasser um:

$$\underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5{-}O{-}H} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{HO{-}SO_3H} \rightleftarrows \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5{-}O{-}SO_3H} + H_2O.$$

b) Beim Erwärmen reagiert die Äthylschwefelsäure mit weiterem Äthanol. Dieser Vorgang ist eine Esterspaltung durch einen Alkohol und wird deshalb als Alkoholyse bezeichnet. (Die Esterspaltung durch Wasser ist eine Hydrolyse).

$$C_2H_5{-}O{-}SO_3H + HO{-}C_2H_5 \rightleftarrows \underset{\text{Äthoxyäthan}}{C_2H_5{-}O{-}C_2H_5} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}.$$

Die Gesamtreaktion läßt sich durch folgende (summarische) Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_2H_5{-}OH \xrightarrow{\text{konz. } H_2SO_4} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O.$$

Äthanol — Äthoxyäthan

Verwendet man in Stufe a ein anderes Alkanol als in Stufe b (z. B. erst Äthanol und dann Methanol), so bildet sich ein „gemischter Äther":

$$C_2H_5{-}O\,\overline{SO_3H + HO}{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}O{-}C_2H_5 + H_2SO_4.$$

Äthylschwefelsäure — Methanol — Methoxyäthan (Methyläthyläther) — Schwefelsäure

Dadurch wird bewiesen, daß diese Art der Ätherbildung in zwei Stufen erfolgt.
Im Laufe der Reaktion wird die Schwefelsäure allmählich unwirksam, weil das (in Stufe a) gebildete Wasser sich anreichert und immer stärker der Bildung von Äthylschwefelsäure entgegenwirkt (Gleichgewichtsreaktion). Außerdem wird durch Nebenreaktionen ein Teil der Schwefelsäure zu Schwefeldioxid reduziert (daher die Reinigung des rohen Äthoxyäthans mit Natronlauge).
Bemerkung: Die Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure mit Äthanol kann je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Resultaten führen:

1. Bei Äthanolüberschuß und 140 °C bildet sich Äthoxyäthan (dieser Versuch).
2. Bei geringeren Äthanolmengen und höherer Temperatur bildet sich Äthen (Versuch 24).

Trocknen von Äthoxyäthan (Diäthyläther) 134

Vergleiche hierzu die Reaktion der Alkanole mit Natrium (Versuch 80).

a) Reagenzglas, Messer
Äthoxyäthan (Diäthyläther), Natrium
b) Weithalsflasche mit Glasstopfen, gerades Chlorkalziumrohr, trockene Flasche, durchbohrter Korkstopfen, Messer
Äthoxyäthan (Diäthyläther), Natrium, gekörntes Kalziumchlorid

Durchführung a: In einem Reagenzglas übergießt man ein erbsengroßes Stück Natrium mit trockenem Äthoxyäthan.
Ergebnis: Es tritt keine Reaktion ein.
Erläuterung: Alkoxyalkane sind sehr beständige Verbindungen, die mit Alkalimetallen nicht reagieren. Man verwendet daher Alkalimetalle zum Trocknen der Äther.
Durchführung b: (Trocknen des Äthoxyäthans; Darstellung von absolutem, das heißt äthanol- und wasserfreiem Äthoxyäthan): Man gießt das wasserhaltige Äthoxyäthan in eine Weithalsflasche, gibt gekörntes Kalziumchlorid hinzu und verschließt die Flasche sorgfältig. Nachdem das Gemisch mehrere Tage gestanden hat, wird das Äthoxyäthan durch ein Faltenfllter in eine zweite, trockene Flasche gefüllt, die dünne, frisch geschnittene Natriumscheiben enthält. (Steht eine Natriumpresse zur Verfügung, verwendet man einen langen, aufgerollten Natriumfaden.) Man verschließt

die Flasche mit einem durchbohrten Korkstopfen, durch den ein abwärts gebogenes, mit Kalziumchlorid gefülltes Trockenrohr geführt ist.
Ergebnis: Wenn die Wasserstoffentwicklung beendet ist, liegt das Äthoxyäthan in wasserfreier Form vor.
Erläuterung: Das Kalziumchlorid bindet die Hauptmenge des Wassers und Äthanols im Äthoxyäthan, indem es die Wasser- und Äthanolmoleküle anlagert:

$$CaCl_2 + 6\,H_2O \rightarrow CaCl_2{-}6\,H_2O.$$

Die letzten Reste des im Äthoxyäthan vorhandenen Wassers und Äthanols werden durch Natrium gebunden, dabei entstehen Natriumhydroxid beziehungsweise Natriumäthoxid ($C_2H_5 \cdot ONa$) und Wasserstoff:

$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2\uparrow,$$

$$2\,Na + 2\,C_2H_5{-}OH \rightarrow 2\,C_2H_5{-}ONa + H_2\uparrow.$$

Das entstehende Natriumhydroxid setzt sich als Kruste auf dem silberglänzenden Natrium ab.
Die Vortrocknung mit Kalziumchlorid ist unbedingt notwendig, da die Reaktion sonst so heftig werden kann, daß der Äther anfängt zu brennen. Man gießt das wasserfreie Äthoxyäthan nicht vom metallischen Natrium ab, da

a) Äthoxyäthan hygroskopisch ist, und sofort wieder Wasser aufnehmen würde,

b) metallisches Natrium die Peroxidbildung im Äthoxyäthan verhindert.

135 Löslichkeit des Äthoxyäthans (Diäthyläthers) in Wasser

4 Erlenmeyerkolben mit Stopfen, 2 Scheidetrichter, Abdampfschale aus Porzellan, Meßzylinder, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Äthoxyäthan (Diäthyläther) wasserfrei, Kupfersulfat (pulv.) wasserfrei

Durchführung: Man schüttelt in verschiedenen Erlenmeyerkolben:

a) Äthoxyäthan und Wasser im Verhältnis 1 : 20,

b) gleiche Mengen wasserfreies Äthoxyäthan und Wasser

und gießt das Gemisch jeweils in einen Scheidetrichter und läßt absetzen.
Ergebnis:

a) In großen Mengen Wasser lösen sich geringe Mengen Äthoxyäthan.

b) Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine leichtere ätherische Schicht, gesättigt mit Wasser, und eine schwerere Wasserschicht, gesättigt mit Äthoxyäthan.

Weiterführung: Man trennt die Probe b im Scheidetrichter, indem man das gesamte Wasser abfließen läßt. Dann setzt man zu dem Ätheranteil wasserfreies Kupfersulfat hinzu.
Ergebnis: Das weiße Kupfersulfat wird blau.
Weiterführung: Die im Scheidetrichter abgetrennte Wasserschicht erwärmt man gelinde in einer Abdampfschale.
Ergebnis: Es entweichen Dämpfe von Äthoxyäthan, die an ihrem Geruch erkannt werden.

Erläuterung: Das Wasser hat geringe Mengen Äthoxyäthan gelöst.

100 g Wasser von 16 °C lösen 7,5 g Äthoxyäthan
100 g Wasser von 18 °C lösen 7,9 g.
(Äthoxyäthan löst bei 22 °C 3 Vol.-% Wasser.)

Brennbarkeit des Äthoxyäthans (Diäthyläthers) und Dichte seiner Dämpfe 136

Der Versuch ist wichtig zur Demonstration der Gefahrenquellen bei Ätherversuchen. Durchführung c und d zeigen gleichzeitig die hohe Dichte der Dämpfe von Äthoxyäthan. Durchführung d zeigt außerdem die Bildung kriechender Dämpfe von Äthoxyäthan als Gefahrenquelle beim Experimentieren mit Äthoxyäthan.

a) Flache Eisenschale oder Uhrglasschale, Holzspan
Äthoxyäthan (Diäthyläther)

b) Eisenschale, Brenner, Dreifuß, Wasserbad, Holzspan
Äthoxyäthan (Diäthyläther)

c) Pulvertrichter, gewinkeltes, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, Stativ, Wattebausch
Äthoxyäthan (Diäthyläther)

d, e) Pulvertrichter, Brenner mit Sparflamme oder Kerze, Dreifuß, Stativ, Wattebausch, Blechstreifen 60 cm × 10 cm
Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung a: Man gießt einige Milliliter Äthoxyäthan in eine nicht zu kalte Eisenschale oder eine Uhrglasschale und nähert der Flüssigkeitsoberfläche sehr langsam einen brennenden Span.
Ergebnis: Bereits vor dem Erreichen der Flüssigkeitsoberfläche springt die Flamme über, und das Äthoxyäthan fängt Feuer.
Erläuterung: Es haben sich Dämpfe von Äthoxyäthan gebildet. Besonders leicht erfolgt das Überspringen, wenn man die Flamme dicht an der Tischplatte auf die Schale zu bewegt, da Dämpfe von Äthoxyäthan eine größere Dichte als Luft haben und „Kriechströme" bilden.
Durchführung b: Man erhitzt das Wasser in einem Wasserbad, löscht dann die Flamme, stellt eine Metallschale auf das erhitzte Wasser und gießt einige Milliliter Äthoxyäthan in die Schale. Dann nähert man einen brennenden Holzspan vorsichtig und langsam der Ätherschale.
Egebnis: Das Äthoxyäthan entzündet sich schon aus größerer Entfernung, da eine wesentlich größere Menge als bei Durchführung a verdunstet ist.
Durchführung c: Man spannt einen Trichter in ein Stativ und verbindet das Trichterrohr über ein Schlauchstück mit einem nach unten hängenden, rechtwinklig gebogenen Glasrohr, dessen Ende zur

Abb. 40 Dichte von Äthoxyäthandämpfen

Spitze ausgezogen ist (Abb. 40). Dann tränkt man einen Wattebausch mit Äthoxyäthan, legt ihn in den Trichter und entzündet die aus dem Glasrohr austretenden Dämpfe.

Ergebnis: Das Äthoxyäthan verdunstet. Da die Dämpfe von Äthoxyäthan eine 2,6fache Dichte wie Luft haben, sinken sie nach unten und können an der Austrittsöffnung entzündet werden.

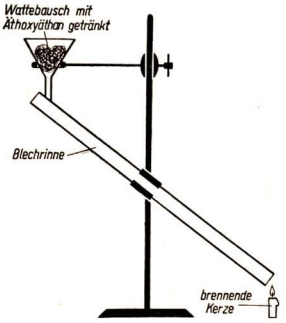


Abb. 41
Kriechende Dämpfe von Äthoxyäthan

Durchführung d: Man knickt den Blechstreifen zu einer Rinne und spannt diese geneigt an ein Stativ. Am oberen Ende der Rinne befestigt man einen Pulvertrichter so am Stativ, daß er mit dem Trichterrohr in die Rinne ragt (Abb. 41), und stellt am unteren Ende der Rinne eine brennende Kerze oder einen mit Sparflamme brennenden Brenner auf. Dann tränkt man einen Wattebausch mit Äthoxyäthan und gibt ihn in den Trichter. Dabei ist jede Luftbewegung (auch heftiges Atmen) zu vermeiden.

Ergebnis: Nach einiger Zeit entzünden sich die durch den Trichter und die Rinne abwärts strömenden Dämpfe von Äthoxyäthan an der Flamme. Die Flamme schlägt in der Rinne aufwärts bis zum Trichterrohr.

Durchführung e: Man wiederholt Durchführung d, leitet aber die Dämpfe von Äthoxyäthan aus der Rinne gegen einen vorher erhitzten Dreifuß.

Ergebnis: Äthoxyäthan fängt Feuer.

Bemerkung: Der Versuch zeigt eine Gefahrenquelle beim Experimentieren mit Äthoxyäthan. Nicht nur offene Flammen, sondern auch heiße Geräte, zum Beispiel erhitzte Dreifüße oder Stativteile, können zu Äthoxyäthanexplosionen führen.

137 Nachweis von Peroxiden im abgestandenen Äthoxyäthan (Diäthyläther)

a) Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Spatellöffel
lange Zeit abgestandenes Äthoxyäthan (Diäthyläther), Eisenfeilspäne, Schwefelsäure 10%ig, Kaliumthiozyanatlösung 10%ig
b) zusätzlich noch über Natrium aufbewahrtes Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung a: In einem Reagenzglas versetzt man Eisenfeilspäne mit 10%iger Schwefelsäure und läßt das Gemisch einige Zeit stehen. Dann gießt man etwa 2 ml von der entstandenen Eisen(II)-sulfatlösung in ein zweites Reagenzglas, setzt 3 ml Äthoxyäthan, das lange Zeit in einer nur teilweise gefüllten Flasche gestanden hat, sowie einige Tropfen Kaliumthiozyanatlösung zu und schüttelt.

Ergebnis: Die Lösung färbt sich rot.

Erläuterung: Äthoxyäthan wird bei langem Stehen durch Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff zu Peroxiden, die sehr explosiv sind, oxydiert. Man nimmt an, daß zunächst eine Hydroperoxidverbindung $CH_3 \cdot CH(OOH) \cdot O \cdot C_2H_5$ entsteht, die in sekundärer Reaktion zum eigentlichen Peroxid $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CH_3$

umgewandelt wird. Das Peroxid oxydiert Eisen(II)- zu Eisen(III)-ionen, die sich mit Kaliumthiozyanat zu (rotem) Eisen(III)-thiozyanat umsetzen:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,KCNS \rightarrow 2\,Fe(CHS)_3 + 3\,K_2SO_4.$$

Eisen(III)-thiozyanat (rot)

Durchführung b: Man wiederholt den Versuch mit Äthoxyäthan, das über metallischem Natrium (Natriumdraht) aufbewahrt wurde.
Ergebnis: Die Reaktion fällt negativ aus.
Erläuterung: Da Natrium größere Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff als Äthoxyäthan besitzt, bilden sich in Gegenwart von Natrium keine Ätherperoxide.
Bemerkung: Die Peroxide im abgestandenen Äthoxyäthan können durch reduzierende Stoffe zerstört werden. Man schüttelt Äthoxyäthan mit einem Gemisch von Natriumhydrogensulfit und konzentrierter Eisen(II)-sulfatlösung mehrere Stunden, trennt das Äthoxyäthan im Scheidetrichter ab und neutralisiert es mit Alkalilauge. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser und Trocknen mit stückigem Kalziumchlorid bewahrt man das gereinigte Äthoxyäthan über Natrium in einer braunen Flasche im Dunkeln auf.

Anreichern von Jod oder Brom in Äthoxyäthan (Diäthyläther) beim Ausschütteln einer wäßrigen Lösung 138

2 Reagenzgläser mit Stopfen, Scheidetrichter (oder Tropftrichter), Abdampfschale
Äthoxyäthan (Diäthyläther), Jodwasser, Bromwasser

Durchführung: In Reagenzgläsern schüttelt man je 10 ml fast farblose wäßrige Lösungen von
a) Jod (Jodwasser),
b) Brom (Bromwasser)
mit je etwa 2 ml Äthoxyäthan gründlich aus; dabei verschließt man die Reagenzgläser mit Stopfen.
Ergebnis: Jod und Brom reichern sich in der Ätherschicht an, die nunmehr deutlich gelb bis braun gefärbt ist.
Erläuterung: Die Löslichkeit von Jod und Brom in Äthoxyäthan ist wesentlich größer als in Wasser. Jod und Brom verteilen sich in den beiden Flüssigkeiten entsprechend ihrer Löslichkeit. Das Verteilungsverhältnis ist immer gleich, unabhängig davon, welche Mengen Brom oder Jod am Anfang vorliegen (NERNSTsches Verteilungsgesetz). In der Technik wird Äthoxyäthan als Lösungs- und Extraktionsmittel verwendet.
Weiterführung: In Probe a trennt man die Wasserschicht mit Hilfe eines Scheidetrichters ab und läßt die Oberschicht in einer kleinen Porzellanschale durch Befächeln mit Luft verdunsten.
Ergebnis: Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich Jod ab.

Verdampfungswärme des Äthoxyäthans (Diäthyläthers) 139

a) Äthoxyäthan (Diäthyläther)
b) Thermometer, Watte, Zwirnsfaden
Äthoxyäthan (Diäthyläther)

c) Becherglas, Destillierkolben oder Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr, Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Wasserstrahlpumpe
Äthoxyäthan (Diäthyläther), Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig)

Durchführung a: Man schüttet geringe Mengen Äthoxyäthan über den Handrücken und bewegt die Hand. (Vorsicht! Keine offenen Flammen in der Nähe brennen lassen!)
Ergebnis: Beim Verdunsten des Äthoxyäthans entsteht ein Kältegefühl.
Durchführung b: Um die Quecksilberkugel eines Thermometers bindet man einen Wattebausch und tränkt diesen mit Äthoxyäthan. Dann bläst man Luft gegen den Wattebausch.
Ergebnis: Das Thermometer zeigt ein erhebliches Absinken der Temperatur bei der Ätherverdunstung an (teilweise bis auf −8 °C).
Durchführung c: In ein Becherglas füllt man konzentrierte Äthansäure. In die Flüssigkeit setzt man einen zur Hälfte mit Äthoxyäthan gefüllten und mit einem Gummistopfen verschlossenen Destillierkolben oder ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr. An das Ableitungsrohr des Kolbens beziehungsweise des Reagenzglases schließt man eine Wasserstrahlpumpe an. Das Vakuum beschleunigt die Verdunstung des Äthers.
Ergebnis: Die konzentrierte Äthansäure erstarrt.
Erläuterung: Die rasche Verdunstung des Äthoxyäthans ist auf seine niedrige Siedetemperatur (34,6 °C) zurückzuführen. Die nötige Verdampfungswärme wird der Umgebung entzogen, so daß sich diese stark abkühlt.

8. KAPITEL

Kettenförmige Karbonsäuren

Alkanmonokarbonsäuren (gesättigte einbasische Karbonsäuren, Fettsäuren)

Methansäure (Ameisensäure)

Darstellung von Methansäure (Ameisensäure) durch Zersetzen von Äthandisäure (Oxalsäure) 140

Rundkolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Mohrscher oder Liebig-Kühler, 2 Vorlagen, Becherglas (niedrige Form), Stativmaterial, Gasableitungsrohr, Thermometer (bis 250 °C), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Spatellöffel
Propantriol (Glyzerin), Äthandisäure (Oxalsäure) kristallisiert, gesättigte Lösung von Bariumhydroxid (Barytwasser)

Vorarbeiten: Propantriol ist stark hygroskopisch. Da die Darstellung von Methansäure nur bei Anwendung von wasserfreiem Propantriol gelingt, muß dieses vor Durchführung des Versuchs etwa 5 min unter dem Abzug auf 175 bis 180 °C unter Umrühren erhitzt werden.
Durchführung: Man erwärmt 10 g wasserfreies Propantriol und mischt es noch vor dem Abkühlen mit 10 g kristallisierter Äthandisäure, füllt das Gemisch in einen Kolben und verschließt diesen mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. Durch den Stopfen werden ein Gasableitungsrohr und ein Thermometer geführt, letzteres soll tief in das Reaktionsgemisch eintauchen. Dann spannt man den Kolben in ein Stativ und verbindet das Gasableitungsrohr mit einem geneigt eingespannten Kühler. Nun erwärmt man auf einem Asbestdrahtnetz. Die Temperatur soll während des Versuchs auf 110 bis 120 °C gehalten werden. Das anfangs entweichende Gas leitet man aus dem Kühler in eine Vorlage, die klares Barytwasser enthält. Nach einigen Minuten der Gasentwicklung gibt man nochmals 5 g kristallisierte Äthandisäure in den Kolben, erwärmt weiter und wechselt die Barytwasservorlage gegen eine leere Vorlage aus.
Ergebnis: In der ersten Vorlage bildet sich ein weißer Niederschlag von Bariumkarbonat:

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Dann destilliert wasserhaltige Methansäure über.
Erläuterung: Äthandisäure wird beim Erhitzen in Methansäure und Kohlendioxid zersetzt:

$$\underset{\text{Äthandisäure}}{HOOC{-}COOH} \rightarrow \underset{\text{Methansäure}}{H{-}COOH} + CO_2\uparrow.$$

Die Ausbeute an Methansäure ist hierbei gering. Sie wird erhöht, wenn die Zersetzung bei 100 °C in Propantriol vorgenommen wird. Dabei findet zunächst eine Veresterung

Ergebnis: Magnesium, Zink und Eisen lösen sich in Methansäure unter Wasserstoffentwicklung zu Methanaten (Formiaten).
Erläuterung:

$$2\,HCOOH + Mg \rightarrow (HCOO)_2Mg + H_2\uparrow.$$

Magnesiummethanat

Methansäure (Ameisensäure) reduziert Kaliumpermanganat 143

Erlenmeyerkolben (100 ml), durchbohrter Stopfen, Gasableitungsrohr, Reagenzglas, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Methansäure (Ameisensäure) konzentriert, Schwefelsäure 10%ig, Kaliumpermanganatlösung 6%ig, gesättigte Lösung von Bariumhydroxid (Barytwasser)

Durchführung: In dem Erlenmeyerkolben mischt man 10 ml konzentrierte Methansäure mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure und 10 ml 6%iger Kaliumpermanganatlösung. Dann verschließt man den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr geführt ist, und erwärmt. Das Gasableitungsrohr taucht in ein Reagenzglas ein, das Barytwasser enthält.
Ergebnis: Die Permanganatlösung wird erst braun und dann farblos. Dabei entweicht Kohlendioxid, das das Barytwasser durch Bariumkarbonatabscheidung trübt.
Erläuterung: Methansäure unterscheidet sich von den höheren Homologen der Reihe der einbasischen gesättigten Karbonsäuren grundsätzlich durch ihre leichte Oxydierbarkeit. Sie besitzt in ihrem Molekül die reaktionsfähige Gruppierung:

, die der Aldehydgruppe

entspricht. Daher hat sie auch das Reduktionsvermögen der Aldehyde. Bei den Bedingungen des Versuches reduziert sie das Mangan des Permanganates (Oxydationsstufe + 7) zu Mangan mit der Oxydationsstufe + 2:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,HCOOH \rightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,CO_2\uparrow$$

oder als Ionengleichung geschrieben:

$$2\,MnO_4^- + 5\,HCOO^- + 11\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,CO_2\uparrow.$$

Bemerkung: Andere Reduktionsreaktionen der Methansäure beziehungsweise ihrer Salze siehe Versuche 144, 145, 148, 149. Zum Unterschied von den Aldehyden wird FEHLINGsche Lösung nicht von Methanaten reduziert.

Methansäure (Ameisensäure) reduziert Quecksilber(II)-chlorid 144

Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter
Methansäure (Ameisensäure) konzentriert, Quecksilber(II)-chloridlösung 5%ig

Durchführung: In einem Reagenzglas versetzt man etwa 5 ml 5%ige Quecksilber(II)-chloridlösung mit 0,5 bis 1 ml konzentrierte Methansäure und erhitzt zum Sieden.
Ergebnis: Unter Kohlendioxidentwicklung entsteht ein weißer Niederschlag von Quecksilber(I)-chlorid.

Erläuterung:

$$2\,HgCl_2 + HCOOH \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + CO_2\uparrow + 2\,HCl.$$

Quecksilber-(II)-chlorid	Methansäure	Quecksilber-(I)-chlorid

Bemerkung: Bei langem Sieden des Reaktionsgemisches kann eine Graufärbung des ursprünglich weißen Niederschlages durch ausgeschiedenes Quecksilber eintreten:

$$Hg_2Cl_2 + HCOOH \rightarrow 2\,Hg + CO_2\uparrow + 2\,HCl.$$

145 Reaktion von Methansäure (Ameisensäure) mit Chrom(VI)-oxid

Becherglas (600 ml, hohe Form), Abdampfschale, Spatellöffel
Methansäure (Ameisensäure) konzentriert, Chrom(VI)-oxid

Durchführung: Ein hohes Becherglas wird in eine Abdampfschale gestellt, damit beim Überschäumen keine Chemikalien auf die Tischplatte gelangen. In das Becherglas gibt man etwa 2 cm hoch konzentrierte Methansäure und dann einen Spatellöffel Chrom(VI)-oxid hinzu.
Ergebnis: Die Lösung färbt sich infolge Bildung von Chromsäuren itensiv gelb. Dann setzt sofort eine sehr heftige Gasentwicklung ein, so daß manchmal ein Überschäumen eintritt. Nach einigen Sekunden färbt sich die Lösung dunkelgrün.
Erläuterung: Chromsäure und Chrom(VI)-oxid werden durch Methansäure zu (grünen) Chrom(III)-ionen reduziert, wobei die Methansäure zu Kohlendioxid (Schäumen!) und Wasser oxydieren wird:

$$9\,HCOOH + 2\,H_2CrO_4 \rightarrow 2\,(HCOO)_3Cr + 3\,CO_2\uparrow + 8\,H_2O,$$

bzw.

$$9\,HCOOH + 2\,CrO_3 \rightarrow 2\,(HCOO)_3Cr + 3\,CO_2\uparrow + 6\,H_2O.$$

Methansäure	Chrom(III)-methanat

146 Zersetzung der Methansäure (Ameisensäure) durch konzentrierte Schwefelsäure

Reagenzglas, Erlenmeyerkolben (100 ml), Gasableitungsrohr, Brenner, Stativ, durchbohrter Stopfen
Methansäure (Ameisensäure) konzentriert, Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben wird konzentrierte Methansäure mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und, wenn nötig, gelinde gewärmt. Man verschließt hierbei den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr geführt ist, fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser in einem Reagenzglas auf und entzündet es. (Vorsicht! Kohlenmonoxid ist giftig!)

Ergebnis: Es entsteht Kohlenmonoxid, das mit blauer Flamme abbrennt.
Erläuterung: Konzentrierte Schwefelsäure entzieht dem Methansäuremolekül Wasser, so daß Kohlenmonoxid entweicht:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + CO\uparrow.$$

Diese Reaktion dient zur Darstellung von Kohlenmonoxid im Laboratorium.

Vorversuche:

Reagenzgläser, durchbohrter Stopfen, Glasrohr
Methansäure (Ameisensäure), Natriumkarbonat, Kalziumkarbonat pulverisiert, Barytwasser

Durchführung:

Becherglas, Abdampfschale aus Porzellan, Brenner, Dreifuß, Wasserbad
Methansäure (Ameisensäure), Natriumkarbonatlösung konzentriert, Lackmuspapier

Vorversuche, über die Wirkung der Methansäure auf Karbonate: In Reagenzgläsern läßt man Methansäure auf:

a) Natriumkarbonat,
b) Kalziumkarbonatpulver einwirken.

Ergebnis: Unter Kohlendioxidentwicklung bildet sich Natriummethanat (bzw. Kalziummethanat). Kohlendioxid entweicht und kann durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen werden.
Durchführung (Darstellung von Natriummethanat): In einem Becherglas neutralisiert man Methansäure mit einer konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat (Prüfung mit Lackmuspapierstreifen!). Die annähernd neutrale Lösung wird in einer Abdampfschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.
Erläuterung:

a) $Na_2CO_3 + 2\,HCOOH \rightarrow 2\,HCOONa + H_2O + CO_2\uparrow$.

Natrium-karbonat — Methansäure — Natrium-methanat

b) $CaCO_3 + 2\,HCOOH \rightarrow (HCOO)_2Ca + H_2O + CO_2\uparrow$.

Kalzium-karbonat — Methansäure — Kalzium-methanat

Methansäure ist weitaus stärker dissoziiert als ihre höheren Homologen (Äthansäure, Propansäure, Butansäure usw.). Sie ist auch stärker dissoziiert und schwerer flüchtig als Kohlensäure und verdrängt daher letztere aus den Karbonaten.
Bemerkung: Erhitzt man die trockenen Alkalimethanate unter Luftabschluß auf mehr als 400 °C, so gehen sie unter Wasserstoffabspaltung in Äthandiate (Oxalate) über:

$$2\,HCOONa \longrightarrow \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + H_2\uparrow.$$

Natrium-methanat — Natrium-äthandiat

Diese Reaktion dient zur Darstellung von Äthandisäure. Bei Gegenwart von Sauerstoff aus der Luft und überschüssigem Alkalihydroxid entstehen beim Erhitzen aus Methanaten hauptsächlich Karbonate. (Diese Reaktion ist wichtig für die Darstellung von Kaliumkarbonat aus Kaliumhydroxid und Kohlenmonoxid nach dem Methanatverfahren).

148 Methanationen (Formiationen) reduzieren Quecksilber(II)-ionen

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Rotes Quecksilber(II)-oxid, Methansäure (Ameisensäure) konzentriert

Durchführung: Man versetzt in einem Reagenzglas eine kleine Spatelspitze rotes Quecksilber(II)-oxid mit etwa 5 ml konzentrierter Methansäure und erhitzt unter dauerndem Schütteln zum Sieden.
Ergebnis: Das Quecksilber(II)-oxid wird zu Quecksilber(II)-methanat gelöst. Aus der klaren Lösung fällt ein weißer Niederschlag von Quecksilber(I)-methanat aus, der sich bei längerem Erhitzen grau färbt.
Erläuterung:

$$HgO + 2\,HCOOH \rightarrow \underset{\text{Quecksilber(II)-methanat}}{(HCOO)_2Hg} + H_2O.$$

Das Methanation $HCOO^-$ besitzt reduzierende Eigenschaften und wird bei der Reduktion der Quecksilber(II)-ionen selbst zu Kohlendioxid oxydiert:

$$2\,\underset{\substack{\text{Quecksilber(II)-}\\\text{methanat}}}{(HCOO)_2Hg} \rightarrow \underset{\substack{\text{Quecksilber(I)-}\\\text{methanat}}}{(HCOO)_2Hg_2}\downarrow + CO_2\uparrow + HCOOH.$$

Das Quecksilber(I)-methanat wird weiter zu elementarem Quecksilber reduziert:

$$(HCOO)_2Hg_2 \rightarrow 2\,Hg + CO_2\uparrow + HCOOH.$$

Bemerkung: Gelbes Quecksilber(II)-oxid eignet sich grundsätzlich auch für diesen Versuch; es löst sich jedoch bedeutend schwerer in der Methansäure, so daß es bereits zur Bildung von Quecksilber(I)-methanat und Quecksilber kommt, noch ehe alles Oxid gelöst ist.

149 Methanationen (Formiationen) reduzieren Silberionen

Reagenzglas, Brenner
Natriummethanat- (Natriumformiat-) oder Kaliummethanat- (Kaliumformiat-)lösung 10 %ig
Silbernitratlösung 5 %ig

Durchführung: Zu etwa 5 ml Natriummethanat- oder Kaliummethanatlösung gibt man 3 ml Silbernitratlösung und erwärmt.
Ergebnis: Bei Zugabe von Silbernitratlösung fällt ein weißer Niederschlag von Silbermethanat aus. Beim Erwärmen entweicht Kohlendioxid, und Silber fällt aus.
Erläuterung:

$$\underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{methanat}}}{HCOONa} + \underset{\substack{\text{Silber-}\\\text{nitrat}}}{AgNO_3} \rightarrow \underset{\substack{\text{Silber-}\\\text{methanat}}}{HCOOAg}\downarrow + NaNO_3.$$

Beim Erwärmen reduziert das Methanatanion $HCOO^-$ das Silberkation zu Silber und wird dabei zu Kohlendioxid oxydiert:

$$2\,HCOOAg \rightarrow 2\,Ag\downarrow + CO_2 + HCOOH.$$

Darstellung von Äthansäure (Essigsäure) durch Oxydation von Äthanol (Äthylalkohol) mit Dichromat 150

Rundkolben (250 ml), Mohrscher oder Liebig-Kühler, 2 Erlenmeyerkolben, Stativmaterial, 2 durchbohrte Stopfen, Dreifuß, Wasserbad, Gasableitungsrohr, Siedesteinchen, Brenner, Meßzylinder
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Brennspiritus), Schwefelsäure konzentriert, Natriumdichromat

Durchführung: In dem Rundkolben löst man in 25 ml Wasser 18 g Natriumdichromat durch Erwärmen und Umrühren. Auf den Kolben setzt man in lotrechter Lage mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens einen MOHRschen Kühler, der in dieser Lage als Rückflußkühler wirkt. Nun mischt man in einem Erlenmeyerkolben 8 ml vergälltes Äthanol (Brennspiritus) mit 30 ml Wasser und 20 ml konzentrierter Schwefelsäure (Vorsicht!) und läßt diese Mischung langsam durch den Kühler in die Dichromatlösung tropfen, wobei der Rundkolben dauernd geschüttelt werden muß. Nachdem die lebhafte Reaktion abgeklungen ist, erwärmt man das Reaktionsgemisch etwa 10 min auf einem siedenden Wasserbad. Anschließend entfernt man den Rückflußkühler, verschließt den Rundkolben sofort mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr geführt ist, und schließt den Kühler in abwärts geneigter Lage an. Nun destilliert man etwa 35 ml in einen vorgelegten Erlenmeyerkolben ab. *Ergebnis:* Als Destillat erhält man verdünnte Äthansäure, die durch Reaktionsnebenprodukte verunreinigt ist.

Erläuterung:

$$2\,Na_2Cr_2O_7 + 8\,H_2SO_4 + 3\,\underbrace{CH_3{-}CH_2OH}_{\text{Äthanol}} \rightarrow$$

$$2\,Na_2SO_4 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 3\,\underbrace{CH_3{-}COOH}_{\text{Äthansäure}} + 11\,H_2O.$$

Die Äthansäure erkennt man an ihrem Geruch. Man kann sie nachweisen, indem man mit Natriumkarbonatlösung neutralisiert und dann mit Eisen(III)-chloridlösung prüft (Versuch 162). Das Destillat enthält geringe Mengen von Äthanal und Äthyläthanat.

Bemerkung: Die Oxydation des Äthanols zu Äthansäure verläuft über Äthanal als Zwischenprodukt. Man kann deshalb die Reaktion auch so durchführen, daß hauptsächlich Äthanal entsteht (Versuch 108).

Darstellung von Äthansäure (Essigsäure) durch Oxydation von Äthanol (Äthylalkohol) mit Permanganat 151

Becherglas, Destillierkolben (500 ml) mit oben angesetztem Seitenrohr, Mohrscher Kühler, Stativmaterial, durchbohrter Stopfen, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Meßzylinder
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Schwefelsäure konzentriert, Kaliumpermanganatlösung 6%ig, blaues Lackmuspapier

Durchführung: In einen Destillierkolben gibt man 120 ml 6%ige Kaliumpermanganatlösung, 6 ml 95%iges Äthanol und 10 ml konzentrierte Schwefelsäure. An das seitliche

Ansatzrohr des Kolbens schließt man einen abwärts geneigten Kühler an. Nun wird der Kolben über einem Asbestdrahtnetz so lange vorsichtig erwärmt (nicht sieden lassen!), bis das Reaktionsgemisch farblos geworden ist. Dann erhitzt man stärker und destilliert etwa 30 ml Flüssigkeit in ein vorgelegtes Becherglas über. Das Destillat wird mit blauem Lackmuspapier geprüft.
Ergebnis: Als Destillat erhält man verdünnte Äthansäure, die durch Reaktionsnebenprodukte etwas verunreinigt ist.
Erläuterung:

$$4\,KMnO_4 + 6\,H_2SO_4 + 5\,\underbrace{C_2H_5{-}OH}_{\text{Äthanol}} \rightarrow 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 5\,\underbrace{CH_3{-}COOH}_{\text{Äthansäure}} + 11\,H_2O.$$

Das Destillat riecht nach Äthansäure und reagiert sauer. Es enthält neben der Äthansäure noch geringe Mengen von Äthanal und Äthyläthanat.

152 Trockendestillation von Holz liefert Äthansäure (Essigsäure) und Methanol (Methylalkohol)

Durchführung:

Reagenzglas, großes schwerschmelzbares Reagenzglas, Becherglas, gewinkeltes Gasableitungsrohr, zur Spitze ausgezogenes Gasableitungsrohr (15 cm), Brenner mit Schlitzaufsatz, Stativmaterial, durchbohrter Stopfen, doppelt durchbohrter Stopfen, Glaswolle
Sägemehl (oder Holzspäne), Eis

Weiterführung:

Erlenmeyerkolben, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, Destillierkolben, Kühler, Vorlage, Trichter, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial, durchbohrter Stopfen, Sandbad, Filtrierpapier, Wasserbad
Kalkmilch, Schwefelsäure konzentriert, Lackmuspapier

Durchführung: Ein großes, schwerschmelzbares Reagenzglas wird mit Sägemehl (oder Holzspänen) gefüllt, waagerecht an ein Stativ gespannt und mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die Bohrung wird ein gewinkeltes Gasableitungsrohr geführt (Abb. 42). Ein zweites Reagenzglas dient als Vorlage. Es wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führt man das Gasableitungsrohr aus dem als Retorte dienenden ersten Reagenzglas bis über die Mitte der Vorlage ein (siehe Abbildung!). Durch die andere Bohrung steigt ein Gasableitungsrohr auf, das im oberen Teil des Glases beginnt und am Ende zu einer Spitze ausgezogen ist. In das Gasableitungsrohr wird vom weiten Ende

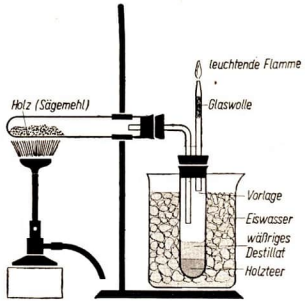


Abb. 42 Trockene Destillation von Holz

her ein Glaswollebausch eingeschoben. Die Vorlage stellt man in ein Becherglas, das zur Kühlung mit Eisstückchen gefüllt wird. Dann erhitzt man das Holzmehl in der Retorte anfangs mit großer, leuchtender, später mit entleuchteter Flamme. (Am besten verwendet man einen Brenner mit Schlitzaufsatz.) Nachdem die Luft aus der Apparatur entfernt ist, entzündet man das aus dem Gasableitungsrohr entweichende Gas.
Ergebnis: Es entweicht ein Gas, das mit leuchtender Flamme abbrennt. Man setzt das Erhitzen fort, bis die Flamme allmählich erlischt. In der Vorlage hat sich ein Destillat angesammelt.
Erläuterung: Bei der Trockendestillation von Holz entstehen:

a) gasförmige Destillationsprodukte, und zwar hauptsächlich Methan und Wasserstoff;
b) ein wäßriges Destillat. Es enthält 5 bis 6% Äthansäure (bezogen auf die Masse des Holzes), 1 bis 2% Methanol, 0,2% Propanon, ferner Äthanal, Ester, Ammoniumäthanat, Amine;
c) Holzteer;
d) Kohlenstoff (in der Retorte).

Weiterführung: Man gießt aus der Vorlage die wäßrigen Destillationsprodukte vom Holzteer in einen Erlenmeyerkolben ab und prüft die Reaktion mit Lackmuspapier.
Ergebnis: Lackmuspapier wird rot gefärbt.
Weiterführung: Man versetzt das Destillat mit Kalkmilch im Überschuß (Prüfung mit Lackmuspapier!). Auf den Kolben setzt man einen Stopfen mit einem etwa 20 cm langen Glasrohr und erwärmt auf dem Asbestdrahtnetz. Nachdem die Luft aus dem Kolben verdrängt ist, entzündet man die aus dem Glasrohr austretenden Dämpfe.
Ergebnis: Die Dämpfe brennen mit farbloser oder gelber Flamme. (Die Gelbfärbung wird durch Natrium hervorgerufen.)
Erläuterung: Die Kalkmilch neutralisiert die Äthansäure:

$$2\,CH_3{-}COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2\,H_2O.$$

Äthansäure — Kalziumhydroxid — Kalziumäthanat

Methanol und Propanon destillieren ab und werden durch ihre Brennbarkeit nachgewiesen.
Weiterführung: Die Lösung aus dem Kolben wird vorsichtig — am besten auf einem Wasserbad — zur Trockne eingedampft. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Kalziumäthanat (in der Technik als Graukalk bezeichnet). Man bringt ihn in einen Destillierkolben, übergießt ihn mit Schwefelsäure und destilliert unter Verwendung eines kleinen Kühlers.
Ergebnis: In der Vorlage wird Äthansäure aufgefangen.
Erläuterung:

$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2\,CH_3{-}COOH.$$

Kalziumäthanat — Äthansäure

In der Technik wird hochkonzentrierte Äthansäure durch Destillation des Graukalks mit konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum gewonnen.

153 Darstellung von konzentrierter Äthansäure (Eisessig) aus Natriumäthanat (Natriumazetat) und konzentrierter Schwefelsäure

Destillierkolben, Tropftrichter, doppelt tubulierte Kugelvorlage, Trockenröhre mit Kalziumchlorid, Glas- und Schlauchverbindungen, Glasschale, Brenner, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial, 2 Stopfen, 5 durchbohrte Stopfen, Waage
Natriumäthanat (Natriumazetat) frisch entwässert, Schwefelsäure konzentriert, Eis

Natriumäthanat, das längere Zeit aufbewahrt worden ist, auch das im Handel erhältliche entwässerte Natriumäthanat, muß unmittelbar vor dem Versuch noch einmal sorgfältig entwässert werden.

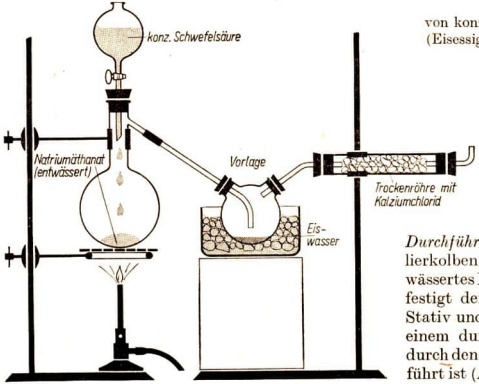


Abb. 43 Darstellung von konzentrierter Äthansäure (Eisessig) aus Natriumäthanat und Schwefelsäure

Durchführung: In einen Destillierkolben füllt man 50 g entwässertes Natriumäthanat, befestigt den Kolben an einem Stativ und verschließt ihn mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Tropftrichter geführt ist (Abb. 43). Diesen füllt man mit 40 ml konzentrierter Schwefelsäure. Das Seitenrohr verlängert man mit einem Glasrohr und führt dieses in eine zweifach tubulierte Kugelvorlage ein, die in einer mit Eiswasser und Eisstücken gefüllten Glasschale steht. An den zweiten Tubus der Kugelvorlage schließt man eine mit Kalziumchlorid gefüllte Trockenröhre an. Unter leichtem Erwärmen läßt man die Schwefelsäure langsam aus dem Tropftrichter in den Destillierkolben fließen. Die Reaktion setzt sofort ein. Nach dem Überdestillieren der Äthansäure löst man die Kugelvorlage aus der Apparatur und verschließt sie mit zwei Stopfen. Falls das Destillat noch nicht erstarrt ist, taucht man es unten öfterem Umschütteln wieder in das Eiswasser.

Ergebnis: In der Vorlage hat sich als Destillat reine Äthansäure angesammelt.

Erläuterung:

$$\underset{\text{Natriumäthanat}}{CH_3{-}COONa} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Äthansäure}}{CH_3{-}COOH} + \underset{\text{Natriumhydrogensulfat}}{NaHSO_4}.$$

Ist das Natriumäthanat nicht absolut wasserfrei, so destilliert mit der Äthansäure Wasser über. Es ist daher wichtig, daß die Entwässerung des Natriumäthanats sorg-

fältig durchgeführt wird. Reine Äthansäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Größte Vorsicht ist bei der Geruchsprobe geboten! Man fächelt sich nur leicht die Dämpfe zu, da konzentrierte Äthansäure stark ätzend wirkt! Die Flüssigkeit erstarrt in wasserfreiem Zustand bereits bei 16°C zu eisähnlichen Kristallen („Eisessig"). Der handelsübliche Eisessig enthält aber meist nur 98 bis 99% Äthansäure!

Isolierung der Äthansäure (Essigsäure) aus Weinessig 154

Destillierkolben, Mohrscher oder Liebig-Kühler, Vorlage, Schlauchverbindungen, Abdampfschale aus Porzellan, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Stativ, Wasserbad
Weinessig, Natriumkarbonatlösung, Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: In einem Destillierkolben, der mit einem Kühler verbunden ist, erhitzt man vorsichtig etwa 250 ml Weinessig und destilliert etwa 75 ml ab. Das in der Vorlage aufgefangene Destillat wird anschließend durch Zusatz von Natriumkarbonatlösung neutralisiert. Nun dampft man die entstandene Natriumäthanatlösung zuerst über direkter Flamme, dann auf dem Wasserbad ein und läßt das Salz durch Abkühlen auskristallisieren. Dann wird es nach Versuch 15 entwässert. Durch Einwirkung von Schwefelsäure stellt man aus dem Salz reine Äthansäure dar.
Erläuterung:

$$2\,CH_3{-}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,CH_3{-}COONa + H_2O + CO_2\uparrow,$$

$$CH_3{-}COONa + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + CH_3{-}COOH.$$

Bemerkung: Natriumäthanat bildet beim Abkühlen leicht übersättigte Lösungen. Die Kristallisation erfolgt sofort, wenn man die Lösung nach dem Abkühlen mit einem Natriumäthanatkristall impft.

Äthansäure (Essigsäure) aus Äthanoylchlorid (Azetylchlorid) und Wasser 155

Reagenzglas
Äthanoylchlorid (Azetylchlorid), Silbernitratlösung 5%ig

Durchführung: Man versetzt in einem Reagenzglas 10 Tropfen Äthanoylchlorid mit etwa 2 ml Wasser.
Vorsicht! Heftige Reaktion!
Ergebnis: Es entsteht Äthansäure, kenntlich am Geruch.
Weiterführung: Zur klaren Lösung fügt man etwas Silbernitratlösung hinzu.
Ergebnis: Es fällt ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberchlorid aus.
Erläuterung:

$$\underset{\text{Äthanoylchlorid}}{CH_3{-}COCl} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Äthansäure}}{CH_3{-}COOH} + HCl,$$

$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3.$$

156 Dämpfe von Äthansäure (Essigsäure) sind brennbar

Eisenlöffel, Brenner, Schutzbrille
Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig)

Durchführung: Man erhitzt einige Milliliter konzentrierte Äthansäure in einem Eisenlöffel bis zum Sieden.

Ergebnis: Die entstehenden Dämpfe der Äthansäure entzünden sich bei Berührung mit der Flamme und brennen schwach leuchtend. Vorsicht! Konzentrierte Äthansäure wirkt stark ätzend. Beim Erhitzen kann die Säure verspritzen. Mit Schutzbrille arbeiten!

Bemerkung: Da Äthansäuredämpfe brennbar sind, ist auch aus diesem Grund Vorsicht beim Arbeiten mit warmer konzentrierter Äthansäure geboten.

157 Reaktion der Äthansäure (Essigsäure) mit Metallen und Metalloxiden

a) 3 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Spatellöffel
Magnesiumpulver (oder -späne), Eisenpulver (oder -feilspäne), Blei(II)-oxid, Speiseessig, Äthansäure (Essigsäure) 10 %ig
b) Glasplatte, kleine Kristallisierschale, Tiegelzange
Kupferblech (oder Kupfermünze), Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig)

Durchführung a: In Reagenzgläser bringt man:

a) Magnesiumpulver oder -späne in Speiseessig,
b) Eisenpulver in verdünnte Äthansäure,
c) Blei(II)-oxid in verdünnte Äthansäure.

Ergebnis: Die Metalle werden unter Wasserstoffentwicklung, das Metalloxid unter Wasserbildung in der Äthansäure aufgelöst.

Erläuterung:

$$2\,CH_3{-}COOH + Mg \rightarrow (CH_3{-}COO)_2Mg + H_2\uparrow,$$

$$2\,CH_3{-}COOH + Fe \rightarrow (CH_3{-}COO)_2Fe + H_2\uparrow,$$

$$2\,CH_3{-}COOH + PbO \rightarrow (CH_3{-}COO)_2Pb + H_2O.$$

Durchführung b: In eine Kristallisierschale, die konzentrierte Äthansäure enthält, legt man ein kleines Kupferblech (oder eine Kupfermünze). Die obere Hälfte des Kupfers soll aus der Flüssigkeit herausragen. Nach einigen Stunden hebt man das Kupfer mit der Tiegelzange aus der Äthansäure.

Ergebnis: Die eingetauchte Hälfte des Kupfers ist blank geworden.

Erläuterung: Die Äthansäure hat die Oberflächenschicht (Kupferoxid) aufgelöst:

$$CuO + 2\,CH_3{-}COOH \rightarrow (CH_3{-}COO)_2Cu + H_2O.$$

Das Metall selbst löst sich in der Säure nicht, da es edler als Wasserstoff ist.

Weiterführung: Man legt nunmehr das ganze Kupferblech in die Äthansäure und läßt einige Tage stehen.

Ergebnis: Das Kupfer überzieht sich, besonders in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche, mit einer Schicht kleiner, grüner Kristalle. Die Flüssigkeit färbt sich grün. Beim Verdunsten der Flüssigkeit scheiden sich blaugrüne Kristalle ab.

Erläuterung: Die gesamte Oxidschicht wird von der Äthansäure aufgelöst, es entsteht basisches Kupferazetat:

$$x \cdot (CH_3COO)_2Cu \cdot y\ Cu(OH)_2 \text{ (Grünspan)}.$$

In der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche wird durch Einwirkung von gelöstem Sauerstoff Kupfer(II)-oxid nachgebildet, so daß dort besonders reichlich Grünspan entsteht. Dieser setzt sich auf dem Kupfer ab. Ein gewisser Teil löst sich, so daß die Lösung grün aussieht.
Bemerkung: Essig dient zum Reinigen von Kupfergeräten, die nachträglich gut mit Wasser abgespült werden müssen, damit sich kein Grünspan ansetzt.

Beständigkeit der Äthansäure (Essigsäure) gegen Kaliumpermanganat 158

Reagenzglas
Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig), Schwefelsäure 10%ig, Kaliumpermanganatlösung 6%ig

Durchführung: In einem Reagenzglas schüttelt man eine Mischung von 1 ml konzentrierter Äthansäure mit 2 ml Schwefelsäure und 2 ml Kaliumpermanganatlösung.
Ergebnis: Die Kaliumpermanganatlösung wird nicht entfärbt (vgl. dagegen das Verhalten von Methansäure, Versuch 143).
Erläuterung: Unter den gesättigten einbasischen Karbonsäuren wirkt nur die Methansäure reduzierend (vgl. Erläuterung zu Versuch 143). Die übrigen Fettsäuren können nur unter Anwendung stärkster Oxydationsmittel weiter oxydiert werden. Dabei wird das Kohlenstoffgerüst vollständig zerstört.

Esterbildung zum Nachweis der Äthansäure (Essigsäure) oder der Äthanate (Azetate) 159

2 Reagenzgläser, Brenner
Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Natriumäthanat (Natriumazetat), Schwefelsäure konzentriert

Durchführung a: In einem Reagenzglas erwärmt man ein Gemisch von 10 Tropfen konzentrierter Äthansäure (Eisessig) mit der doppelten Menge 95%igem Äthanol (Primasprit) und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure.
Durchführung b: In einem trockenen Reagenzglas wird eine Spatelspitze Natriumäthanat mit 2 ml 95%igem Äthanol (Primasprit) und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und erwärmt.
Ergebnis: Es entweicht Äthyläthanat, das man an seinem charakteristischen, fruchtartigen Geruch erkennt.
Erläuterung:

$$\underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5{-}OH} + \underset{\text{Äthansäure}}{HOOC{-}CH_3} \rightleftarrows \underset{\text{Äthyläthanat}}{C_2H_5{-}O{-}OC{-}CH_3} + H_2O,$$

beziehungsweise

$$\underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5{-}OH} + H_2SO_4 + \underset{\text{Natriumäthanat}}{CH_3{-}COONa} \rightleftarrows \underset{\text{Äthyläthanat}}{C_2H_5{-}O{-}OC{-}CH_3} + NaHSO_4 + H_2O.$$

Bemerkung: Zur eindeutigen Indentifizierung einer Säure durch einen ihrer Ester muß dieser fraktioniert und die Siedetemperatur bestimmt werden. Äthyläthanat siedet bei 77,1 °C. Die Darstellung dieses Esters ist bei den Versuchen 203 und 204 beschrieben.

160 Kakodyloxidbildung durch Äthanate (Azetate)

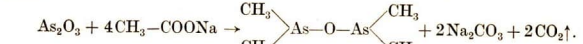
Glührörchen, Brenner, Tiegelzange, Reibschale mit Pistill
Entwässertes Natriumäthanat (Natriumazetat), Arsentrioxid

Durchführung: In einem Glührörchen erwärmt man ein Gemisch von entwässertem Natriumäthanat (siehe Versuch 15) und Arsentrioxid.

Ergebnis: Es bildet sich das sehr unangenehm riechende Kakodyloxid.

Vorsicht! Kakodyloxid ist sehr giftig. Man arbeite daher möglichst unter dem Abzug oder unterbreche den Versuch sofort nach der Indentifizierung!

Erläuterung: Kakodyloxid entsteht beim Erhitzen von Alkaliäthanat mit Arsentrioxid:



$$As_2O_3 + 4\,CH_3{-}COONa \rightarrow (CH_3)_2As{-}O{-}As(CH_3)_2 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,CO_2\uparrow.$$

Arsentrioxid — Natriumäthanat — Kakodyloxid

Es enthält die Gruppe $(CH_3)_2As{-}$, die für die Kakodylverbindungen typisch ist. Ferner ist für die Kakodylverbindungen der ekelerregende Geruch charakteristisch, nach dem sie ihren Namen erhalten haben.

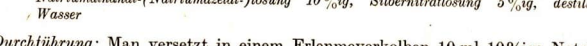
161 Fällung und Zersetzung von Silberäthanat (Silberazetat)

Reagenzglas, 2 Erlenmeyerkolben (100 ml), Trichter, Abdampfschale aus Porzellan, Porzellantiegel, Brenner, Dreifuß, Tondreieck, Filtrierpapier, Wasserbad
Natriumäthanat-(Natriumazetat-)lösung 10%ig, Silbernitratlösung 5%ig, destilliertes Wasser

Durchführung: Man versetzt in einem Erlenmeyerkolben 10 ml 10%ige Natriumäthanatlösung mit 40 ml 5%iger Silbernitratlösung.

Ergebnis: Es entsteht ein bei Raumtemperatur in Wasser schwerlöslicher weißer Niederschlag von Silberäthanat.

Erläuterung:



$$CH_3{-}COONa + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + CH_3{-}COOAg\downarrow.$$

Natriumäthanat — Silberäthanat

Wasserlöslichkeit des Silberäthanats:

bei 20 °C 1,04 Teile in 100 Teilen Wasser,
bei 80 °C 2,52 Teile in 100 Teilen Wasser.

Weiterführung: Man filtriert den Niederschlag ab, löst ihn in wenig siedendem destilliertem Wasser, läßt die heiße Lösung durch ein Filter laufen und das klare Filtrat anschließend abkühlen.

Bemerkung: Löst man das Silberäthanat in einer zu großen Wassermenge oder kühlt man nicht stark ab, so unterbleibt die Kristallisation des Salzes, oder es scheiden sich nur unbedeutende Mengen ab, so daß die Weiterführung des Versuches unmöglich wird.
Ergebnis: Das Silberäthanat kristallisiert in langen, glänzenden Nadeln.
Weiterführung: Man filtriert die Kristallnadeln ab, preßt sie zwischen Filtrierpapier und erwärmt sie in einer Abdampfschale auf dem Wasserbad. Das getrocknete Salz erhitzt man anschließend langsam in einem kleinen Tiegel.
Ergebnis: Das Silberäthanat wird in der Hitze unter Lufteinwirkung zersetzt. Es bleibt metallisches Silber zurück.
Erläuterung:

$$\underset{\text{Silberäthanat}}{4\,CH_3{-}COOAg} + 7\,O_2 \xrightarrow[\text{an der Luft}]{\text{erhitzen}} 4\,Ag + 8\,CO_2\uparrow + \underset{\text{Dampf}}{6\,H_2O}.$$

Prüfung auf Äthanat-(Azetat-)ionen mit Eisen(III)-chlorid 162

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Natriumäthanat-(Natriumazetat-)lösung 10%ig, Eisen(III)-chloridlösung 10%ig

Durchführung: In einem Reagenzglas werden 5 ml 10%ige Natriumäthanatlösung mit einigen Tropfen Eisen(III)-chloridlösung versetzt.
Ergebnis: Die Flüssigkeit färbt sich rot bis rotbraun.
Erläuterung: Es bilden sich rotgefärbte basische Äthanatkomplexe, deren Zusammensetzung von der Konzentration der Ausgangslösungen abhängig ist. Unter anderem bildet sich das Hexaazetato-dihydroxo-trieisen(III)-ion $[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+$:

$$3\,FeCl_3 + 8\,CH_3{-}COONa + 2\,H_2O \rightarrow [Fe_3(CH_3{-}COO)_6\,(OH)_2]Cl + 8\,NaCl + 2\,CH_3{-}COOH.$$

Weiterführung: Die rote Lösung wird zum Sieden erhitzt.
Ergebnis: Es flockt ein brauner Niederschlag aus, und die Lösung wird farblos.
Erläuterung: Beim Erhitzen bilden sich aus den wasserlöslichen Verbindungen durch Reaktion mit weiterem Natriumäthanat und Wasser unlösliche basische Äthanateisenkomplexe:

$$\underset{\text{wasserlöslich}}{[Fe_3(CH_3{-}COO)_6(OH)_2]Cl} + CH_3{-}COONa + 3\,H_2O \rightarrow \underset{\text{unlöslich in Wasser}}{Fe_3O_3(CH_3{-}COO)\,(OH)_2} + NaCl + 6\,CH_3{-}COOH.$$

Hydrolyse des Aluminiumäthanats (Aluminiumazetats) 163

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Aluminiumäthanat (Aluminiumazetat), Lackmuspapier

Durchführung: Man löst Aluminiumäthanat in Wasser und prüft die Reaktion der Lösung mit Lackmuspapier.

Ergebnis: Lackmuspapier wird gerötet.
Weiterführung: Man erhitzt die klare Lösung von Aluminiumäthanat.
Ergebnis: Die Lösung trübt sich.
Erläuterung: In wäßriger Lösung dissoziiert Aluminiumäthanat weitgehend:

$$(CH_3{-}COO)_3Al \rightleftarrows 3\,CH_3{-}COO^- + Al^{3+}.$$

Wasser ist gleichfalls, wenn auch nur geringfügig, in Ionen dissoziiert

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-,$$

$$\text{bzw. } 2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

Da die Hydroxidionen sich mit den Aluminiumionen zu praktisch nicht dissoziiertem Aluminiumhydroxid vereinigen, wird das Hydrolysengleichgewicht des Wassers gestört. Es werden immer wieder neue Hydroxidionen und gleichfalls Wasserstoff-(Hydronium-)ionen gebildet. Letztere reichern sich in der Lösung an und bewirken die saure Reaktion. Summarisch kann man den Vorgang, der Hydrolyse genannt wird, durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Aluminiumäthanat}}{(CH_3{-}COO)_3Al} + 3\,H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Äthansäure}}{3\,CH_3{-}COO^-} + 3\,H^+ + Al(OH)_3.$$

Wenn eine gewisse Konzentration von Äthansäure erreicht ist, reagiert diese mit dem (unlöslichen) Aluminiumhydroxid unter Bildung von (wasserlöslichem) Aluminiumäthanat. Die zuletzt genannte Reaktion ist der Grund, warum die Lösung von Aluminiumäthanat klar ist:

$$3\,CH_3{-}COOH + Al(OH)_3 \rightleftarrows (CH_3{-}COO)_3Al + 3\,H_2O.$$

Wird eine solche Lösung erhitzt (oder sehr lange an der Luft stehen gelassen), dann entweicht die (leicht flüchtige) Äthansäure; basische Aluminiumäthanate, zum Beispiel $Al(CH_3 \cdot COO)(OH)_2$, scheiden sich dann aus und trüben die Lösung.
Bemerkung: Auf der schwach sauren Reaktion des Aluminiumäthanats (essigsaure Tonerde) beruht die adstringierende Wirkung in der Wundbehandlung.

Mehrbasische kettenförmige Karbonsäuren

164 Darstellung der Äthandisäure (Oxalsäure) aus Zucker

Abdampfschale, Brenner, Dreifuß, Tondreieck, Wasserbad, Filtrierpapier
Sacharose (Rohrzucker) oder Glukose (Traubenzucker), Salpetersäure konzentriert

Durchführung: Man löst 10 g feinpulverigen Rohrzucker oder Traubenzucker in 60 bis 80 ml konzentrierter Salpetersäure und erwärmt, bis rote Dämpfe entweichen. Vorsicht! Der Versuch muß unter dem Abzug durchgeführt werden. Nitrose Gase sind giftig! Nun löscht man die Brennerflamme und wartet, bis die Gasentwicklung beendet ist. Schließlich dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad auf etwa 12 bis 15 ml ein und kühlt sie rasch ab. Die entstandenen Kristalle wäscht man nach dem

Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit mit wenig Wasser aus und trocknet sie auf Filtrierpapier.

Ergebnis: Es haben sich Kristalle von Äthandisäure gebildet.

Erläuterung: Durch Oxydation von Zucker mittels konzentrierter Salpetersäure erfolgen eine Spaltung des Kohlenstoffgerüstes des Zuckers und gleichzeitig eine Umwandlung der Hydroxyl- und Oxogruppen in Karboxylgruppen, wodurch im Endergebnis Äthandisäure entsteht.

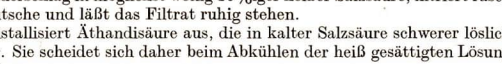
Reagenzgläser, 3 Bechergläser, Saugflasche mit Nutsche, Abdampfschale, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Filtrierpapier

Sauerampfer- oder Rhabarberblätter, Äthansäure (Essigsäure) 10 %, Kalziumäthanat-(Kalziumazetat-) lösung 10 %ig, Salzsäure 10 %ig, Lackmuspapier

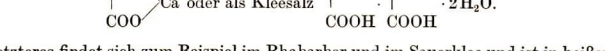
Durchführung: 100 g feingehackte Sauerampfer- oder Rhabarberblätter kocht man mit 200 ml Wasser in einer flachen Schale 20 min, preßt das Wasser ab und filtriert die wieder zum Sieden gebrachte Lösung durch ein Faltenfilter. Das klare Filtrat versetzt man mit 10%iger Äthansäure und bis zur vollständigen Fällung mit 10%iger Kalziumäthanatlösung. Am nächsten Tage hebert man die Flüssigkeit vorsichtig ab und löst den Niederschlag in möglichst wenig 10%iger heißer Salzsäure, filtriert rasch mittels einer Nutsche und läßt das Filtrat ruhig stehen.

Ergebnis: Es kristallisiert Äthandisäure aus, die in kalter Salzsäure schwerer löslich ist als in heißer. Sie scheidet sich daher beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung zum großen Teil aus.

Erläuterung: Viele Pflanzen enthalten Äthandisäure in freier Form oder als Salze (Äthandiate), meistens als Kalziumäthandiat (Kalziumoxalat)



Letzteres findet sich zum Beispiel im Rhabarber und im Sauerklee und ist in heißem Wasser leicht löslich. Um aus dem bei der Behandlung von Pflanzensubstanz mit heißem Wasser erhaltenen Extrakt, der viele Stoffe enthält, reine Äthandisäure herzustellen, führt man letztere in ihr Kalziumsalz über. Kalziumäthandiat ist in Wasser und Äthansäure schwerlöslich und kann deshalb leicht abgetrennt werden.



Aus Kalziumäthandiat wird Äthandisäure durch starke anorganische Säuren in Freiheit gesetzt:

166 Versuch zur technischen Herstellung der Äthandisäure (Oxalsäure)

2 Reagenzgläser, Abdampfschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Tropfpipette
Natriummethanat (Natriumformiat), Natronlauge 50 %ig, Äthansäure (Essigsäure) 10 %ig, Kalziumäthanat- (Kalziumazetat-) lösung 10 %ig

Durchführung: In einer Abdampfschale wird Natriummethanat durch leichtes Erhitzen entwässert. Dann füllt man 2 g des entwässerten Salzes in ein Reagenzglas, gibt 2 bis 3 Tropfen einer 50%igen Natronlauge hinzu und erhitzt rasch auf 300 °C. Man erkennt die richtige Temperatur daran, daß die Masse schmilzt und sich dann unter Gasentwicklung aufbläht. Das entweichende Gas muß brennbar sein.
Ergebnis: Es entwickelt sich Wasserstoff, der an der Reagenzglasöffnung entzündet wird.
Erläuterung:

$$\underset{\text{Natriummethanat}}{2\,HCOONa} \xrightarrow{300\,^\circ C} \underset{\text{Natriumäthandiat}}{(COONa)_2} + H_2\uparrow.$$

Weiterführung: Zum Nachweis, daß Natriumäthandiat entstanden ist, löst man den weißen Rückstand in Wasser auf und versetzt ihn mit verdünnter Äthansäure und Kalziumäthanatlösung.
Ergebnis: Es fällt Kalziumäthandiat aus, das in verdünnter Äthansäure sehr schwer löslich ist.

! Vorsicht! Es darf nicht zu stark erhitzt werden, da bei über 400 °C das anfangs gebildete Äthandiat in Kohlenmonoxid und Karbonat zerfällt:

$$\underset{\text{Natrium-äthandiat}}{\begin{matrix}COONa\\|\\COONa\end{matrix}} \xrightarrow{400\,^\circ C} Na_2CO_3 + CO\uparrow.$$

167 Zersetzung der Äthandisäure (Oxalsäure) durch konzentrierte Schwefelsäure

a) Destillierkolben (100 ml), Reagenzgläser, 3 Waschflaschen, Schlauchverbindungen, Brenner, Asbestdrahtnetz, Stopfen, Stativmaterial, großes Becherglas oder pneumatische Wanne
Äthandisäure (Oxalsäure), Schwefelsäure konzentriert, Barytwasser, Kalilauge 50 %ig
b) Destillierkolben, trockene Gasbürette mit Trichteraufsatz, Schlauchverbindung, Brenner, Stativmaterial, Asbestdrahtnetz, Stopfen
Äthandisäure (Oxalsäure), Schwefelsäure konzentriert, Kalilauge 50 %ig

Durchführung a: In den Destillierkolben gibt man 5 g Äthandisäure und 10 ml konzentrierte Schwefelsäure und verschließt den Kolben mit einem Stopfen. Dann befestigt man den Destillierkolben an einem Stativ und verbindet das Gasableitungsrohr mit 3 Waschflaschen, von denen die erste mit Barytwasser, die zweite mit 50%iger Kalilauge und die dritte wieder mit Barytwasser gefüllt sind. Nun erwärmt man den Kolben über dem Asbestdrahtnetz mit kleiner Flamme. Das aus der letzten Waschflasche entweichende Gas wird in Reagenzgläsern über Wasser aufgefangen (Abb. 44). Zur Identifizierung entzündet man das aufgefangene Gas.
Bemerkung: Barytwasser kann nicht durch Kalkwasser ersetzt werden, da es in der ersten Waschflasche bei Kohlendioxidüberschuß zur Bildung von löslichem Kalzium-

hydrogenkarbonat kommen kann, so daß die Bildung von Kohlendioxid nur vorübergehend sichtbar ist.
Ergebnis: Das Barytwasser der ersten Waschflasche wird getrübt, es bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Barytwasser der dritten Waschflasche dagegen bleibt klar (die

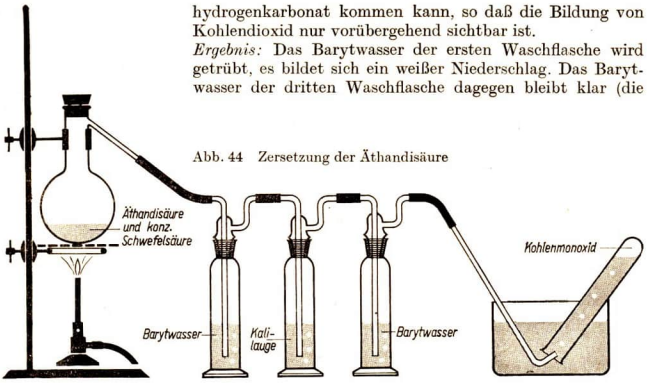
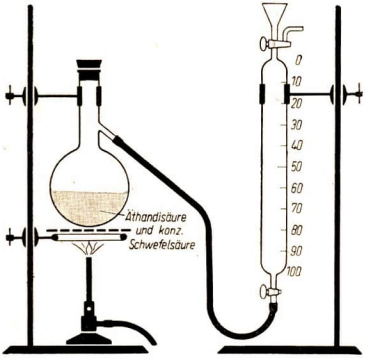


Abb. 44 Zersetzung der Äthandisäure

durchtretenden Gase sind bei langsamem Gasstrom frei von Kohlendioxid). Das im Reagenzglas aufgefangene Gas brennt mit blauer Flamme ab (Kohlenmonoxid).
Erläuterung: Äthandisäure wird durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt:

$$\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} \xrightarrow{\mathrm{H_2SO_4}} \mathrm{H_2O + CO_2\uparrow + CO\uparrow}.$$



Dieser Vorgang gleicht der thermischen Zersetzung der Äthandisäure (Versuch 168), wobei die konzentrierte Schwefelsäure die Reaktion als wasserentziehendes Mittel beschleunigt.
Durchführung b (quantitative Untersuchung der Abgase): Man leitet aus dem Destillierkolben der Durchführung a die entstehenden Gase von unten her in eine trokkene Gasbürette, die mit einem

Abb. 45 Bestimmung des Volumenverhältnisses $CO : CO_2$ bei der Zersetzung von Äthandisäure

Trichteraufsatz versehen ist (Abb. 45). Nachdem die Luft völlig aus der Bürette verdrängt ist, schließt man gleichzeitig beide Bürettenhähne, füllt den Trichter mit 50%iger Kalilauge und läßt diese vorsichtig in die Bürette eintropfen. Man muß darauf achten, daß der Trichter immer gefüllt bleibt, damit das Gas nicht aus der Bürette entweichen kann.

Ergebnis: Die Bürette füllt sich genau zur Hälfte mit der Lauge.

Erläuterung: Die konzentrierte Lauge bindet das gesamte Kohlendioxid zu Karbonat. Der Versuch zeigt, daß Kohlendioxid und Kohlenmonoxid im Volumenverhältnis 1 : 1 bei der Zersetzung der Äthandisäure entstanden sind. Nach dem Satz von AVOGADRO gilt, daß unter gleichen äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) gleich viele Mole verschiedener Gase den gleichen Raum einnehmen.

168 Zersetzung der Äthandisäure (Oxalsäure) beim Erhitzen

Reagenzglas, Glasstab, Brenner, Reagenzglashalter
Kristallisierte Äthandisäure (Oxalsäure), Barytwasser

Durchführung: Man erhitzt 1 bis 2 g kristallisierte Äthandisäure langsam in einem trockenen Reagenzglas.

Ergebnis: Bei etwa 110 °C entweicht das Kristallwasser. Bei höherer Temperatur sublimiert die wasserfreie Säure und zersetzt sich dabei zum Teil in Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser.

Erläuterung: Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert die wasserfreie Äthandisäure; bei raschem Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Methansäure, die sofort weiter in Kohlenmonoxid und Wasser aufgespalten wird:

$$\underset{\text{Äthandisäure}}{HOOC{-}COOH} \rightarrow CO_2\uparrow + \underset{\text{Methansäure}}{HCOOH},$$

$$HCOOH \rightarrow H_2O + CO\uparrow.$$

Das entstandene Kohlendioxid läßt sich an einem mit Barytwasser befeuchteten Glasstab nachweisen.

169 Reduktionswirkung der Äthandisäure (Oxalsäure) auf Mangan(IV)-oxid

a) Erlenmeyerkolben (200 ml), Reagenzglas, Gasableitungsrohr, durchbohrter Stopfen
Mangan(IV)-oxid, Äthandisäure (Oxalsäure) kristallisiert, Schwefelsäure 10%ig, Barytwasser

b) Erlenmeyerkolben (500 ml), Bürette mit Bürettenhalter, Meßpipette (50 ml), Meßzylinder (200 ml), Brenner, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial. Trockenschrank, Waage
Braunstein pulverisiert, 0,5 n-Lösung von Äthandisäure (Oxalsäure), 0,5 n-Kaliumpermanganatlösung, Schwefelsäure verdünnt (1 : 4)

Durchführung a (qualitativ): Man mischt etwa 1,5 g kristallisierte Äthandisäure mit 1,5 g Mangan(IV)-oxid in einem Erlenmeyerkolben und gibt ungefähr 20 ml 10%ige Schwefelsäure hinzu. Dann verschließt man den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr geführt ist, das in ein Reagenzglas mit Barytwasser taucht.

Ergebnis: Das Barytwasser wird durch Bildung von Bariumkarbonat getrübt. Die Äthandisäure wird also unter Bildung von Kohlendioxid zersetzt.

Bemerkung: Die Zersetzung kann durch Erwärmen des Reaktionsgemisches zu Ende geführt werden.

Erläuterung:

$$(COOH)_2 + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2\uparrow.$$

Diese Reaktion dient in der Praxis zur Bestimmung des Mangan(IV)-oxidgehaltes im Braunstein, der selten aus reinem Mangan(IV)-oxid besteht.

Durchführung b (quantitative Bestimmung des Mangan(IV)-oxidgehaltes im Braunstein): Man trocknet feinst gepulverten Braunstein bei 100 °C im Trockenschrank und wägt nach dem Erkalten etwa 1 g ab. Diese Menge bringt man in den Erlenmeyerkolben, gibt 50 ml 0,5 n-Äthandisäurelösung und 20 ml verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) hinzu, befestigt den Kolben an einem Stativ und erwärmt ihn über einem Asbestdrahtnetz gelinde, bis die dunklen Teile in der Flüssigkeit verschwunden sind. Dann verdünnt man das Gemisch mit 200 ml heißem Wasser und titriert den Überschuß der zugesetzten Äthandisäure mit 0,5 n-Kaliumpermanganatlösung zurück (vgl. auch Versuch 170).

Berechnung: Man verbraucht zur Rücktitration x ml 0,5 n-Kaliumpermanganatlösung. Diese Menge entspricht x ml nichtverbrauchter 0,5 n-Äthandisäurelösung. Zur Reduktion des Mangan(IV)-oxides wurden demnach nur $(50 - x)$ ml 0,5 n-Äthandisäurelösung verbraucht. 1 ml 0,5 n-Äthandisäurelösung enthält $\frac{1}{4}$ Millimol Äthandisäure. Dieser Menge entspricht nach der in der Erläuterung zu Durchführung a gegebenen Gleichung $\frac{1}{4}$ Millimol Mangan(IV)-oxid (= 21,732 mg MnO_2). Hieraus errechnet sich die in 1 g Substanz enthaltene Menge MnO_2 zu $(50 - x) \cdot 1$ ml verbrauchte 0,5 n-Äthandisäurelösung entspricht einem Gehalt von 21,732 mg oder 0,021 732 g MnO_2. Wenn die Kaliumpermanganatlösung nicht genau 0,5 n ist, sondern einen Faktor hat, muß man die Zahl x der zurücktitrierten ml Kaliumpermanganatlösung mit diesem Faktor multiplizieren.

Bemerkung: Bei quantitativen Bestimmungen im Laboratorium ist es aus Gründen der größeren Genauigkeit zweckmäßig, mit 0,1 n-Lösungen zu titrieren. Wird bei einem Gesamtverbrauch von 15 bis 30 ml 0,5 n-Permanganatlösung 1 Tropfen (d. h. 0,03 ml) Lösung zuviel verbraucht, so bewirkt dies bereits einen Fehler von 0,2 bis 1 %. Je weniger konzentriert die verwendete Permanganatlösung ist, desto kleiner werden auch die Titrierfehler.

Äthandisäure (Oxalsäure) reduziert Kaliumpermanganat 170

Becherglas, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Reagenzglas, Thermometer
Äthandisäure-(Oxalsäure-)lösung 10 %ig, Kaliumpermanganatlösung 6 %ig, Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: In einem Becherglas versetzt man etwa 20 ml 10 %ige Äthandisäurelösung mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure (Vorsicht!) und erwärmt das Gemisch auf ungefähr 70 °C. Dann fügt man in kleinen Anteilen etwa 10 ml 6 %iger Kaliumpermanganatlösung aus einem Reagenzglas hinzu.

Ergebnis: Am Anfang bleibt die Lösung einige Zeit violettrot, bis sie schließlich entfärbt wird. Dann tritt rasche Entfärbung der zufließenden Permanganatlösung ein, wobei eine Gasentwicklung erkennbar wird.
Erläuterung:

$$5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow.$$

Äthandisäure — Kalium-permanganat — Mangan(II)-sulfat

Bei dieser Redoxreaktion müssen erst Mangan(II)-ionen entstehen, welche dann den Vorgang katalytisch beschleunigen. Daher ist anfangs langsame, später jedoch rasche Entfärbung (Reduktion) der Permanganatlösung zu beobachten.
Bemerkung: Die Reduktion von Permanganat durch Äthandisäure wird in der Maßanalyse zur „Einstellung" von Kaliumpermanganatlösungen (Bestimmung des Gehaltes für maßanalytische Redoxreaktionen) verwendet.

171 Thermische Zersetzung von Kalziumäthandiat (Kalziumoxalat)

Reagenzglas, Becherglas, schwerschmelzbares Reagenzglas, doppelt gebogenes Gasableitungsrohr, Glasstab, Brenner, Stativmaterial, durchbohrter Stopfen
Kalziumäthandiat (Kalziumoxalat), Salzsäure 10 %ig, Barytwasser

Durchführung: Man gibt etwa 3 g Kalziumäthandiat in ein schwerschmelzbares Reagenzglas und verschließt dieses mit einem Stopfen, durch den ein doppelt gebogenes Gasableitungsrohr geführt ist (Abb. 46). Nun erhitzt man das Glas allmählich durch Befächeln mit einer Flamme.
Ergebnis: Bei 200 °C bildet sich an den kälteren Teilen des Reagenzglases ein Wasserbeschlag.
Weiterführung: Man erhitzt stärker und fängt nach Verdrängen der Luft das entweichende Gas über Wasser in einem Reagenzglas auf. Dann brennt man das aufgefangene Gas ab, versetzt den Rückstand im Reaktionsglas nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure und prüft das entweichende Gas mit einem Glasstab, der mit Barytwasser befeuchtet ist.

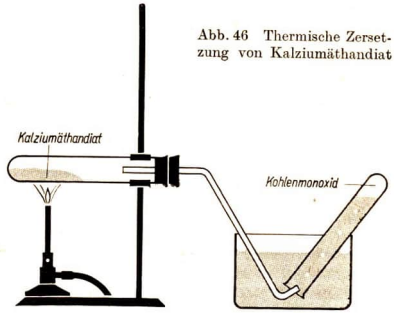


Abb. 46 Thermische Zersetzung von Kalziumäthandiat

Ergebnis: Das beim Erhitzen des Kalziumäthandiats entweichende Gas brennt mit blauer Flamme ab. Es hat sich Kohlenmonoxid gebildet. Der Rückstand im Glas schäumt beim Versetzen mit Salzsäure auf. Das hierbei entweichende Gas trübt Barytwasser: Kohlendioxidnachweis.

Erläuterung:

$$(COO)_2Ca \rightarrow CaCO_3 + CO\uparrow,$$
$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2\uparrow,$$
$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow,$$
$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O.$$

Kalziumäthandiat- (Kalziumoxalat-) kristalle in Pflanzenzellen 172

Mikroskop, Objektträger, Rasiermesser, Glasstab
Lindenbast, Buchenblätter, Zwiebelschalen, andere Pflanzengewebe, Salzsäure

Durchführung: Man beobachtet Einzelkristalle und Kristallbündel von Kalziumäthandiat:

a) im Bast der Linde,
b) in Querschnitten von Buchenblättern,
c) in Zwiebelschalen

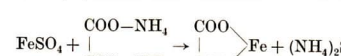
und in anderen Pflanzengeweben unter dem Mikroskop.
Ergebnis: Die Äthandiatkristalle sind bereits bei 40facher Vergrößerung, besonders schön bei 80- bis 100facher Vergrößerung zu sehen.
Erläuterung: Kristalle von Kalziumäthandiat kommen in sehr vielen Pflanzengeweben vor. Als Endprodukte des Pflanzenstoffwechsels werden sie meist im Zellplasma eingelagert, liegen aber später sehr oft im Zellsaftraum und nehmen unter Umständen fast die gesamte Zelle ein.
Weiterführung: Man gibt unter dem Mikroskop einen Tropfen Salzsäure seitlich an das betrachtete Objekt.
Ergebnis: Die Äthandiatkristalle lösen sich ohne Aufbrausen in Salzsäure.

Bildung von Eisen(II)-äthandiat (Eisen(II)-oxalat) 173

Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Spatellöffel, Trichter mit Filter, Brenner, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglashalter, Watte
Ammoniumäthandiat- (Ammoniumoxalat-) lösung 10%ig, Eisen(II)-Ammoniumsulfat (Mohrsches Salz)

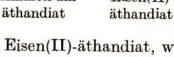
Durchführung: Man löst einen Spatel Eisen(II)-Ammoniumsulfat in 10 ml Wasser, versetzt mit 10%iger Ammoniumäthandiatlösung und erwärmt etwas.
Ergebnis: Es bildet sich ein schwachgelber Niederschlag von Eisen(II)-äthandiat.
Weiterführung: Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Frühestens am nächsten Tage wird der (gut getrocknete) Niederschlag in ein trockenes Reagenzglas gegeben. Dann verschließt man dessen Öffnung mit einem Wattebausch und erhitzt. Nach beendeter Zersetzung des Eisen(II)-äthandiats entfernt man den Wattebausch und schleudert das schwarze Glühprodukt, das noch heiß sein muß, heraus. Vorsicht! Nicht gegen Personen oder brennbare Gegenstände schleudern.
Ergebnis: Es entsteht eine Funkengarbe.

Erläuterung: Aus Eisen(II)-sulfat und Ammoniumäthandiat entsteht Eisen(II)-äthandiat:



Ammonium-äthandiat — Eisen(II)-äthandiat

Beim Erhitzen zerfällt das Eisen(II)-äthandiat, wobei sich pyrophores Eisenpulver bildet



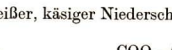
Bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft bildet das pyrophore Eisen unter Aufglühen Eisen(III)-oxid:

$$4\,Fe + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3.$$

174 Bildung von Silberäthandiat (Silberoxalat)

Reagenzglas
Silbernitratlösung 5 %ig, Ammoniumäthandiat- (Ammoniumoxalat-) lösung 10 %ig

Durchführung: Man versetzt Ammoniumäthandiatlösung mit etwas Silbernitratlösung.
Ergebnis: Es entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberäthandiat.
Erläuterung:



Silberäthandiat

Bemerkung: Trockenes Silberäthandiat explodiert beim Erhitzen. Vorsicht! Keinen Niederschlag aufheben!
Silberäthandiat ist das einzige explosible Salz einer Karbonsäure.

175 Auflösen von Rost durch Kleesalz

2 Reagenzgläser 200 mm × 30 mm, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Brenner
Kleesalz, Eisen(III)-chloridlösung 10 %ig, Ammoniaklösung 10 %ig

Durchführung: Man erhitzt in einem Reagenzglas (200 mm × 30 mm) 3 ml 10%iger Eisen(III)-chloridlösung zum Sieden und fällt durch Zugabe von 4 ml 10%iger Ammoniaklösung Eisen(III)-hydroxid aus. Man läßt nun das Reagenzglas einige Minuten ruhig stehen und entfernt die überstehende Flüssigkeit vom abgesetzten Niederschlag durch Dekantieren. In einem zweiten Reagenzglas löst man 2 g Kleesalz in 10 ml

Wasser durch Erhitzen auf. Die heiße Kleesalzlösung gießt man anschließend auf das Eisen(III)-hydroxid, das im Versuch anstelle von Rost verwendet wird, und erwärmt etwas.
Ergebnis: Der braune Niederschlag (Rost) löst sich auf. Es bildet sich eine blaßgrüne, fast farblose klare Flüssigkeit.
Erläuterung: Kleesalz reagiert mit Eisen(III)-hydroxid unter Bildung von wasserlöslichen Oxaloferrat-Komplexen:

$$3\begin{bmatrix}\mathrm{COOK}&\mathrm{COOH}\\ |&\cdot\ |\\ \mathrm{COOH}&\mathrm{COOH}\end{bmatrix} + \mathrm{Fe(OH)_3} \rightarrow \mathrm{K_3[Fe(C_2O_4)_3]} + 3\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} + 3\,\mathrm{H_2O}.$$

Kleesalz — Eisen(III)-hydroxid — Kalium-trioxalo-ferrat(III) — Äthandisäure

Bemerkung: Mit Hilfe von heißer Kleesalzlösung kann man aus Textilgeweben usw. Rostflecke entfernen. Nach der Fleckenentfernung ist mehrmals gründlich mit Wasser zu spülen, da Reste von Kleesalz oder der (bei der Reaktion frei werdenden) Äthandisäure, die im Gewebe verbleiben, die Textilfasern beim Trocknen zerstören.
Die Behandlung von Tintenflecken mit Kleesalzlösungen ist nur dann sinnvoll, wenn es sich um Flecken von Eisen-Gallus-Tinte handelt. Die üblichen Füllfederhaltertinten, Kugelschreiberfüllungen usw enthalten keine Eisenverbindungen.

Bildung von Kalium-dioxaloferrat(II) 176

Becherglas, Reagenzglas, Spritzflasche mit Wasser
Kleesalz, Eisen(II)-sulfatlösung 10 %ig

Durchführung: Man versetzt in einem Becherglas 10%ige Eisen(II)-sulfatlösung mit einer Lösung von 2 g Kleesalz in 10 ml Wasser.
Ergebnis: Der anfangs gebildete Niederschlag löst sich bei Überschuß von Kleesalz wieder auf. Es bildet sich eine gelbgefärbte Lösung von Kalium-dioxaloferrat(II).
Erläuterung:

$$2\begin{bmatrix}\mathrm{COOK}&\mathrm{COOH}\\ |&\cdot\ |\\ \mathrm{COOH}&\mathrm{COOH}\end{bmatrix} + \mathrm{FeSO_4} \rightarrow \mathrm{K_2[Fe(C_2O_4)_2]} + 2\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} + 2\,\mathrm{H_2SO_4}.$$

Kleesalz — Eisen(II)-sulfat — Kalium-dioxalo-ferrat(II) — Äthandisäure

Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung durch Kalium-dioxaloferrat(II) 177

Reagenzglas
Lösung von Kalium-dioxaloferrat(II) aus Versuch 176, Silbernitratlösung 5 %ig, Ammoniaklösung 10 %ig

Durchführung: In einem Reagenzglas versetzt man etwa 3 ml 5%ige Silbernitrat-

lösung mit so viel 10%iger Ammoniaklösung, daß der anfangs gebildete Niederschlag eben gelöst wird. Zu der erhaltenen komplexen Silbersalzlösung fügt man eine Lösung von Kalium-dioxaloferrat(II) hinzu.
Ergebnis: Es fällt ein schwarzer Niederschlag von fein verteiltem Silber aus.
Erläuterung: Das Kalium-dioxaloferrat(II) geht leicht in Oxaloferrat(III) über und wirkt daher reduzierend. Das beim Übergang von Eisen(II) zu Eisen(III) abgegebene Elektron wird von einem Silber(I)-ion aufgenommen, welches dadurch in elementares Silber übergeführt wird.
Bemerkung: Sollte die Reaktion nicht sofort einsetzen, so setzt man noch etwas Ammoniaklösung zu.

178 Oxydation des Oxaloferrat(II)-Komplexes durch den Sauerstoff der Luft

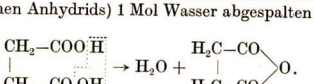
Glasschale
Lösung von Kalium-dioxaloferrat(II) aus Versuch 176

Durchführung: Man läßt einen Teil der gelben Lösung von Kalium-dioxaloferrat(II) in einer Glasschale längere Zeit an der Luft stehen.
Ergebnis: Die Lösung färbt sich grün.
Erläuterung: Kalium-oxaloferrat(II) läßt sich schon durch Luftsauerstoff oxydieren und geht dabei in Kalium-oxaloferrat(III) über, das wesentlich stabiler ist.
Bemerkung: Fällt Licht auf eine Lösung von Kalium-trioxaloferrat(III), so oxydiert, der aufgenommenen Lichtmenge entsprechend, das dreiwertige Eisen die Äthandisäure zu Kohlensäure, wobei eine Reduktion zu zweiwertigem Eisen erfolgt. Die Reaktion läßt sich zur Messung von Lichtmengen verwenden.

179 Bildung des Anhydrids von Butandisäure (Bernsteinsäure)

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Butandisäure (Bernsteinsäure)

Durchführung: In einem Reagenzglas, das man mit dem Reagenzglashalter ziemlich waagerecht hält, erhitzt man 1 bis 2 g Butandisäure.
Ergebnis: Unter Wasserabspaltung bildet sich das Anhydrid; dieses sublimiert.
Erläuterung: Beim Erhitzen wird aus 1 Mol Butandisäure unter Ringschluß (Bildung eines inneren, zyklischen Anhydrids) 1 Mol Wasser abgespalten:



Butandisäure — Butandisäureanhydrid

Dieser Übergang zu zyklischen Verbindungen ist charakteristisch für Kohlenstoffketten, aus denen 5- oder 6gliedrige Ringe entstehen können. Bei kürzeren Ketten ist er sehr selten. Unter den zweibasischen Säuren tritt dieser Übergang besonders

bei der Butandisäure (Bernsteinsäure) $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ und bei der Pentandisäure (Glutarsäure) $HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ auf. Löst man das (gut kristallisierende) Anhydrid der Butandisäure in Wasser auf, so geht es rasch wieder in Butandisäure über.

Kettenförmige Hydroxysäuren (Oxysäuren)

Zersetzung der 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure) durch Schwefelsäure 180

a) 3 Reagenzgläser, doppelt gebogenes Gasableitungsrohr, Brenner, Stativmaterial, durchbohrter Stopfen
2-Hydroxypropansäure (Milchsäure), Schwefelsäure 20%ig, fuchsinschweflige Säure, Quecksilber(II)-chloridlösung 5%ig
b) 2 Reagenzgläser, Becherglas oder kleine pneumatische Wanne, doppelt gebogenes Gasableitungsrohr, Brenner, Stativmaterial, durchbohrter Stopfen
2-Hydroxypropansäure (Milchsäure), Schwefelsäure konzentriert

Durchführung a: In einem Reagenzglas mischt man 2 ml 2-Hydroxypropansäure mit der gleichen Menge 20%iger Schwefelsäure und verschließt es mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein zweimal rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr geführt ist. Dann spannt man das Glas in ein Stativ und erhitzt, bis starke Gasentwicklung eintritt. Die sich entwickelnden Gase leitet man:

1. in ein Reagenzglas, das fuchsinschweflige Säure enthält (Abb. 47),
2. in ein Reagenzglas mit angewärmter Quecksilber(II)-chloridlösung.

Ergebnis: Die fuchsinschweflige Säure wird violett gefärbt. Aus der Quecksilber(II)-chloridlösung fällt ein weißer Niederschlag aus.
Erläuterung: Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die 2-Hydroxypropansäure in Äthanal und Methansäure gespalten:

$$CH_3-CH(OH)-COOH \rightarrow$$

2-Hydroxypropansäure

$$CH_3-CHO + HCOOH.$$

Äthanal Methansäure

Das Äthanal reagiert mit der fuchsinschwefligen Säure unter Violettfärbung (Nachweis für Aldehyde, vgl. Versuch 120). Die Methansäure reduziert das Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber(I)-chlorid (vgl. Versuch 144).
Durchführung b (Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure): In ein Reagenzglas gibt man

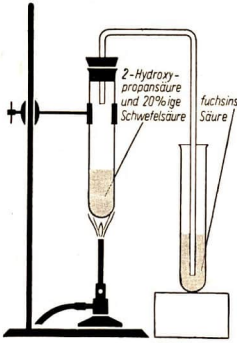


Abb. 47 Zersetzung der 2-Hydroxypropansäure und Nachweis des dabei entstehenden Äthanals

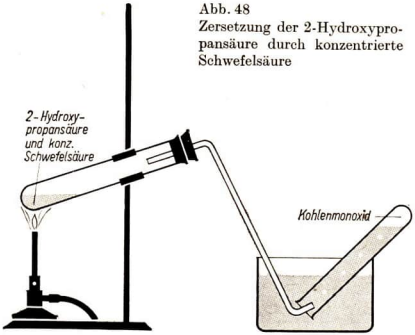


Abb. 48
Zersetzung der 2-Hydroxypropansäure durch konzentrierte Schwefelsäure

3 ml 2-Hydroxypropansäure und die gleiche Menge konzentrierte Schwefelsäure, befestigt es an einem Stativ und verschließt es mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein zweimal gebogenes Gasableitungsrohr geführt ist. Man erhitzt das Reagenzglas kräftig und fängt das sich entwickelnde Gas in einem Reagenzglas über Wasser auf (Abb. 48). Nach beendeter Reaktion prüft man das aufgefangene Gas durch Abbrennen.

Ergebnis: Das Gas brennt mit blauer Flamme ab. Das Verbrennungsprodukt trübt Barytwasser. Es war Kohlenmonoxid entstanden.

Erläuterung.

Primärreaktion:

$$CH_3-CH(OH)-COOH \rightarrow CH_3-CHO + HCOOH.$$

Sekundärreaktion:

$$HCOOH \rightarrow H_2O + CO\uparrow.$$

Da das bei der Zersetzung entstandene Wasser von der konzentrierten Schwefelsäure gebunden wird, entweichen aus dem Reaktionsgemisch Kohlenmonoxid und Äthanal CH_3-CHO. Letzteres löst sich im Sperrwasser, so daß sich im zweiten Reagenzglas nur Kohlenmonoxid findet. Als Nebenprodukte entstehen Kohlendioxid und Schwefeldioxid (letzteres durch Reduktion der Schwefelsäure), die sich ebenfalls im Sperrwasser lösen.

Bemerkung: Alle 2-Hydroxykarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Aldehyd, Kohlenmonoxid und Wasser:

$$\underset{\substack{|\\ OH}}{R-CH}-COOH \xrightarrow[H_2SO_4]{konz.} R-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + CO\uparrow + H_2O.$$

2-Hydroxykarbonsäure Aldehyd Kohlenmonoxid

181 Oxydation der 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure) durch Kaliumpermanganat

Tropfpipette, Reagenzglas
2-Hydroxypropansäure (Milchsäure), Schwefelsäure 10 %ig, Kaliumpermanganatlösung 6 %ig

Durchführung: Man löst im Reagenzglas 10 Tropfen 2-Hydroxypropansäure in 3 ml 10%iger Schwefelsäure, gibt 2 ml 6%ige Kaliumpermanganatlösung hinzu und erwärmt etwas.

Ergebnis: Es tritt der charakteristische Äthanalgeruch auf.
Erläuterung:

$$\underset{\text{2-Hydroxypropansäure}}{CH_3{-}CH(OH){-}COOH} + O \rightarrow \underset{\text{Äthanal}}{CH_3{-}CHO} + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Kaliumpermanganat oxydiert die bei der Spaltung der 2-Hydroxypropansäure (siehe Versuch 180) entstehende Methansäure zu Kohlensäure, die in Wasser und Kohlendioxid zerfällt, während Äthanal durch Kaliumpermanganat zunächst nicht angegriffen wird.

Prüfung der 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure) mit Eisen(III)-chlorid 182

2 Reagenzgläser, Spritzflasche mit destilliertem Wasser
2-Hydroxypropansäure (Milchsäure), Eisen(III)-chloridlösung 10%ig

Durchführung: Man stellt eine stark mit destilliertem Wasser verdünnte, nahezu farblose Eisen(III)-chloridlösung her und verteilt sie auf 2 Reagenzgläser. In eine der beiden Lösungen gibt man einige Tropfen 2-Hydroxypropansäure.
Ergebnis: Bei Zusatz von 2-Hydroxypropansäure tritt eine Gelbfärbung auf, die besonders deutlich wird, wenn man mit der Lösung ohne Zusatz vergleicht.
Erläuterung: Die Gelbfärbung zeigt die Bildung komplexer Eisen(III)-salze an. Ähnliche Reaktionen geben alle Hydroxykarbonsäuren, Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone, bei denen aber auch andere Färbungen zu beobachten sind. Alle diese Verbindungen bilden mit Eisenionen Komplexe.
Bemerkung: Bei sehr schwacher Konzentration der Lösung ist der Farbumschlag besser zu erkennen, wenn man von oben in die Reagenzgläser hineinsieht und diese über weißes Papier hält.

Farbreaktion der 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure) mit 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin) 183

Reagenzglas, Pipette
2-Hydroxypropansäure (Milchsäure), 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: In einem trockenen Reagenzglas löst man ein Körnchen 1,3-Dihydroxybenzol in etwa 2 ml konzentrierter Schwefelsäure. Die entstehende gelbe Flüssigkeit überschichtet man mittels einer Pipette mit etwa 2 ml 2-Hydroxypropansäure.
Ergebnis: An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten bildet sich ein braunroter bis roter Ring.

Farbreaktion der 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure) mit Phenol 184

Reagenzglas, Spatellöffel, Tropfpipette
2-Hydroxypropansäure (Milchsäure), Phenol, Eisen(III)-chloridlösung 10%ig

Durchführung: Man löst eine ganz geringe Menge Phenol in etwa 10 ml Wasser und

fügt 3 Tropfen 10%ige Eisen(III)-chloridlösung hinzu. Zu der entstandenen blauvioletten Lösung gibt man ein wenig 2-Hydroxypropansäure.
Ergebnis: Die Farbe schlägt nach gelb um.
Bemerkung: Der Versuch kann auch mit saurer Milch durchgeführt werden.

185 Bildung von Kalzium-(2-hydroxypropanat) (Kalziumlaktat)

Reagenzglas, Spritzflasche mit destilliertem Wasser, Tropfpipette
2-Hydroxypropansäure (Milchsäure), gesättigte Kalziumhydroxidlösung (Kalkwasser), Lackmuspapier

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 5 Tropfen 2-Hydroxypropansäure und neutralisiert durch Zugabe von Kalkwasser (Prüfung mit rotem Lackmuspapier).
Ergebnis: Es fällt ein weißer Niederschlag von Kalzium-(2-hydroxypropanat) aus.
Erläuterung:

$$\underset{\text{2-Hydroxypropansäure}}{2\,CH_3{-}CH(OH){-}COOH} + Ca(OH)_2 \rightarrow \underset{\text{Kalzium-(2-hydroxypropanat)}}{(CH_3{-}CH(OH){-}COO)_2Ca} + 2\,H_2O.$$

Im Gegensatz zu den sehr leicht wasserlöslichen Alkalisalzen ist das Kalziumsalz in Wasser sehr schwer löslich.

186 Herstellung von 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure) aus Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) (Weinstein, Kaliumhydrogentartrat)

Rundkolben (100 ml), Trichter, Abdampfschale, Brenner, Dreifuß, Wasserbad, Filterpapier
Kaliumhydrogen (2,3-dihydroxybutandiat) (Weinstein, Kaliumhydrogentartrat), Salzsäure 10%ig, Schwefelsäure 10%ig, Kalkmilch

Durchführung: Roher Weinstein wird in einem kleinen Rundkolben mit verdünnter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad bis zum Sieden erhitzt. Dann neutralisiert man die Lösung mit Kalkmilch.
Ergebnis: Es fällt Kalzium-(2,3-dihydroxybutandiat) aus.
Weiterführung: Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Dann setzt man etwa die äquivalente Menge verdünnte Schwefelsäure hinzu; dabei scheidet sich Kalziumsulfat ab, und 2,3-Dihydroxybutandisäure geht in Lösung. Nach dem Filtrieren dampft man die Lösung auf dem Wasserbad ein.
Ergebnis: Es entstehen große, farblose Kristalle von 2,3-Dihydroxybutandisäure.
Erläuterung:

a) $\underset{\text{Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat)}}{HOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOK} + HCl \rightarrow$

$$\underset{\text{2,3-Dihydroxybutandisäure}}{HOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOH} + KCl,$$

b) $$C_4H_6O_6 + Ca(OH)_2 \rightarrow C_4H_4O_6Ca\downarrow + 2H_2O,$$

c) $$C_4H_4O_6Ca + H_2SO_4 \rightarrow C_4H_6O_6 + CaSO_4\downarrow.$$

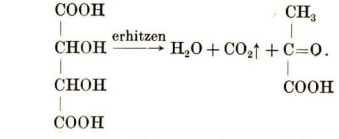
Bemerkung: Zur Berechnung der dem Salz äquivalenten Menge Säure setzt man das

Molekulargewicht des Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiats) mit 188,18, das Molekulargewicht der Schwefelsäure mit 98,08 und das von Chlorwasserstoff mit 36,47 ein; dabei ist die Verdünnung der Säuren zu berücksichtigen. Man benötigt für 5 g des Salzes etwa 10 ml 10%ige Salzsäure und 25 ml 10%ige Schwefelsäure.

Thermische Zersetzung der 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure) 187

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure)

Durchführung: 2,3-Dihydroxybutandisäure wird in einem kleinen Reagenzglas erhitzt.
Ergebnis: Die 2,3-Dihydroxybutandisäure zersetzt sich und verkohlt schließlich.
Erläuterung: 2,3-Dihydroxybutandisäure schmilzt bei 170°C und geht dann unter Wasserabspaltung in wasserärmere Produkte über. Schließlich verkohlt die Masse, als Zwischenprodukte entstehen unter anderem 2-Oxopropansäure, Wasser und Kohlendioxid:



2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure)

2-Oxopropansäure (Brenztraubensäure)

Nachweis von 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure) durch 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin) 188

Reagenzglas, Brenner
2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: Man löst einen kleinen 1,3-Dihydroxybenzolkristall und einen Kristall 2,3-Dihydroxybutandisäure in wenig konzentrierter Schwefelsäure durch Schütteln und erhitzt dann etwas.
Ergebnis: Die Lösung wird intensiv rot gefärbt.

Nachweis von 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure) 189

Reagenzglas, Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser
2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), Eisen(III)-chloridlösung 10%ig, Natronlauge 10%ig, Wasserstoffperoxidlösung 3%ig

Durchführung: In einem Reagenzglas löst man eine kleine Spatelspitze 2,3-Dihydroxybutandisäure in sehr wenig Wasser, versetzt mit 5 Tropfen Eisen(III)-chloridlösung, 5 Tropfen 3%iger Wasserstoffperoxidlösung und 6 ml 10%iger Natronlauge.
Ergebnis: Es tritt eine violette Färbung auf.

190 Schwerlöslichkeit von Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) (Weinstein) in Äthanol (Äthylalkohol)

Becherglas, Glasstab, Reagenzglas, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) (Kaliumhydrogentartrat, Weinstein), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Brennspiritus)

Durchführung: Man löst etwa 1 g Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) in ungefähr 50 ml heißem Wasser unter Umrühren und läßt die entstandene Lösung abkühlen.
Ergebnis: Es bildet sich eine kaltgesättigte Lösung, wobei ein Teil des Salzes wieder auskristallisiert.
Weiterführung: Etwas von der klaren kaltgesättigten Lösung wird mit Äthanol versetzt.
Ergebnis: Die Lösung trübt sich.
Erläuterung: Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) ist in Wasser nur mäßig löslich (0,5 g in 100 ml Wasser von 18 °C). Die Löslichkeit in Äthanol ist jedoch viel geringer (0,06 g in 100 ml 90%igem Äthanol von 20 °C), weshalb durch Zugabe von Äthanol zur wäßrigen Lösung Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) ausgefällt wird.
Bemerkung: Aus diesem Grunde wird Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) bei der Weingärung (Bildung von Äthanol) ausgefällt und setzt sich an der Faßwandung als roher Weinstein ab.

191 Backpulver aus Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) (Weinstein)

Reibschale mit Pistill, Spatellöffel, Becherglas (400 ml)
Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) (Kaliumhydrogentartrat, Weinstein), Natriumhydrogenkarbonat

Durchführung: In einer Reibschale zerkleinert und vermischt man gründlich einen kleinen Spatellöffel Natriumhydrogenkarbonat mit etwa der doppelten Menge Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat). Diese Mischung gibt man in das Becherglas und füllt das letztere zu zwei Dritteln mit Wasser.
Ergebnis: Es steigen längere Zeit Gasblasen auf.
Erläuterung:

$$\underset{\text{Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat)}}{KOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOH} + \underset{\text{Natrium-hydrogen-karbonat}}{NaHCO_3} \rightarrow \underset{\text{Kaliumnatrium-(2,3-dihydroxybutandiat)}}{KOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COONa} + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Die Reaktion setzt erst bei Zugabe von Wasser ein und verläuft dann verhältnismäßig langsam. Die angegebene Mischung eignet sich daher gut als Backpulver, da das frei werdende Kohlendioxid als Teigtriebmittel wirkt. Da auch die Luftfeuchtigkeit die Reaktion auslöst, schützt man solche Backpulver-Mischungen durch Zugabe von wasserbindenden Mitteln, z. B. durch Beimischung von Stärke.

Brausepulver aus 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure) 192

Reibschale mit Pistill, 2 Bechergläser (600 ml, hohe Form), Spatellöffel
2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), Natriumhydrogenkarbonat

Durchführung: Man gibt einen kleinen Spatellöffel Natriumhydrogenkarbonat und etwa die gleiche Menge 2,3-Dihydroxybutandisäure in eine Reibschale. Die Stoffe werden pulverisiert und vermischt und dann in ein trockenes hohes Becherglas gegeben. Ein zweites Becherglas füllt man zu ungefähr einem Drittel mit Wasser, das man dann rasch auf das Pulver im anderen Glas gießt.
Ergebnis: Unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit findet Kohlendioxidentwicklung statt.
Erläuterung: 2,3-Dihydroxybutandisäure reagiert in Gegenwart von Wasser heftig mit Natriumhydrogenkarbonat.

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH(OH)-COOH} \\ | \\ \mathrm{CH(OH)-COOH} \end{array} + 2\,\mathrm{NaHCO_3} \rightarrow \begin{array}{l} \mathrm{CH(OH)-COONa} \\ | \\ \mathrm{CH(OH)-COONa} \end{array} + 2\,\mathrm{CO_2}\uparrow + 2\,\mathrm{H_2O}$$

2,3-Dihydroxybutansäure — Natrium-(2,3-dihydroxybutandiat) (Natriumtartrat)

Da das entstehende Natriumsalz nur schwach salzig schmeckt, finden Mischungen aus den angegebenen Stoffen zur Herstellung von Brausepulvern (enthalten außerdem Zucker oder Sacharin, Farb- und Aromastoffe) Verwendung.

Reaktion von Kaliumnatrium-(2,3-dihydroxybutandiat) (Seignettesalz) mit ammoniakalischer Silbernitratlösung 193

Spritzflasche mit Wasser, Spatellöffel, 2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Brenner, Becherglas mit Wasser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Kaliumnatrium-(2,3-dihydroxybutandiat) (Kaliumnatriumtartrat, Seignettesalz), Silbernitratlösung 5 %ig, Ammoniaklösung 10 %ig, Natronlauge 10 %ig

Durchführung: Etwa 1 g Kaliumnatrium-(2,3-dihydroxybutandiat) wird in 5 ml Wasser durch Erwärmen gelöst. Dann gibt man 1 ml 10%ige Natronlauge zu und läßt das Gemisch erkalten. In einem zweiten Reagenzglas, das peinlichst gesäubert sein muß, versetzt man 3 ml 5%ige Silbernitratlösung mit so viel Ammoniaklösung, daß der anfangs entstandene Niederschlag eben wieder gelöst wird. Dann gießt man die Lösung des 2,3-Dihydroxybutandiats zur Silbersalzlösung, mischt durch Schütteln und stellt das Reagenzglas in ein Becherglas mit etwa 80 °C heißem Wasser.
Ergebnis: Es bildet sich ein Silberspiegel.
Erläuterung: Aus Silbernitratlösung und Ammoniaklösung bildet sich die wasserlösliche Komplexverbindung Diammin-silbernitrat $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, die durch Kaliumnatrium-(2,3-dihydroxybutandiat) im stark alkalischen Medium zu Silber reduziert wird.

194 Herstellung von Kaliumantimonyl-(2,3-dihydroxybutandiat) (Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein)

2 Reagenzgläser, Brenner, Reagenzglashalter
Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) (Kaliumhydrogentartrat, Weinstein), Antimon-(III)-oxid

Durchführung: Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat) wird in sehr wenig Wasser durch leichtes Erhitzen in Lösung gebracht. Zu dieser Lösung gibt man Antimon(III)-oxid und erhitzt zum Sieden.
Ergebnis: Das Oxid löst sich unter Bildung von Kaliumantimonyl-(2,3-dihydroxybutandiat) (Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein).
Erläuterung:

$$2\,\underset{\text{Kaliumhydrogen-(2,3-dihydroxybutandiat)}}{HOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOK} + Sb_2O_3 \rightarrow$$

$$2\,\underset{\text{Kaliumantimonyl-(2,3-dihydroxybutandiat) (Brechweinstein)}}{(SbO)OOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOK} + H_2O.$$

Kaliumantimonyl-(2,3-dihydroxybutandiat) ist in Wasser löslich.

195 Bildung komplexer 2,3-Dihydroxybutandiate

Spritzflasche mit Wasser, 4 Reagenzgläser.
10%ige Lösung von 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), Eisen(III)-chloridlösung, Kupfersulfatlösung 10%ig, Natronlauge 10%ig

Durchführung: Man gibt in Reagenzgläser:

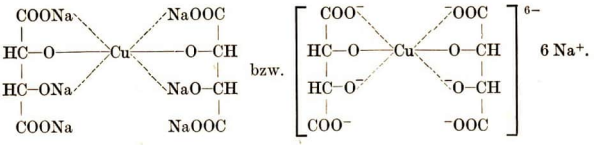
a) 1 ml Eisen(III)-chloridlösung, 10 ml Wasser und 5 ml Natronlauge,
b) 1 ml Eisen(III)-chloridlösung, 5 ml 2,3-Dihydroxybutandisäurelösung und 10 ml Natronlauge,
c) 0,5 ml Kupfersulfatlösung, 10 ml Wasser und 5 ml Natronlauge,
d) 0,5 ml Kupfersulfatlösung, 5 ml 2,3-Dihydroxybutandisäurelösung und 10 ml Natronlauge.

Ergebnis: Bei a und c fallen Niederschläge aus. Bei b und d bleiben die Lösungen klar, jedoch tritt bei d eine Vertiefung der blauen Farben ein (FEHLINGsche Lösung).
Erläuterung: Natronlauge fällt aus den Lösungen von Schwermetallsalzen die entsprechenden Metallhydroxide aus:

$$\underset{\text{Eisen(III)-chlorid}}{FeCl_3} + 3\,NaOH \rightarrow \underset{\text{Eisen(III)-hydroxid}}{Fe(OH)_3\downarrow} + 3\,NaCl, \qquad \text{(a)}$$

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + 2\,NaOH \rightarrow \underset{\text{Kupfer(II)-hydroxid}}{Cu(OH)_2\downarrow} + Na_2SO_4. \qquad \text{(c)}$$

Durch Zugabe von 2,3-Dihydroxybutandisäure entstehen alkalibeständige Komplexe. Dem Kupfer-(2,3-dihydroxybutandiat)-Komplex wird folgende Struktur zugeschrieben:



Diese inneren Komplexe sind dadurch gekennzeichnet, daß in ihnen die Schwermetallionen durch Haupt- und Nebenvalenzen unter Ausbildung von stabilen Systemen mit dem Molekül der 2,3-Dihydroxybutandisäure verbunden sind. Aus den Lösungen solcher Komplexe können daher die Schwermetallionen durch Zugabe von Basen nicht ausgefällt werden. Beim analytischen Trennungsgang muß deshalb die 2,3-Dihydroxybutandisäure vorher entfernt werden, damit Störungen bei Fällungen vermieden werden.

Gewinnung von 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure) 196

2 Erlenmeyerkolben, Trichter, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Filtrierpapier
Zitrone (unreif), Ammoniaklösung 25%ig, Kalziumchloridlösung 10%ig, Lackmuspapier, destilliertes Wasser

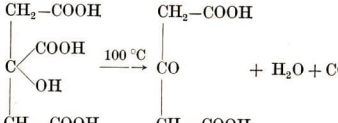
Durchführung: Durch Ausquetschen einer unreifen Zitrone gewinnt man Zitronensaft, versetzt ihn im Erlenmeyerkolben mit etwas destilliertem Wasser, filtriert die Pflanzenfasern ab und macht das saure Filtrat mit 25%iger Ammoniaklösung alkalisch. Dann setzt man Kalziumchloridlösung hinzu und erhitzt die Mischung bis zum Sieden.
Ergebnis: Beim Erhitzen fällt das Kalziumsalz der 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) aus, das beim Abkühlen nach einiger Zeit, oft erst nach Stunden, wieder in Lösung geht. Die Salze der 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) werden meist nach dem Trivialnamen der Säure als „Zitrate" bezeichnet.
Erläuterung: Die 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) bildet bei der Umsetzung mit Kalziumchlorid Trikalziumzitrat:

Dieses ist im Gegensatz zu den meisten anderen Salzen in der Hitze weniger löslich als in der Kälte und muß daher heiß filtriert werden.
Bemerkung: Versetzt man Kalziumzitrat mit verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich Kalziumsulfat und freie 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3).

197 Abbau der 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure) durch konzentrierte Schwefelsäure

Destillierkolben, Standzylinder, Brenner, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial, pneumatische Wanne, Gummistopfen, Schlauchverbindungen
2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure), Schwefelsäure konzentriert

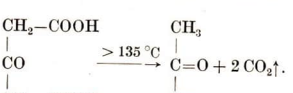
Durchführung: Ein Destillierkolben wird an einem Stativ befestigt, mit kalter konzentrierter Schwefelsäure und 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) beschickt und mit einem Stopfen verschlossen. Das Gasableitungsrohr wird mit einem Ableitungsschlauch versehen. Nachdem durch vorsichtiges Erwärmen die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, fängt man das sich entwickelnde Gas in einem kleinen Standzylinder oder in einem Reagenzglas über Wasser auf und prüft es durch Abbrennen.
Ergebnis: Es bildet sich ein Gas, das mit blauer Flamme verbrennt. Das Verbrennungsprodukt trübt Barytwasser.
Erläuterung: Unter Abspaltung von Methansäure, die in Kohlenmonoxid und Wasser zerfällt, geht die 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) beim Erwärmen auf etwa 100 °C in 3-Oxopentandisäure über:



2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure)

3-Oxopentandisäure (Azetondikarbonsäure)

Bei 135 °C schmilzt die 3-Oxopentandisäure und zerfällt in Propanon und Kohlendioxid:

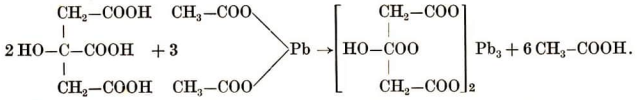


Ein Teil der 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) wird durch die konzentrierte Schwefelsäure oxydiert, die dabei zu Schwefeldioxid reduziert wird.

198 Darstellung von Bleizitrat

Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglas, Spatellöffel, Brenner
2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure), Bleiäthanat-(Bleiazetat-)lösung 10 %ig

Durchführung: Man löst eine Spatelspitze 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) in etwa 5 ml Wasser durch leichtes Erwärmen, kühlt dann die Lösung ab und fügt 2 ml 10%ige Bleiäthanatlösung hinzu.
Ergebnis: Es entsteht ein dicker, weißer Niederschlag von Bleizitrat.
Erläuterung:



2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure) — Bleiäthanat — Bleizitrat — Äthansäure

Die Fällung ist deshalb möglich, weil Bleizitrat in verdünnter Äthansäure schwer löslich ist.

Ester

Niedrigmolekulare Ester

199 Darstellung von Äthylschwefelsäure

Reagenzglas, 2 Bechergläser, Trichter mit Filter, Glasstab, Brenner, Dreifuß, Wasserbad, Reagenzglashalter
Wasserfreies Äthanol (absoluter Alkohol), Bariumkarbonat oder Kalziumkarbonat, Barytwasser, Schwefelsäure konzentriert, Schwefelsäure verdünnt, Lackmuspapier

Durchführung: In ein Reagenzglas, das 3 ml wasserfreies Äthanol enthält, gießt man vorsichtig 2 ml konzentrierte Schwefelsäure. (Vorsicht, da möglicherweise Säure aus dem Glas herausspritzt!) Das Glas muß mit einem Reagenzglashalter gehalten werden, da sich das Gemisch stark erwärmt. Dann wird über kleiner Flamme einige Zeit schwach weiter erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in ein Becherglas mit 50 ml Wasser gegosssen und unter leichtem Erwärmen auf dem Wasserbad mit einer Aufschlämmung von Bariumkarbonat (Prüfung mit Lackmuspapier) neutralisiert. (Man kann auch Kalziumkarbonat verwenden!)
Ergebnis: Ein weißer Niederschlag von Bariumsulfat setzt sich ab, während Kohlendioxid entweicht (Nachweis an einem mit Barytwasser befeuchtetem Glasstab).
Weiterführung: Das Gemisch wird filtriert und ein Teil des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, den größeren Teil des Filtrats hebt man für Versuch 200 auf.
Ergebnis: Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Bariumsulfat.
Erläuterung: Ester sind Verbindungen, die aus organischen Hydroxylverbindungen und Säure durch Wasseraustritt entstehen.
Die zweibasische Schwefelsäure bildet zwei Reihen von Estern:

a) Saure Ester: Alkylschwefelsäuren oder Alkylhydrogensulfate $C_nH_{2n+1}O{-}SO_2OH$,

b) Neutrale Ester: Dialkylsulfate $\begin{matrix} C_nH_{2n+1}O \\ C_nH_{2n+1}O \end{matrix}\!\!>\!SO_2$.

Bei der Umsetzung von Äthanol mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein saurer Ester; die Veresterung führt jedoch nur zu einem Gleichgewicht:

$$\underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5{-}O\,H + HO\,{-}SO_3H} \rightleftarrows \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5{-}O{-}SO_3H} + H_2O.$$

Das Gleichgewicht wird um so mehr nach rechts verschoben, je größer die Konzentration an Äthanol und Säure ist und je vollständiger das Wasser beziehungsweise der Ester aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Daher muß man von möglichst wasserfreiem Äthanol und möglichst hochkonzentrierter Säure ausgehen. Die Alkyl-

schwefelsäuren können von der überschüssigen Schwefelsäure durch Zusatz von Barium- und Kalziumsalzen getrennt werden. Die überschüssige Schwefelsäure wird als Bariumsulfat (bzw. Kalziumsulfat) gebunden und ausgefällt. Setzt man mehr Bariumkarbonat zu, so entsteht das (wasserlösliche) Bariumäthylsulfat:

$$BaCO_3 + 2C_2H_5{-}O{-}SO_3H \rightarrow \underset{\text{Bariumäthylsulfat (löslich)}}{Ba(C_2H_5{-}O{-}SO_3)_2} + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Das Bariumäthylsulfat ist in Barium- und Äthylsulfationen dissoziiert. Erstere ergeben mit erneut zugesetzter Schwefelsäure sehr schwer lösliches Bariumsulfat. Die Alkylschwefelsäuren reagieren stark sauer und sind in Wasser in jedem Verhältnis löslich.

Verseifung der Alkylschwefelsäure 200

Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter
Filtrat des Versuchs 199, Salzsäure konzentriert

Durchführung: Das Filtrat der Weiterführung des Versuchs 199 enthält dissoziiertes Bariumäthylsulfat. Man versetzt es im Reagenzglas mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und erwärmt.
Ergebnis: Es bilden sich Äthanol und Schwefelsäure. Bariumsulfat fällt aus.
Erläuterung: Die Esterbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion und deshalb reversibel. Bringt man den Ester mit viel Wasser zusammen (das hier in der verdünnten Säure vorliegt), so zerfällt er wieder in Alkohol und Säure (Hydrolyse des Esters: Verseifung). Die Wasserstoffionen katalysieren den Vorgang:

$$\underset{\text{Äthylsulfation}}{[C_2H_5OSO_3]^-} + HOH \rightleftarrows \underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5OH} + SO_4^{2-} + H^+,$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

Bildung von Borsäureestern 201

Spatellöffel, 2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner
Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig vergällt (Brennspiritus), Methanol (Methylalkohol), Borsäure, Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: In zwei Reagenzgläser gibt man je 2 g Borsäure, fügt in das eine Glas 5 ml denaturiertes Äthanol, in das andere 5 ml Methanol hinzu und versetzt beide Gemische mit je 3 ml konzentrierter Schwefelsäure. Dann faßt man die Gläser mit dem Reagenzglashalter, erwärmt und entzündet die entweichenden Dämpfe.
Ergebnis: Die aus der äthanolhaltigen Probe entweichenden Dämpfe brennen mit grüngesäumter Flamme, während im anderen Falle die ganze Flamme grüngefärbt ist.
Erläuterung: In beiden Fällen haben sich aus Borsäure und Alkanol Borsäurealkylester gebildet.

$$\underset{\text{Borsäure}}{H_3BO_3} + 3\underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5{-}OH} \rightleftarrows \underset{\text{Triäthylborat}}{\begin{matrix} C_2H_5{-}O \\ C_2H_5{-}O \\ C_2H_5{-}O \end{matrix}\!\!>\!B} + 3H_2O$$

oder:

$$H_3BO_3 + 3\,CH_3{-}OH \rightleftarrows (CH_3O)_3B + 3\,H_2O.$$

Borsäure Methanol Trimethylborat

Die Schwefelsäure entzieht dem Reaktionsgemisch das entstehende Wasser, so daß das Reaktionsgleichgewicht fast vollständig im Sinne der Esterbildung verschoben wird. Da die Borsäurealkylester mit der charakteristischen grünen Flamme der flüchtigen Borverbindungen abbrennen, werden sie zum Nachweis der Borsäure verwendet.

202 Darstellung von Äthyläthanat (Essigsäureäthylester) aus Äthanol (Äthylalkohol) und Äthansäure (Essigsäure)

a) Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig), Schwefelsäure konzentriert

b) 2 Kurzhals-Rundkolben (50 ml) mit aufgesetzten Rückflußkühlern, Stativmaterial, 2 Asbestdrahtnetze, 2 Brenner, 2 Dreifüße, 2 Reagenzgläser (200 mm × 30 mm), Meßzylinder
Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig), Schwefelsäure konzentriert

Durchführung a: In einem Reagenzglas mischt man 2 ml 95%iges Äthanol mit 1 ml konzentrierter Äthansäure und 2 ml konzentrierter Schwefelsäure. Dann erwärmt man leicht und prüft den Geruch der entweichenden Dämpfe.
Ergebnis: Fruchtartiger, erfrischender Geruch zeigt die Bildung von Äthyläthanat an.
Durchführung b: In zwei Kurzhalsrundkolben füllt man je 12 ml 95%iges Äthanol und 8 ml konzentrierte Äthansäure. Außerdem gibt man in einen der beiden Kolben (Probe 2) zusätzlich 10 ml konzentrierte Schwefelsäure. Dann setzt man auf beide Kolben die Rückflußkühler auf, stellt das Kühlwasser an, erhitzt beide Kolben und läßt etwa 10 bis 15 min schwach sieden. Nach dem Abkühlen gießt man die Flüssigkeiten in große Reagenzgläser, die zu einem Drittel mit Wasser gefüllt sind.
Ergebnis: Probe I bildet eine klare Lösung. Es ist keine Esterbildung wahrnehmbar. Bei Probe 2 (Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure) bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, und der fruchtartige, erfrischende Geruch zeigt die Bildung von Äthyläthanat an.
Erläuterung: Die Ester der gesättigten Monokarbonsäuren gewinnt man durch Einwirkung konzentrierter (möglichst wasserfreier) Alkanole auf konzentrierte Karbonsäuren; z. B.

$$C_2H_5{-}O\,H + HO\,OC{-}CH_3 \rightleftarrows C_2H_5{-}O{-}OC{-}CH_3 + H_2O.$$

Äthanol Äthansäure Äthyläthanat

Das Estergleichgewicht stellt sich in der Kälte nur langsam ein. Auch beim Erhitzen von Äthansäure und Äthanol in Durchführung b (Probe 1) ist noch keine Esterbildung zu bemerken. Zur schnellen Einstellung des Gleichgewichts ist ein Katalysator erforderlich (z. B. konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff). Zur Katalyse genügen kleine Mengen konzentrierter Schwefelsäure. Setzt man größere Mengen hinzu, so hat die Säure noch eine weitere Funktion: Sie entzieht dem Gleichgewicht laufend das Wasser und bewirkt, daß der Vorgang im Sinne der Esterbildung verläuft.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist:

$$\frac{[CH_3{-}COOC_2H_5]\cdot[H_2O]}{[CH_3{-}COOH]\cdot[C_2H_5OH]} = K$$

Bei der Gleichgewichtseinstellung muß die Esterkonzentration anwachsen, wenn man:

a) $[C_2H_5{-}OH]$ bzw. $[CH_3{-}COOH]$ vergrößert oder
b) $[H_2O]$, zum Beispiel durch Schwefelsäurezusatz, verkleinert.

Unter den Alkanolen reagieren primäre Alkanole schneller als sekundäre, diese wieder schneller als tertiäre; am raschesten erfolgt die Esterbildung mit den Anfangsgliedern der Alkanol- und Karbonsäurereihe.
Äthyläthanat ist eine farblose Flüssigkeit mit der Dichte 0,90 g · ml^{-1}. Seine Wasserlöslichkeit ist gering (8 Teile Äthyläthanat in 100 Teilen Wasser von 15 °C).

Darstellung von Äthyläthanat (Äthylazetat) aus Natriumäthanat (Natriumazetat) 203

Reagenzglas, Brenner, Spatellöffel
Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (Primasprit), Natriumäthanat (Natriumazetat) wasserfrei, Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: Im Reagenzglas erwärmt man vorsichtig ein Gemisch von etwa 1 g Natriumäthanat mit 2 ml 95%igem Äthanol und 3 ml konzentrierter Schwefelsäure.
Ergebnis: Es bildet sich Äthyläthanat, kenntlich am Geruch.
Erläuterung: Die Reaktion verläuft in mehreren Stufen. Zunächst setzt die Schwefelsäure die wesentlich leichter flüchtige Äthansäure aus ihrem Salz in Freiheit:

$$CH_3{-}COONa + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + CH_3{-}COOH.$$

Natriumäthanat — Äthansäure

Äthansäure bildet mit Äthanol einen Ester. Dabei wird das Wasser von der konzentrierten Schwefelsäure oder dem Natriumhydrogensulfat aufgenommen:

$$C_2H_5{-}O\overset{\cdots\cdots}{H} + H\overset{\cdots\cdots}{O}{-}OC{-}CH_3 \xleftarrow{\text{konz. } H_2SO_4} C_2H_5{-}O{-}OC{-}CH_3 + H_2O.$$

Siehe auch Erläuterung zu Versuch 202.

Darstellung von Pentyläthanat (Amylazetat) 204

2 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), durchbohrter Stopfen, Glasrohr etwa 70 cm lang und 8 mm Außendurchmesser, Stativmaterial, Spatellöffel, Spritzflasche mit Wasser, Brenner
Pentanol (Amylalkohol), Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig), Zinkchlorid wasserfrei

Durchführung: In einem Reagenzglas mischt man 2 ml Pentanol (Amylalkohol) mit 2 ml konzentrierter Äthansäure und gibt eine große Spatelspitze wasserfreies Zinkchlorid hinzu. Dann verschließt man das Reagenzglas mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein gerades, etwa 70 cm langes Glasrohr geführt ist (dient als Rückflußkühler), befestigt das Ganze lotrecht an einem Stativ und erhitzt das Reagenzglas etwa 15 min über einer sehr kleinen Flamme. Das Reaktionsgemisch soll nur schwach

sieden; das Flüssigkeitsvolumen darf dabei nicht kleiner werden. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in das andere Reagenzglas, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist.
Ergebnis: Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Der entstandene Ester scheidet sich auf dem Wasser ab und besitzt birnenähnlichen Geruch.
Erläuterung:

$$C_5H_{11}-O\boxed{H + HO}OC-CH_3 \rightleftarrows C_5H_{11}-O-OC-CH_3 + H_2O.$$

Pentanol Äthansäure Pentyläthanat

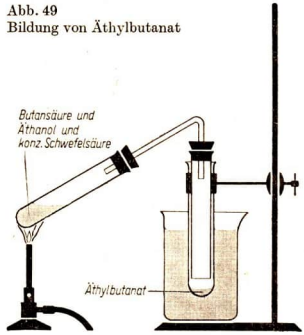
Durch Zugabe von wasserfreiem Zinkchlorid wird das Wasser gebunden und das Reaktionsgleichgewicht weitgehend im Sinne der Esterbildung verschoben.
Pentyläthanat ist leichter als Wasser und nur wenig in Wasser löslich (0,25 g Pentyläthanat in 100 g Wasser bei 15 °C).
Bemerkung: Steht kein Pentanol zur Verfügung, so kann der Versuch auch mit Methylbutanol (Isoamylalkohol) durchgeführt werden.

205 Bildung von Äthylbutanat (Buttersäureäthylester)

2 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), Reagenzglas (160 mm × 16 mm) mit abgesprengtem Boden, Becherglas, V-förmiges Gasableitungsrohr, Stativmaterial, 2 durchbohrte Stopfen, Brenner
Butansäure (Buttersäure), Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (Primasprit), Schwefelsäure konzentriert, Wasser

Durchführung: Ein Reagenzglas wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein V-förmig gebogenes Gasableitungsrohr geführt ist (Abb. 49). Der zweite Schenkel dieses Rohres reicht durch einen durchbohrten Stopfen in ein Reagenzglas mit abgesprengtem Boden, über das ein zweites, etwas weiteres und längeres Reagenzglas geschoben ist. Man befestigt den Apparat an einem Stativ und läßt das äußere Reagenzglas in ein mit Kühlwasser gefülltes Becherglas tauchen. Nun füllt man das freistehende Reagenzglas mit 2 ml 95 %igem Äthanol, gießt vorsichtig 2 ml Butansäure hinzu und versetzt das Gemisch mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure. Man spannt das Glas wieder in die Apparatur ein und erhitzt es vorsichtig über einer kleinen Flamme.

Abb. 49
Bildung von Äthylbutanat



Ergebnis: Das Destillat besitzt einen fruchtartigen Geruch (Ananas).
Erläuterung: Es hat sich Äthylbutanat gebildet.

$$C_2H_5-O\boxed{H + HO}OC-C_3H_7 \rightleftarrows C_2H_5-O-OC-C_3H_7 + H_2O.$$

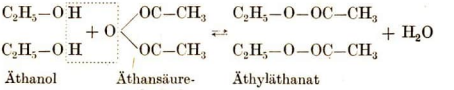
Äthanol Butansäure Äthylbutanat

Beim Destillieren gelangen die Dämpfe aus dem als Vorlage dienenden weiteren Reagenzglas in den engen Zwischenraum der beiden Reagenzgläser, werden durch das umgebende Kühlwasser kräftig gekühlt und schließlich kondensiert.

Darstellung eines Esters aus Säureanhydrid und Alkanol 206

Reagenzglas, Glasstab, Brenner, Spritzflasche mit Wasser
Äthansäureanhydrid (Essigsäureanhydrid), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Natriumkarbonatlösung 10%ig, Schwefelsäure konzentriert, Lackmuspapier

Durchführung: In einem Reagenzglas wird 1 ml Äthansäureanhydrid mit 2 ml 95%igem Äthanol gemischt. Dann wird eine geringe Menge Schwefelsäure (wirkt als Katalysator) zugegeben, indem man einen Glasstab in konzentrierte Schwefelsäure taucht und dann damit das Gemisch umrührt. Anschließend wird schwach erwärmt. Nach 5 min gibt man 5 ml Wasser und in Anteilen unter Schütteln etwa 2 ml 10%ige Natriumkarbonatlösung hinzu, so daß das Gemisch neutral oder schwach alkalisch reagiert (Prüfung mit Lackmuspapier).
Ergebnis: Im Reagenzglas bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Der Geruch des entstandenen Esters (Äthyläthanat) ist deutlich wahrzunehmen.
Erläuterung:



Die Umsetzung von Säureanhydrid und Äthanol (1) verläuft fast quantitativ in Richtung der Esterbildung, da das Wasser, welches das Gleichgewicht obiger Reaktion nach links verschiebt, hier durch Äthansäurebildung (2) dem Reaktionsgemisch entzogen wird.

Darstellung eines Esters aus Säurechlorid und Alkanol 207

Reagenzglas, Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser, Becherglas, Reagenzglasgestell, Brenner
Äthanoylchlorid (Azetylchlorid), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Natriumkarbonatlösung 10%ig, Ammoniaklösung 25%ig, Eis, Lackmuspapier

Durchführung: In ein Reagenzglas, das 1 ml Äthanoylchlorid enthält und das in einem mit Eisstückchen gefüllten Becherglas stark gekühlt wurde, gibt man tropfenweise 2 ml 95%iges Äthanol. Dabei muß das Reaktionsgemisch gut gekühlt werden, da sonst die Reaktion sehr heftig verläuft und Teile der Flüssigkeit aus dem Glas herausspritzen. Vorsicht! Bei Zugabe des Äthanols nicht das Gesicht über die Reagenzglasöffnung halten! Wenn die Reaktion abgeklungen ist, wird das Reagenzglas leicht an- !

gewärmt und dann 3 bis 5 min in ein Reagenzglasgestell abgestellt. Dann wird die Mischung mit 3 ml Wasser und anschließend mit 3 ml 10%iger Natriumkarbonatlösung versetzt.

Ergebnis: Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Der Geruch des entstandenen Esters (Äthyläthanat) ist deutlich wahrzunehmen.

Erläuterung: Säurechloride und organische Hydroxylverbindungen reagieren unter Esterbildung und Abspaltung von Chlorwasserstoff. Dabei verläuft die Esterbildung, falls die Reaktionspartner in äquimolekularen Mengen anwesend sind, fast quantitativ:

$$CH_3{-}CO\boxed{Cl} + \boxed{H}O{-}C_2H_5 \rightleftarrows CH_3{-}CO{-}O{-}C_2H_5 + HCl.$$

Äthanoylchlorid Äthanol Äthyläthanat Chlorwasserstoff

Soll die Bildung von Chlorwasserstoff nachgewiesen werden, so hält man während des Zutropfens des Äthanols eine geöffnete Flasche mit 25%iger Ammoniaklösung neben das Reagenzglas. Es entsteht ein weißer Rauch von Ammoniumchlorid.

Bemerkung: Vorsicht beim Umgang mit Äthanoylchlorid! Es ist flüchtig, und seine Dämpfe reizen stark die Augen und Atmungsorgane. Die Umsetzung mit Wasser erfolgt fast explosionsartig, daher darf man nur ein trockenes Reagenzglas verwenden. Reste von Äthanoylchlorid sind durch Eingießen in sehr viel Wasser zu vernichten.

208 Darstellung von Diäthyläthandiat (Oxalsäurediäthylester)

Dieser Ester wird für die Versuche 209, 210 und 211 benötigt.

Destillierkolben, Rückflußkühler, Mohrscher oder Liebig-Kühler, 2 Vorlagen, Scheidetrichter, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Trockenschrank, Stativmaterial, durchbohrter Stopfen, doppelt durchbohrter Stopfen, Glas- und Schlauchverbindungen, Thermometer (bis 250 °C) Äthandisäure (Oxalsäure), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Natriumkarbonatlösung 10%ig

Durchführung: Man entwässert Äthandisäure, indem man sie einige Stunden im Trokkenschrank auf 110 bis 120 °C erhitzt. Dann füllt man 30 g der wasserfreien Äthandisäure und 75 ml 95%iges Äthanol (Primasprit) in einen Kolben, der an einem Stativ befestigt und mit einem Rückflußkühler verbunden ist, und erhitzt das Gemisch mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden. Anschließend entfernt man den Rückflußkühler und verbindet den Kolben mit einem schräg abwärts geneigten MOHRschen oder LIEBIG-Kühler und führt in den Kolben ein Thermometer ein. Die Destillation wird unter dem Abzug durchgeführt, da sich beim raschen Erhitzen wasserfreier Äthandisäure Kohlenmonoxid bildet. Bei 160 bis 165 °C wechselt man die Vorlage. Es destilliert dann im wesentlichen der Ester über (Siedetemperatur des reinen Esters 186 °C).

Ergebnis: Man erhält im Destillat Diäthyläthandiat (Oxalsäurediäthylester).

Erläuterung:

$$\begin{array}{l} C_2H_5{-}O\boxed{H} \quad \boxed{HO}OC \\ \quad\quad + \\ C_2H_5{-}O\boxed{H} \quad \boxed{HO}OC \end{array} \underset{\text{Verseifung}}{\overset{\text{Veresterung}}{\rightleftarrows}} \begin{array}{l} C_2H_5{-}O{-}OC \\ \quad\quad\quad\quad + 2\,H_2O \\ C_2H_5{-}O{-}OC \end{array}$$

2 Mol Äthanol — 1 Mol Äthandisäure — 1 Mol Diäthyläthandiat — 2 Mol Wasser

Das Reaktionsgleichgewicht stellt sich hier, im Gegensatz zur Bildung des Äthyläthanats (Versuch 202), bei höherer Temperatur leicht ein, ein Katalysator ist nicht notwendig. Die Äthandisäure kristallisiert mit zwei Molekülen Wasser. Diese müssen vor der Veresterung durch Trocknen entfernt werden, damit der Vorgang möglichst im Sinne der Veresterung verläuft (vgl. Versuch 205). Durch Schütteln mit Natriumkarbonatlösung und anschließend mit Wasser kann der Ester von nicht umgesetzter Äthandisäure gereinigt werden.

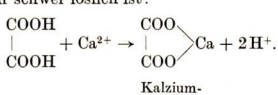
Verseifung eines Esters mit Wasser 209

Rundkolben (100 ml) mit aufgesetztem Rückflußkühler, Stativmaterial, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Diäthyläthandiat (Oxalsäurediäthylester) aus Versuch 208, Kalziumchloridlösung 10%ig, Ammoniaklösung 10%ig

Durchführung: In dem Rundkolben versetzt man Diäthyläthandiat mit der doppelten Menge Wasser und prüft die Löslichkeit.
Ergebnis: Der Ester ist in kaltem Wasser nicht merklich löslich.
Weiterführung: Man erhitzt das Gemisch einige Zeit unter Rückfluß zum Sieden, macht es danach mit verdünnter Ammoniaklösung schwach alkalisch und setzt Kalziumchloridlösung hinzu.
Ergebnis: Es bildet sich ein weißer, kristalliner Niederschlag von Kalziumäthandiat.
Erläuterung: Die Verseifung ist der umgekehrte Vorgang der Veresterung. Je mehr Wasser vorhanden ist, desto stärker wird das Gleichgewicht auf die Seite „Säure + Alkanol" verlagert (siehe Erläuterung zu Versuch 202).

$$\underset{\text{Diäthyläthandiat}}{C_2H_5{-}O{-}OC{-}CO{-}O{-}C_2H_5} + 2\,H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Äthanol}}{2\,C_2H_5{-}OH} + \underset{\text{Äthandisäure}}{HOOC{-}COOH}.$$

Die entstandene Äthandisäure bildet beim Zusatz von Kalziumionen Kalziumäthandiat, das in Wasser sehr schwer löslich ist:



Die Verseifung verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam. Durch Erhitzen wird sie beschleunigt.

Verseifung eines Esters durch eine anorganische Säure 210

Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglas (180 mm × 18 mm), durchbohrter Stopfen, kurzes Glasrohr 8 mm Außendurchmesser, Brenner, Reagenzglashalter
Diäthyläthandiat (Oxalsäurediäthylester) aus Versuch 208, Kalziumchloridlösung 10%ig, Salzsäure 10%ig, Ammoniaklösung 10%ig

Durchführung: In einem Reagenzglas mischt man 2 ml Diäthyläthandiat mit 5 ml Wasser und 5 ml 10%iger Salzsäure, verschließt das Reagenzglas mit einem durch-

bohrten Stopfen, durch den ein Glasrohr hindurchgeführt ist, und erwärmt das Gemisch. Nach einiger Zeit prüft man die Brennbarkeit der durch das Glasrohr austretenden Dämpfe.
Ergebnis: Es bilden sich brennbare Äthanoldämpfe.
Weiterführung: Man macht die Lösung mit verdünnter Ammoniaklösung schwach alkalisch und gibt Kalziumchloridlösung hinzu.
Ergebnis: Es bildet sich ein weißer, kristalliner Niederschlag von Kalziumäthandiat.
Erläuterung: Die Säure beschleunigt katalytisch die Verseifung des Esters in wäßriger Lösung. Die Geschwindigkeit der Verseifung hängt vom Dissoziationsgrad der Säure ab.

211 Verseifung eines Esters durch Alkalilauge

Reagenzglas (180 mm × 18 mm), durchbohrter Stopfen, kurzes Glasrohr, Brenner, Reagenzglashalter
Diäthyläthandiat (Oxalsäurediäthylester) aus Versuch 208, Kalziumchloridlösung 10 %ig, Äthansäure (Essigsäure) 10 %ig, Kalilauge 10 %ig, Lackmuspapier

Durchführung: In einem Reagenzglas mischt man 2 ml Diäthyläthandiat (Oxalsäurediäthylester) mit 10 ml 10%iger Kalilauge, verschließt das Glas mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Glasrohr geführt ist und erhitzt die Mischung zum Sieden. Nach einiger Zeit prüft man die Brennbarkeit der austretenden Dämpfe.
Ergebnis: Es entweichen brennbare Äthanoldämpfe.
Weiterführung: Die Lösung wird mit 10%iger Äthansäure bis zur sauren Reaktion (Prüfung mit Lackmuspapier) und dann mit Kalziumchloridlösung versetzt.
Ergebnis: Es bildet sich ein weißer, kristalliner Kalziumäthandiatniederschlag.
Erläuterung: Bei der Verseifung durch Alkalilauge entstehen Äthanol und das Alkalisalz der frei werdenden Säure:

$$\underset{\text{Ester}}{(COOC_2H_5)_2} + 2\,H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Äthanol}}{2\,C_2H_5{-}OH} + \underset{\text{Äthandisäure}}{(COOH)_2},$$

$$(COOH)_2 + 2\,KOH \rightarrow (COOK)_2 + 2\,H_2O.$$

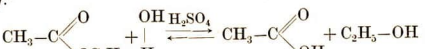
Die Verseifungsgeschwindigkeit wächst mit der Vergrößerung der Hydroxidionenkonzentration, das heißt, je größer die Konzentration und der Dissoziationsgrad der betreffenden Base sind.
Die zugesetzte Base wirkt aber nicht nur als Katalysator beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern verändert auch das Gleichgewicht. Die gebildete Säure wird neutralisiert und somit aus dem Gleichgewicht entfernt. Um das Gleichgewicht aufrechtzuerhalten, verläuft die Reaktion weiter im Sinne der Bildung von Säure und Alkanol, so daß die Verseifung quantitativ vor sich geht.
Bemerkung: Für die Verseifung von Estern der Äthandisäure soll Ammoniak nicht verwendet werden, da hierbei sehr schwer lösliches Oxamid entsteht.

212 Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten

3 Reagenzgläser, 3 Stopfen, Reagenzglasgestell, Tropfpipette
Äthyläthanat (Essigsäureäthylester), Schwefelsäure konzentriert, Schwefelsäure 10 %ig, Natronlauge 10 %ig, Lackmuspapier (blau)

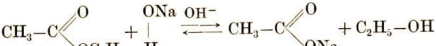
Durchführung: Man gibt in 3 Reagenzgläser mit Hilfe einer Tropfpipette je einen Tropfen Äthyläthanat.
Dazu gibt man
a) 3 ml 10%ige Schwefelsäure,
b) 3 ml 10%ige Natronlauge,
c) 3 ml Wasser.
Nun verschließt man die drei Gläser mit Stopfen, schüttelt kräftig um und stellt durch Geruchsprobe fest, wann die Verseifung beendet ist.
Ergebnis: An Probe b ist der Estergeruch zuerst nicht mehr wahrzunehmen, das heißt, die Lauge beschleunigt die Verseifung am meisten (siehe Erläuterung zu Versuch 211).
Weiterführung: (Nachweis der gebildeten Äthansäure): Zu einem Teil in Glas b gibt man einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion (Prüfung mit Lackmus!) und erhitzt die Gläser a und b.
Ergebnis: Aus beiden Gläsern entweicht Äthansäure.
Erläuterung:

Probe a:



Äthyläthanat Wasser Äthansäure Äthanol

Probe b:



Natriumäthanat

$$CH_3{-}COONa + H_2SO_4 \rightarrow CH_3{-}COOH + NaHSO_4$$

Bemerkung: Beim Eintragen des Esters in die Reagenzgläser ist darauf zu achten, daß keine Substanz an den oberen Teil der Gläser geschmiert wird. Diese Estermengen reagieren dann nicht mit den zugesetzten Chemikalien, und der Estergeruch bleibt bestehen. Das entstandene Äthanol kann bei Probe b mit Hilfe der Jodoformprobe (Versuch 70) nachgewiesen werden, da das in der Lösung vorhandene Natriumäthanat nicht stört.

Fette

Löslichkeit der Fette und fetten Öle 213

Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Reagenzglashalter, Stopfen, Spritzflasche mit Wasser, Brenner
Rapsöl (oder anderes Pflanzenöl), Fett (tierisch oder pflanzlich), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig vergällt (Brennspiritus), Äthoxyäthan (Diäthyläther), Benzin, Benzol, Trichlormethan (Chloroform), Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), Kohlendisulfid (Schwefelkohlenstoff), Athansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig)

Durchführung: Man prüft die Löslichkeit von Rapsöl oder einem anderen pflanzlichen Öl beziehungsweise von einem pflanzlichen oder tierischen Fett in

a) kaltem und heißem Wasser (kräftig schütteln),
b) Äthanol,
c) Äthoxyäthan,
d) Benzin,
e) Benzol,
f) Trichlormethan,
g) Tetrachlormethan,
h) Kohlendisulfid,
i) konzentrierter Äthansäure.

Bei den Proben c bis h werden die Reagenzgläser mit Stopfen verschlossen.

Ergebnis:

a) Fette Öle lösen sich weder in kaltem noch in heißem Wasser. Beim Umschütteln entsteht eine weiße Emulsion, in der zahlreiche kleinste Fetttröpfchen im Wasser schwimmen (Mikroskop!), die das Licht unregelmäßig reflektieren. Beim Stehen sammelt sich das Öl wieder als Oberschicht auf dem Wasser an.
Auch Fette lösen sich nicht im Wasser.
b) Fette und fette Öle lösen sich in kaltem Äthanol schwer.
c) bis i) Fette und fette Öle sind in den Lösungsmitteln c bis i leicht löslich.

Bemerkung: Nicht geeignet für die Löseversuche sind Butter und Margarine, da es sich um Emulsionen von Wasser (etwa 20%) in Fett handelt. Das Wasser ist in den organischen Lösungsmitteln c bis h wenig oder kaum löslich und trübt daher die Flüssigkeiten.

214 Unterscheidung eines fetten Öles von einem Mineralöl

2 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Tropfpipette, Spritzflasche mit destilliertem Wasser, Brenner
Rapsöl, Paraffinöl, Kalilauge 30%ig, Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit)

Durchführung: Man gibt in zwei Reagenzgläser je 5 ml 30%ige Kalilauge, je 5 ml Äthanol, in das erste Glas 5 Tropfen Rapsöl und in das zweite Glas die gleiche Tropfenzahl Paraffinöl. Dann erhitzt man die Reagenzgläser (Vorsicht! Siedeverzug!) und läßt unter dauerndem Schütteln etwa 3 min über kleiner Flamme sieden. Anschließend gibt man in beide Reagenzgläser je etwa 10 ml destilliertes Wasser, schüttelt und stellt ab.

Ergebnis: Das Paraffinöl schwimmt auf der Flüssigkeit, das fette Öl ist verschwunden.

Erläuterung: Paraffinöl ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen; es reagiert nicht mit siedender Kalilauge und schwimmt deshalb am Ende des Versuches unverändert auf der wäßrigen Flüssigkeit. Fette Öle werden unter den Versuchsbedingungen zu Kaliumseife umgewandelt, die sich im Reaktionsgemisch auflöst.

215 Nachweis gesättigter und ungesättigter Monokarbonsäuren

a) Reagenzgläser, Tropfpipette, Reagenzglasgestell, Glasstab
Brom, Hexadekansäure (Palmitinsäure), Oktadekansäure (Stearinsäure), Oktadekensäure (Ölsäure), Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig)

b) Reagenzglas
Oktadekensäure (Ölsäure), Trichlormethan (Chloroform), alkoholische Jodlösung, alkoholische Quecksilber(II)-chloridlösung

c) Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Oktadekensäure (Ölsäure), Baeyers Reagens

Durchführung a: Man löst in Reagenzgläsern kleine Mengen

a) Hexadekansäure,
b) Oktadekansäure,
c) Oktadeken-(9)-säure

in je 3 ml konzentrierter Äthansäure auf. Dann löst man etwas Brom in konzentrierter Äthansäure und gibt diese Lösung tropfenweise zu den Proben a bis c.
Ergebnis: Die Lösungen a und b färben sich sofort gelb, die Lösung c dagegen nicht.
Erläuterung: Hexadekansäure und Oktadekansäure sind gesättigte Fettsäuren. Sie addieren Brom nicht, im Gegensatz zur Oktadekensäure, die eine ungesättigte Säure mit einer Doppelbindung in der Kohlenstoffkette ist:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH + Br_2 \rightarrow CH_3-(CH_2)_7-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_7-COOH.$$

Oktadeken-(9)-säure — 9,10-Dibromoktadekansäure

Erst wenn die gesamte Oktadekensäure in Dibromoktadekansäure umgewandelt wurde, tritt Gelbfärbung der Lösung c ein.
Durchführung b: In einem Reagenzglas löst man 1 ml Oktadekensäure in Trichlormethan, gibt einige Tropfen alkoholische Jodlösung und einen Tropfen alkoholische Quecksilber(II)-chloridlösung hinzu und mischt die Substanzen gründlich.
Ergebnis: Die Braunfärbung der Jodlösung wird schwächer und verschwindet zuletzt ganz.
Erläuterung: Jod wird in derselben Weise wie Brom an die Doppelbindung angelagert:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH + J_2 \rightarrow CH_3-(CH_2)_7-\underset{\displaystyle J}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle J}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_7-COOH.$$

Durchführung c: In einem Reagenzglas schüttelt man einige Tropfen Oktadekensäure unter Erwärmen mit etwa 2 ml Baeyers Reagens.
Ergebnis: Es tritt sofort Verfärbung des Kaliumpermanganats ein; Mangan(IV)-oxidhydrat $MnO(OH)_2$[1] scheidet sich ab.
Erläuterung: Die Verfärbung von Kaliumpermanganat ist wie die Entfärbung von Brom charakteristisch für Verbindungen, die Mehrfachbindungen enthalten (siehe Versuch 43 und 44). Durch Kaliumpermanganat wird die betreffende Substanz unter Aufrichtung der Doppelbindung oxydiert, hier werden zunächst zwei Hydroxyl-Gruppen angelagert. Dann geht die Oxydation an derselben Stelle weiter. Dabei

[1] Die Formel für Mangan(IV)-oxidhydrat wird entweder mit $MnO_2 \cdot H_2O$ oder $MnO(OH)_2$ angegeben.

wird das Kohlenstoffgerüst gespalten. Kaliumpermanganat wird zu Mangan(IV)-oxidhydrat $MnO(OH)_2$ reduziert:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,KOH + 2\,MnO(OH)_2 + 3\,O$$

$$\cdots\text{–}CH_2\text{–}CH{=}CH\text{–}CH_2\text{–}\cdots + O + H_2O \rightarrow \cdots\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle OH}{CH}\text{–}\underset{\displaystyle OH}{CH}\text{–}CH_2\text{–}\cdots$$

$$\cdots\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle OH}{CH}\text{:}\underset{\displaystyle OH}{CH}\text{–}CH_2\text{–}\cdots + 3\,O \rightarrow \cdots\text{–}CH_2\text{–}COOH + HOOC\text{–}CH_2\text{–}\cdots + H_2O.$$

Bemerkung: Das Lösen der Monokarbonsäuren und des Broms bei Durchführung a kann auch in Trichlormethan oder Tetrachlormethan erfolgen.

216 Fette Öle addieren mehr Brom als Fette

a) 3 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), Tropfpipette, Reagenzglasgestell, Meßzylinder (10 ml)
Schweineschmalz, Rapsöl, Leinöl, Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), Bromwasser gesättigt

b) Bürette, Stativ mit Zubehör, 3 Erlenmeyerkolben (50 ml), Spatel, Waage
Schweineschmalz, Rapsöl, Leinöl, Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), 1%ige Lösung von Brom in Tetrachlormethan

Durchführung a: Man gibt in das erste Reagenzglas eine kleine Messerspitze Schweineschmalz, in das zweite Glas 3 Tropfen Rapsöl, in das dritte Glas 3 Tropfen Leinöl, in alle Gläser je 3 ml Tetrachlormethan und schüttelt. Dann gießt man in kleinen Portionen so viel gesättigtes Bromwasser aus einem Meßzylinder (nach jeder Zugabe kräftig schütteln) zu den Proben, bis jeweils eine schwache bleibende Braunfärbung zu erkennen ist.

Durchführung b (annähernd quantitative Bestimmung der addierten Brommengen): Von obigen Fetten (Ölen) werden je 0,5 g in kleine Erlenmeyerkolben eingewogen und in je 5 ml Tetrachlormethan gelöst. Anschließend läßt man aus einer Bürette so lange eine 1%ige Lösung von Brom in Tetrachlormethan unter ständigem Schütteln zutropfen, bis eine leichte Braunfärbung entstanden ist, die mindestens eine Minute bestehen bleibt. Vorsicht! Bromdämpfe sind gesundheitsschädigend!

Ergebnis: Fette Öle addieren mehr Brom als Fette.

Erläuterung: Fette, die bei Raumtemperatur fest sind, enthalten nur wenig Oktadekensäureradikale und addieren nur wenig Brom. Fette Öle enthalten viele solcher Säureradikale. In Leinöl sind außerdem Glyzeride der (stark ungesättigten) Oktadekadiensäure (Linolsäure) und Oktadekatriensäure (Linolensäure) enthalten.

Das Radikal der Oktadeken-(9)-säure (Ölsäure) enthält eine Doppelbindung. Das Radikal der Oktadekadien-(9,12)-säure (Linolsäure) enthält zwei Doppelbindungen, und das Radikal der Oktadekatrien-(9,12,15)-säure (Linolensäure) enthält sogar drei Doppelbindungen. Aus diesen Gründen addieren obige Proben verschiedene Mengen Brom.

a) Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Altes Fett, Kaliumjodidstärkelösung

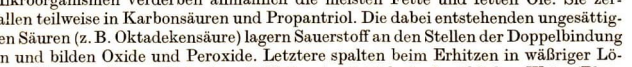
b) 2 Erlenmeyerkolben (100 ml)
Frische Butter, alte (ranzige) Butter, Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Lackmuspapier

Durchführung a: Ranziges Fett wird in einem Reagenzglas mit Kaliumjodidstärkelösung versetzt, zum Sieden erhitzt und dann rasch abgekühlt.
Ergebnis: Durch Jodabscheidung tritt Blaufärbung der Stärke ein.
Durchführung b: Man schüttelt in Erlenmeyerkolben

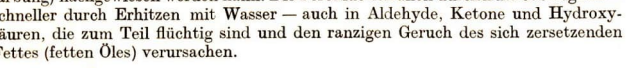
a) geringe Mengen frischer Butter,
b) geringe Mengen alter (ranziger) Butter

mit 10 ml 95%igem Äthanol und prüft die Reaktion der Lösung nach Zusatz von Wasser mit Lackmuspapier.
Ergebnis: Durch Lösung b wird das Lackmuspapier gerötet.
Erläuterung zu a und b: Unter Einwirkung von Sauerstoff (Luft), Licht, Wärme und Mikroorganismen verderben allmählich die meisten Fette und fetten Öle. Sie zerfallen teilweise in Karbonsäuren und Propantriol. Die dabei entstehenden ungesättigten Säuren (z. B. Oktadekensäure) lagern Sauerstoff an den Stellen der Doppelbindung an und bilden Oxide und Peroxide. Letztere spalten beim Erhitzen in wäßriger Lösung Wasserstoffperoxid ab, das mit Kaliumjodidstärke in der üblichen Weise (Blaufärbung) nachgewiesen werden kann. Die Peroxide zerfallen durch Luftfeuchtigkeit — schneller durch Erhitzen mit Wasser — auch in Aldehyde, Ketone und Hydroxysäuren, die zum Teil flüchtig sind und den ranzigen Geruch des sich zersetzenden Fettes (fetten Öles) verursachen.

Zum Beispiel:



Oktadeken-(9)-säure — Säureperoxid



Nonanal — 9-Oxo-nonansäure

Gesättigte Fettsäuren werden unter diesen Bedingungen nicht zersetzt.
Im Butterfett kommt Butansäure (Buttersäure) gebunden an Propantriol vor. Die freie Säure hat einen sehr unangenehmen, ranzigen Geruch. Der Geruch der ranzigen Butter beruht zum Teil auf dem Auftreten freier Butansäure neben höheren Ketonen und Aldehyden.

218 Bestimmung des Säuregehaltes von Fetten und Ölen

2 Bechergläser (100 ml), Bürette mit Bürettenhalter, Glasstab
Frisches Mohnöl (oder Rapsöl), altes ranziges Öl, Äthoxyäthan (Diäthyläther), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), 0,1 n Kalilauge, Phenolphthaleinlösung 1%ig, Lackmuspapier

Vorarbeiten: Äthoxyäthan und Äthanol werden mit Lackmus auf Säurefreiheit geprüft. Das Lösungsmittel muß evtl. vor der Verwendung neutralisiert werden.
Durchführung: In 2 Bechergläsern löst man
a) 2 g frisches Öl ,
b) 2 g altes (ranziges) Öl
in einem Gemisch von 5 ml Äthoxyäthan und 5 ml 95%igem Äthanol und gibt je 2 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung hinzu. Dann füllt man eine Bürette mit 0,1 n Kalilauge und titriert beide Proben bis zur Rotfärbung. Zuletzt liest man den Laugenverbrauch ab.
Ergebnis: Für Probe a wird sehr wenig, für Probe b viel Lauge verbraucht.
Erläuterung: Man bezeichnet die Menge Normallauge in Milliliter, die zur Neutralisation von 100 g gelöstem Fett erforderlich ist, als „Säuregrad". Setzt man die Normalität der zur Titration verwendeten Lauge mit n, die Menge des titrierten Fettes mit a und die Menge der verbrauchten Lauge (in ml) mit m ein, so ergibt sich für den Säuregrad S die Formel:

$$S = m \cdot n \cdot \frac{100}{a}.$$

Im obigen Falle erhält man dann:

$$S = \frac{m \cdot 1 \cdot 100}{10 \cdot 2} = m \cdot 5.$$

Man kann den Säuregrad aus der Säurezahl berechnen. Sie gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxid zur Neutralisation der in 1 g Substanz enthaltenen freien Säuren verbraucht werden. Die Säurezahl (SZ) berechnen sich nach der Formel:

$$SZ = \frac{\text{ml verbrauchte Lauge} \cdot \text{Normalität der Lauge} \cdot 56{,}1}{\text{Menge des titrierten Fettes in g}}$$

(1 ml n Kalilauge enthält 56,1 mg KOH).
Der Säuregrad (S) ergibt sich dann nach der Formel:

$$S = SZ \cdot \frac{100}{56{,}1}.$$

219 Trocknende und nichttrocknende Öle

2 Uhrglasschalen
Rapsöl, Leinöl oder Mohnöl

Durchführung: In Uhrglasschalen verteilt man
a) Rapsöl,
b) Leinöl oder Mohnöl
möglichst gleichmäßig auf die gesamte Wandung der Schalen und läßt sie dann eine Woche an einem warmen Ort stehen.
Ergebnis: Lein- und Mohnöl trocknen ein und werden fest, Rapsöl bleibt flüssig.

Erläuterung: Rapsöl ist ein „nichttrocknendes" Öl, das heißt, es verändert seine Konsistenz an der Luft nicht. Lein- und Mohnöl gehören zu den trocknenden Ölen; sie zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an ungesättigten (vor allem mehrfach ungesättigten) Säuren aus und haben daher eine hohe Jodzahl. Sie enthalten zum Beispiel:

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH,$$

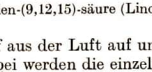
Oktadekadien-(9,12)-säure (Linolsäure) und

$$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH.$$

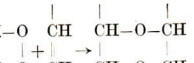
Oktadekatrien-(9,12,15)-säure (Linolensäure)

Diese Säuren nehmen Sauerstoff aus der Luft auf und polymerisieren zu hochmolekularen festen Produkten. Hierbei werden die einzelnen Fettmoleküle durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft:

a) Bildung eines Peroxids:



b) Verknüpfung der Moleküle:



Beim Trocknen bilden sich harte, transparente Schichten.

Herstellung von Firnis 220

Glasplatte oder Holzbrett, Glasstab, Porzellantiegel, Tondreieck, Dreifuß, Tiegelzange, Brenner; Spatellöffel
Leinöl, Blei(II)-oxid (Bleiglätte) oder Blei(II,IV)-oxid (Mennige)

Durchführung: In einem Porzellantiegel, der in einem Tondreieck sitzt, erhitzt man über einer kleinen Flamme 5 ml Leinöl, dem man eine Spatelspitze Blei(II)-oxid oder Blei(II,IV)-oxid zugesetzt hat, und läßt die Mischung etwa 15 min leicht sieden. Dann faßt man den Tiegel mit der Tiegelzange und gießt einen Teil der Flüssigkeit (Bleifirnis) auf eine Glasplatte oder ein Holzbrett und streicht den Firnis mit einem Glasstab zu einem dünnen Film aus. Neben den Firnis streicht man etwas unbehandeltes Leinöl. Anschließend läßt man die Platte einige Tage liegen.
Ergebnis: Der Bleifirnis trocknet wesentlich schneller als Leinöl.
Erläuterung: Beim Erhitzen des Leinöls mit Blei(II)-oxid oder Blei(II,IV)-oxid entstehen durch Verseifung der im Leinöl enthaltenen Karbonsäuren Bleisalze (Bleiseifen), die sich im Leinöl lösen. Die Bleiseifen beschleunigen katalytisch das Trocknen des Leinöls.

Bemerkung: In gleicher Weise wie die Bleiseifen wirken auch andere Schwermetallsalze (z. B. Kobalt- und Mangansalze). Im Handel werden solche Schwermetallverbindungen als Sikkative bezeichnet. Trocknende Öle, die Sikkative enthalten, heißen allgemein Firnis.

221 Nachweis von Propantriol (Glyzerin) in Fetten oder fetten Ölen

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Tropfpipette, Spatellöffel, Brenner
Schweineschmalz, Rapsöl (oder ein anderes tierisches oder pflanzliches Fett bzw. Öl), Kaliumhydrogensulfat

Durchführung a: In ein Reagenzglas wird etwa 3 cm hoch Kaliumhydrogensulfat eingefüllt und so lange erhitzt, bis weiße Nebel entweichen. Nun gibt man mit Hilfe einer Tropfpipette 3 Tropfen Rapsöl hinzu (Vorsicht! Spritzer!) und erhitzt weiter.
Durchführung b: Man wiederholt den Versuch, gibt diesmal ein etwa erbsengroßes Stück Schweineschmalz hinzu.
Ergebnis a und b: Es entweicht ein stechend riechender Dampf.
Erläuterung: Fette sind Ester aus aliphatischen Monokarbonsäuren und Propantriol; letzteres reagiert mit dem erhitzten Kaliumhydrogensulfat unter Wasserabspaltung, wobei Propenal (Akrolein) entsteht, das an seinem stechenden Geruch erkannt wird.

$$\underset{\text{Propantriol}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2OH} \xrightarrow{KHSO_4} \underset{\text{Propenal}}{CH_2=CH-CHO} + 2\,H_2O.$$

222 Extraktion von Öl aus Ölsaat (vereinfachte Durchführung)

Reagenzglas (180 mm × 18 mm), Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Gummiring, Reibschale mit Pistill, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Trichter mit Rundfilter, Stück Papier, Spritzflasche mit Wasser, Stativmaterial, Brenner
Ölsaat (z. B. Rapssamen), Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)

Durchführung: Zwei verschieden große Reagenzgläser (180 mm × 18 mm und 160 mm × 16 mm) werden so ineinandergesteckt, daß das engere Glas etwa zwei Drittel (nicht mehr!) in das weitere hineinragt. Zwischen den Wandungen beider Gläser muß ein schmaler Zwischenraum vorhanden sein. Nun schneidet man von einem Gummistopfen (30 mm Durchmesser) eine Scheibe ab, sticht mit einem Stopfenbohrer eine 16-mm-Öffnung heraus und schiebt diesen Ring auf das engere Glas, das so in entsprechender Höhe gehalten wird (Abb. 50). In das größere Glas gibt man einen kleinen Löffel Ölsaat, die vorher in der Reibschale zerquetscht wurde, fügt etwa 3 ml Tetrachlormethan hinzu, befestigt das Glas lotrecht in einer Stativklemme, setzt das mit Wasser gefüllte engere Reagenzglas auf (wirkt als Rückflußkühler) und erwärmt

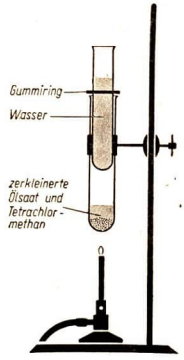


Abb. 50 Extraktion von Fetten aus Ölsaat

vorsichtig über einer ganz kleinen Flamme. Das Tetrachlormethan darf nur schwach sieden, andernfalls wird die Ölsaat in die Höhe gerissen und bleibt an den Wandungen der Reagenzgläser hängen. Bei richtiger Durchführung bleibt die Ölsaat am Boden des größeren Reagenzglases und dadurch in dauernder Berührung mit dem Lösungsmittel. Nach etwa 5 min Siededauer wird der Brenner weggenommen, das Tetrachlormethan in ein kleines Reagenzglas filtriert und dann bis auf ein ganz geringes Restvolumen eingedampft. Das eingedampfte Filtrat wird auf Papier getropft.

Ergebnis: Nach dem Verdunsten des restlichen Lösungsmittels bleibt auf dem Papier ein Fettfleck zurück, der besonders gut sichtbar wird, wenn man das Papier gegen das Licht hält.

Erläuterung: Durch das siedende Tetrachlormethan werden Fett beziehungsweise fettes Öl aus der Ölsaat herausgelöst, sie befinden sich, da sie bei den Versuchsbedingungen nicht verdampfen, zum Schluß im Verdampfungsrückstand und erzeugen auf Papier charakteristische Fettflecke.

Stativmaterial, Reibschale mit Pistill, Soxhletapparat, Extraktionshülse, Mohrscher Kühler, Erlenmeyerkolben, Wasserbad, gebogenes Glasrohr, durchbohrter Stopfen, Brenner, Waage, Asbestdrahtnetz, sauberes Trockentuch, Watte

Fett- bzw. ölhaltiges Material (Rapssamen, Mohnsamen, Leinsamen, Wal- und Haselnüsse, Sonnenblumenkerne, Erdnüsse, Bucheckern, Knochen, Mandeln, Fruchtfleisch der Kokosnuß), Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)

Durchführung: Man zerkleinert das zu extrahierende Material in der Reibschale und füllt damit zu zwei Dritteln eine gewogene Extraktionshülse, die nach der Füllung wieder gewogen wird. Dann wird die Hülse mit einem Wattebausch locker verschlossen und etwa 2 Stunden bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Der Aufbau des Soxhletapparates ist aus Abbildung 51 ersichtlich. Die Extraktionshülse wird in den Mittelteil gestellt; sie muß so lang sein, daß ihre Öffnung höher liegt als das Knie des seitlichen Heberrohres. Der trockene Rundkolben wird gewogen, dann zur Hälfte mit Tetrachlormethan gefüllt und schließlich an den Mittelteil angeschlossen. Nach Aufsetzen des Rückflußkühlers wird der Kolben erhitzt. Die Lösungsmitteldämpfe steigen in den Kühler und werden dort kondensiert. Das Kondensat sammelt sich im Mittelteil und fließt, wenn es eine bestimmte Höhe erreicht hat, durch den Heber wieder in den

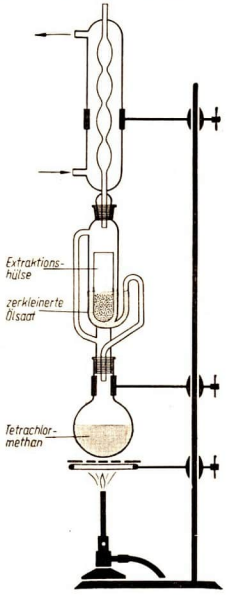


Abb. 51 Extraktion von Fetten im Soxhletapparat

Kolben zurück. Weil immer wieder frisches Lösungsmittel auf das fetthaltige Material in der Hülse einwirkt, löst sich nach und nach das Fett quantitativ heraus und befindet sich zum Schluß in der Flüssigkeit im Kolben. Nach etwa einer Stunde unterbricht man die Extraktion, verbindet den Kolben mit einem abwärts geneigten MOHRschen Kühler und destilliert die Hauptmenge des Lösungsmittels in einen vorgelegten Erlenmeyerkolben. Dann entfernt man Kühler und Verbindungsteil, setzt den offenen Kolben auf ein Wasserbad und verdampft den Rest des Lösungsmittels. Zum Schluß wird der Kolben gut abgetrocknet und wieder gewogen.

Berechnung: $x = \frac{100 \cdot n}{m}$

m = Massendifferenz zweischn leerer und gefüllter Hülse (Menge des fetthaltigen Stoffes),
n = Differenz beider Kolbenwägungen (Menge des extrahierten Fettes),
x = Prozent Fett oder fettes Öl in der untersuchten Substanz.

224 **cis- und trans-Oktadeken-(9)-säure (Ölsäure und Elaidinsäure)**

Reagenzglas
cis-Oktadeken-(9)-säure (Ölsäure), Natriumnitritlösung gesättigt, Schwefelsäure 10 %ig

Durchführung: Im Reagenzglas schüttelt man etwa 2 ml flüssige cis-Oktadeken-(9)-säure mit etwa 4 ml gesättigter Natriumnitritlösung. Dann gibt man 5 Tropfen 10%ige Schwefelsäure hinzu, schüttelt eine Minute, gibt nochmals 5 Tropfen 10%iger Schwefelsäure hinzu und schüttelt wieder.
Ergebnis: Nach einiger Zeit bildet sich eine feste Substanz.
Erläuterung: Die Schwefelsäure macht aus dem Natriumnitrit salpetrige Säure frei, die zum größten Teil sofort in Stickoxide und Wasser zerfällt. Unter Einwirkung von salpetriger Säure, Stickoxiden und anderen Stoffen erfährt die (bei Raumtemperatur flüssige) cis-Oktadeken-(9)-säure (Fp: 14 °C) eine Umwandlung in die stereoisomere höherschmelzende (bei Raumtemperatur feste) trans-Oktadeken-(9)-säure (Fp: 51,5 °C)

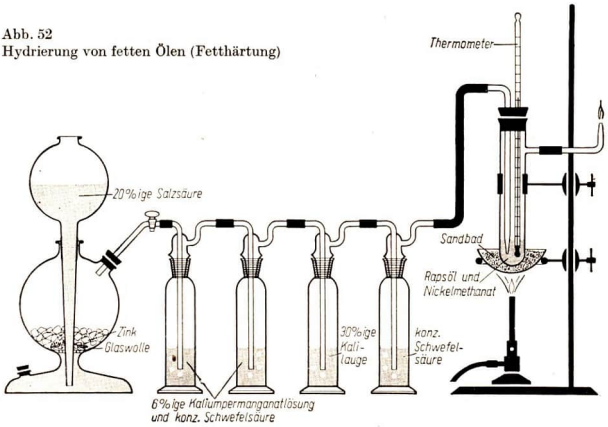
$$\begin{array}{lcl} CH_3-(CH_2)_7-CH & \rightleftarrows & CH_3-(CH_2)_7-CH \\ \| & & \| \\ HOOC-(CH_2)_7-CH & & HC-(CH_2)_7-COOH. \end{array}$$

Ölsäure (cis-Form) Elaidinsäure (trans-Form)

Die Reaktion ist umkehrbar. Man erreicht, ganz gleich von welchem der beiden Stoffe man ausgeht, ein Gleichgewicht, das bei etwa 70% Elaidinsäure [trans-Oktadeken-(9)-säure] liegt.
Bemerkung: Zur Herstellung einer kalt gesättigten Lösung versetzt man 9 g Natriumnitrit mit 10 ml Wasser, erwärmt unter Schütteln auf etwa 40 °C und kühlt die entstandene klare Lösung auf Raumtemperatur ab.

Großer Kippscher Gasentwickler, 4 Gaswaschflaschen, Stativmaterial, Sandbad, Thermometer (bis 360 °C), Reagenzglas (200 mm × 30 mm) mit seitlichem Ansatzrohr, Uhrglasschale, Trichter mit Rundfilter, ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr (ein Schenkel 25 cm lang, zur Spitze ausgezogen), Brenner, Glasschale mit kaltem Wasser, Glas- und Schlauchverbindungen, Reibschale mit Pistill, doppelt durchbohrter Stopfen
Rapsöl, Nickelmethanat (Nickelformiat), Kaliumpermanganatlösung 6 %ig, Schwefelsäure konzentriert, Kalilauge 30 %ig, Zink, Salzsäure 20 %ig, Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Abb. 52
Hydrierung von fetten Ölen (Fetthärtung)



Durchführung: Man baut die Apparatur nach Abbildung 52 zusammen. Die Waschflaschen werden zu einem Drittel mit folgenden Flüssigkeiten gefüllt:

1. und 2. Waschflasche 6%ige Kaliumpermanganatlösung und konzentrierte Schwefelsäure, gemischt 1 : 1,
3. Waschflasche 30%ige Kalilauge,
4. Waschflasche konzentrierte Schwefelsäure.

Das Reagenzglas wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den das Gaszuleitungsrohr (ist zu einer Spitze ausgezogen) und ein Thermometer geführt sind. Beide müssen fast den Boden des Reagenzglases berühren. In das Glas füllt man 15 g Rapsöl und 1 g Nickelmethanat, die man vorher in einer Reibschale innig verrieben hat. Dann leitet man Wasserstoff aus dem Kippschen Gasentwickler durch die Apparatur. Es ist während des ganzen Versuches darauf zu achten, daß der Wasserstoffstrom nicht zu schwach und möglichst gleichmäßig ist. Wenn die Apparatur luftfrei ist (Knallgasprobe), entzündet man den ausströmenden Wasser-

stoff und erhitzt das Reaktionsgemisch auf etwa 320 °C. Sobald sich das Nickelmethanat zu Nickel zersetzt hat (erkenntlich am Farbumschlag von grün nach schwarz), senkt man die Temperatur auf 250 °C und läßt den Versuch etwa 50 min bei dieser Temperatur laufen. Dann stellt man den Wasserstoffstrom ab, löscht die Flamme des Brenners und läßt das Reaktionsgemisch abkühlen (Herausnehmen des Glases aus dem Sandbad und nach einiger Zeit Einstellen in kaltes Wasser). Das erstarrte, durch Nickel schwarz gefärbte Hartfett wird nun in wenig Äthoxyäthan gelöst und die Lösung auf einer Uhrglasschale filtriert. Dann läßt man das Lösungsmittel verdunsten. Vorsicht! Beim Arbeiten mit Äthoxyäthan müssen alle Flammen gelöscht werden.

Ergebnis: Auf der Uhrglasschale bleibt weißes, bei Raumtemperatur festes Fett zurück.

Erläuterung: Unter den Versuchsbedingungen wird Wasserstoff an die Doppelbindungen der ungesättigten Karbonsäuren, die Bestandteile der Triglyzeride der fetten Öle sind, angelagert. Das feinverteilte Nickel katalysiert die Hydrierung der Öle. Es entstehen Triglyzeride gesättigter Karbonsäuren, die bei Raumtemperatur fest sind, weshalb der Prozeß Fetthärtung genannt wird. Besonders günstig ist, daß die mehrere Doppelbindungen enthaltenden stark ungesättigten Karbonsäuren der Fischöle und Waltrane hierbei leichter hydriert werden als die Ölsäure. Bei der Hydrierung treten auch Veränderungen anderer Art ein. So wird z. B. ein Teil der Ölsäure in die (bei Raumtemperatur feste) stereoisomere Elaidinsäure umgewandelt, was eine Transformation der Oktadeken-(9)-säure aus der cis- in die trans-Stellung bedeutet. In der chemischen Technik braucht man demnach keine totale Hydrierung durchzuführen, um feste Fette zu erhalten. In der Praxis arbeitet man bei 160 bis 180 °C und unter einem Druck von 3 bis 15 at. Die Fetthärtung wird in allen Industrieländern durchgeführt und liefert Ausgangsstoffe für die Herstellung von Margarine, Seifen und Kerzen. Da bei der Hydrierung der unangenehme Trangeruch der Walöle verschwindet, kann man letztere auf diese Art zu geruchsfreien Hartfetten für die Margarineindustrie verarbeiten.

Bemerkung: Man muß zu diesem Versuch einen großen Kipp'schen Gasentwickler verwenden, damit der Gasdruck ausreicht, um den Druck der Flüssigkeitensäulen in 4 Gaswaschflaschen und im Reaktionsgefäß zu überwinden. Der Gasentwickler muß frisch beschickt sein, damit eine etwa einstündige Gasentwicklung gewährleistet ist. Nickelmethanat stellt man her, indem man zu verdünnter Methansäure so lange unter dauerndem Rühren Nickelkarbonat zufügt, bis die Kohlendioxidentwicklung aufhört. Dann filtriert man das überschüssige Nickelkarbonat ab und dampft das Filtrat zur Trockene ein.

226 Emulgierung von Wasser in Fett (Darstellung von Margarine)

3 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Becherglas mit Wasser, 2 Stopfen, Glasstab, Thermometer, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Schweineschmalz oder Rindertalg, Rapsöl, Magermilch, Eigelb

Durchführung: In zwei Reagenzgläser gibt man je etwa 4 cm hoch Fett und stellt die Gläser in ein Becherglas mit 45 °C warmem Wasser. Nachdem das Fett geschmolzen ist, fügt man je 0,5 cm hoch Rapsöl hinzu und schüttelt. Nun versetzt man die eine Probe mit einer 1 cm hohen Schicht Wasser, die andere Probe mit der gleichen Menge Magermilch, der etwas Eigelb zugesetzt wurde, verschließt beide Gläser mit Stopfen

und schüttelt so lange, bis homogene Mischungen entstanden sind. Dann löst man die Stopfen und kühlt die Gläser in fließendem Wasser, wobei man die Massen mit einem Glasstab durchrührt. Schütteln, Kühlen und Umrühren soll von zwei Personen gleichzeitig durchgeführt werden.

Ergebnis: Die mit Wasser versetzte Probe gibt keine haltbare Emulsion. Aus der anderen Probe, die Milch und Eigelb enthält, ist eine streichfähige Wasser-in-Fett-Emulsion (Margarine) entstanden.

Erläuterung: Milch und Eigelb enthalten Emulgatoren, welche die Bildung einer haltbaren Emulsion von Wasser in Fett bewirken. Aus einer Mischung von Fett (Öl) mit Wasser allein scheiden sich — infolge der hohen Oberflächenspannung — Fett und Wasser sehr rasch, wobei sich das Fett (Öl) auf Grund der geringeren Dichte auf dem Wasser sammelt.

Seifen und Neutralwaschmittel

227 Verseifung der Fette durch Alkalilauge

Technologisch und praktisch wichtiger Unterrichtsversuch. Durchführung a zeigt mit einfachsten Mitteln und geringstem Zeitaufwand das Prinzip der Verseifung. Durchführung b zeigt genauere technische Einzelheiten. Die erhaltene Seifenlösung dient für weitere Untersuchungen (Versuche 231, 233, 234).

a) Reagenzglas, Spritzflasche, Brenner, Reagenzglashalter,
Margarine (oder ein anderes Fett oder Öl), Natronlauge konzentriert, destilliertes Wasser
b) Spritzflasche mit destilliertem Wasser, 2 Bechergläser, Reagenzglas, Glasstab, größere Abdampfschale aus Porzellan, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Margarine (oder ein anderes Fett oder Öl), Natriumhydroxid

Durchführung a: Im Reagenzglas erwärmt man wenig Margarine (oder anderes tierisches bzw. pflanzliches Fett oder Öl) mit einigen Millilitern konzentrierter Natronlauge vorsichtig etwa 5 bis 8 min über kleiner Flamme. Durch Zufügen von destilliertem Wasser wird der Flüssigkeitsverlust, der durch Verdampfen entsteht, ausgeglichen.

! Vorsicht! Die Probe schäumt stark! Alkalische Flüssigkeiten neigen zu Siedeverzug! Laugenspritzer zerstören die Kleidung und gefährden die Augen!

Zuletzt schüttelt man das Reaktionsgemisch mit angewärmtem destilliertem Wasser kräftig durch.

Ergebnis: Das Reaktionsgemisch löst sich auf. Die Lösung schäumt stark.

Durchführung b: Man schmilzt 5 g Margarine oder Pflanzenfett in einer größeren Abdampfschale bei kleiner Flamme. Dann löst man 0,9 g Natriumhydroxid in 13 ml destilliertem Wasser und gibt unter fortgesetztem Erwärmen und Umrühren innerhalb von 15 min die hergestellte Lauge in kleinen Portionen zu der geschmolzenen Margarine. Den Abschluß der Verseifung erkennt man daran, daß sich eine kleine, in ein Reagenzglas eingetragene Probe in heißem Wasser vollkommen löst (noch vorhandene Fette sind in Wasser unlöslich!). Nach beendeter Verseifung läßt man den Inhalt der Schale abkühlen.

Ergebnis: Es bildet sich eine feste Masse, sogenannte Leimseife.

Weiterführung: Man löst einen Teil der gewonnenen Seife in destilliertem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit. Diese Seifenlösung wird für die Versuche 231, 233 234 aufbewahrt.

Erläuterung zu a und b: Beim Erhitzen der Fette mit Alkalien findet unter Wasseraufnahme Esterspaltung in Propantriol und Säuren statt. Die freien Fettsäuren bilden mit der Lauge unter Neutralisation Natrium- oder Kaliumsalze der Fettsäuren,

die Seife. Da die Esterspaltung die Voraussetzung für die Seifenbildung ist, wird nach diesem Vorgang jede Esterspaltung als Verseifung bezeichnet.

$$\begin{array}{l} CH_2O{-}OCR_1 \\ | \\ CHO{-}OCR_2 \\ | \\ CH_2O{-}OCR_3 \end{array} + 3\,NaOH \rightleftarrows \underbrace{R_1COONa + R_2COONa + R_3COONa}_{\text{Natriumseife}} + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Fett — Propantriol

Beim Erhitzen der Fette mit Natronlauge bildet sich zunächst eine fadenziehende Lösung, der „Seifenleim". Er enthält die Natriumsalze der Fettsäuren (Natriumseife), Natronseife), Propantriol und Wasser. Verseift man mit Kalilauge, so entstehen fettsaure Kaliumsalze, sie bilden als Leimseife die Schmierseife, die ebenfalls noch Propantriol und Wasser enthält:

$$\begin{array}{l} CH_2O{-}OCR_1 \\ | \\ CHO{-}OCR_2 \\ | \\ CH_2O{-}OCR_3 \end{array} + 3\,KOH \rightleftarrows \underbrace{R_1COOK + R_2COOK + R_3COOK}_{\text{Kaliumseife}} + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Fett

Bemerkung: Die Verseifung wird beschleunigt, wenn man das Fett mit etwa der gleichen Menge Äthanol erwärmt und dann erst die Lauge zusetzt. Durch das Äthanol wird die zwischen Fett und Lauge bestehende hohe Oberflächenspannung herabgesetzt; dieser Umstand wirkt sich günstig auf den Verlauf des Versuches aus.

Seifenherstellung nach dem Karbonatverfahren 228

Becherglas (400 ml, hohe Form), Reagenzglas (200 mm × 30 mm), Reagenzglashalter, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Glasstab, kleines Reagenzglas, Spritzflasche mit destilliertem Wasser
Fettsäure technisch, Natriumkarbonatlösung 10 %ig

Durchführung: In einem hohen Becherglas werden etwa 40 ml 10%ige Natriumkarbonatlösung zum Sieden erhitzt. Dann werden 10 g technische Fettsäure in einem Reagenzglas geschmolzen und in Anteilen unter ständigem Rühren zur siedenden Natriumkarbonatlösung gegeben. Die Flüssigkeit im Becherglas läßt man so lange schwach sieden, bis sich eine Probe in lauwarmem destilliertem Wasser klar löst. Während des Siedens muß das verdampfte Wasser immer wieder ersetzt werden.
Ergebnis: Unter starkem Aufschäumen entsteht Seifenlösung.
Erläuterung: Fettsäuren reagieren in der Hitze mit Natriumkarbonatlösung unter Bildung von Natriumseife und Kohlendioxid; zum Beispiel:

$$2\,C_{17}H_{35}{-}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,C_{17}H_{35}{-}COONa + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Oktadekansäure (Stearinsäure) — Natriumoktadekanat (Natriumstearat)

Die Kohlendioxidentwicklung bewirkt das Aufschäumen der siedenden Flüssigkeit.

Läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, so erstarrt die Masse („Leimseife").
Es ist unrichtig, die Seifenherstellung nach dem Karbonatverfahren als „Karbonatverseifung" zu bezeichnen. Verseifungen sind Esterspaltungen mit Hilfe von Wasser. Diesem Verfahren liegt keine Verseifung zugrunde, sondern hier wird die (leicht flüchtige) Kohlensäure durch die (schwerer flüchtigen) Fettsäuren aus dem Natriumkarbonat verdrängt.

229 Seife aus Fettsäure und Alkalilauge

Becherglas (400 ml, hohe Form), Glasstab, Reagenzglas, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Spritzflasche mit destilliertem Wasser
Fettsäure technisch, Natronlauge 10 %ig

Durchführung: In einem Becherglas werden 20 g technische Fettsäure geschmolzen. Dann werden unter dauerndem Rühren und weiterem Erhitzen 40 ml 10 %ige Natronlauge zugegeben. Man läßt nun so lange schwach sieden, bis sich eine Probe des Reaktionsgemisches in lauwarmem destilliertem Wasser klar löst. Während des Siedens muß das verdampfte Wasser laufend ersetzt werden.
Ergebnis: Es bildet sich Natriumseifenleim.
Erläuterung: Fettsäuren reagieren mit Alkalilaugen unter Bildung von Alkalisalzen von Fettsäuren und Wasser; zum Beispiel:

$$C_{15}H_{31}-COOH + NaOH \rightarrow C_{15}H_{31}-COONa + H_2O.$$

Hexadekansäure (Palmitinsäure) — Natriumhexadekanat (Natriumpalmitat)

230 Seifenlösungen

Becherglas, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Kernseife

Durchführung: Man spant Kernseife fein ab und löst die Seifenspäne bei mäßigem Erwärmen in einem Becherglas in Wasser zu einer 10 %igen Lösung.
Ergebnis: Beim Erhitzen entsteht eine dünnflüssige kolloide Seifenlösung.
Weiterführung: Man läßt die heiße Seifenlösung abkühlen.
Ergebnis: Es hat sich eine Gallerte gebildet.
Erläuterung: Natriumpalmitat und Natriumstearat lösen sich in kaltem Wasser langsam, in heißem Wasser dagegen schnell. Enthalten die Lösungen mehr als 10 % dieser Substanzen, dann erstarren sie beim Abkühlen zu einer Gallerte, die das Lösungswasser einschließt.

231 Zusammensetzung der Seifen

a) Reagenzglas
Kernseife, destilliertes Wasser, Salzsäure 10 %ig, Schwefelsäure 10 %ig
b) Destillierkolben (150 ml), Mohrscher oder Liebig-Kühler, Vorlage, Gasableitungsrohr,

Schlauchverbindungen, Brenner, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial, durchbohrter Stopfen
Seifenlösung des Versuches 227, Schwefelsäure 10%ig, Lackmuspapier

Durchführung a: Man stellt eine klare Seifenlösung mit destilliertem Wasser her und versetzt diese mit 10%iger Salz- oder Schwefelsäure.
Ergebnis: Es entsteht eine weiße Trübung. Nach kurzer Zeit sammeln sich an der Oberfläche der Flüssigkeit feine Flöckchen von spezifisch leichteren, in Wasser sehr schwer löslichen Fettsäuren an.
Erläuterung: Durch anorganische Säuren werden aus den Seifenlösungen die Fettsäuren ausgeschieden, zum Beispiel:

$$C_{17}H_{35}\text{–}COONa + HCl \rightarrow C_{17}H_{35}\text{–}COOH + NaCl.$$

Fettsäuren wirken nicht reinigend, sondern schmieren. Seife reinigt daher nicht in saurer Lösung.
Durchführung b (Nachweis der flüchtigen Fettsäuren): Etwa 20 ml der nach Versuch 227 gewonnenen Seifenlösung werden in den Destillierkolben gefüllt. Dann setzt man verdünnte Schwefelsäure im Überschuß hinzu und verschließt den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen. Durch diesen wird ein Gasableitungsrohr geführt und mit einem Kühler und einer Vorlage verbunden. Nun wird die Seifenlösung bis zum Sieden erhitzt.
Ergebnis: In der Vorlage sammeln sich als Destillat Wasser und flüchtige Fettsäuren an, sofern solche in der untersuchten Seife vorhanden waren. Man erkennt die flüchtigen (niedrigmolekularen) Fettsäuren an der sauren Reaktion des Destillats (Prüfung mit Lackmuspapier) und an ihrem charakteristischen Geruch. Der Destillationsrückstand im Kolben enthält die höheren Fettsäuren.
Erläuterung zu a und b: Fette sind gemischte Propantriolester. Bei ihrer Verseifung entstehen die Salze der entsprechenden Fettsäuren, diese bilden die Seife. Durch Ansäuern der Seife kann man die Fettsäuren in Freiheit setzen und dann teilweise voneinander trennen:

$$\begin{matrix} R_1COONa \\ R_2COONa \\ R_3COONa \end{matrix} + 3H_2SO_4 \rightarrow R_1COOH + R_2COOH + R_3COOH + 3NaHSO_4.$$

Kernseife — Fettsäure a — Fettsäure b — Fettsäure c — Natriumhydrogensulfat

Bemerkung: Der Versuch zeigt dann deutlich die Anwesenheit leicht flüchtiger Fettsäuren, wenn zur Herstellung der Seife (Versuch 227) Butter verwendet wurde. In diesem Falle fällt besonders die Butansäure durch ihren ranzigen Geruch auf.

Hydrolyse der Seife 232

2 Erlenmeyerkolben (100 ml), Spritzflasche mit destilliertem Wasser, Tropfpipette
Alkoholische Seifenlösung, Phenolphthaleinlösung, Methanol (Methylalkohol)

Durchführung: In zwei Erlenmeyerkolben gibt man je 5 ml alkoholische Seifenlösung und je 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung. In den einen Kolben fügt man nun destil-

liertes Wasser in kleinen Portionen unter ständigem Schütteln zu. In den anderen Kolben gibt man gleichgroße Mengen Methanol.
Ergebnis: Bei einer gewissen Verdünnung mit Wasser färbt sich die Lösung im ersten Kolben rot. Durch Verdünnung mit Methanol wird keine Rotfärbung erzielt.
Erläuterung: Die mit Phenolphthalein versetzte alkoholische Seifenlösung ist farblos, wird aber mit steigender Verdünnung durch Wasser rosa gefärbt, weil dann die Lösung infolge Hydrolyse alkalisch reagiert.

$$C_{17}H_{35}\text{—}COONa + H_2O \rightleftarrows C_{17}H_{35}\text{—}COOH + NaOH.$$

Da die entstandene Fettsäure nicht in Ionen dissoziiert, muß die Lösung, die Natrium- und Hydroxidionen enthält, alkalisch reagieren. Die hydrolytische Spaltung der Seifenmoleküle ist eine Gleichgewichtsreaktion, das heißt, die alkalische Reaktion kann erst bei ziemlich großer Verdünnung mit Wasser auftreten. Bei Zugabe von Methanol zur Seifenlösung im zweiten Kolben kann, da Wasser fehlt, keine Hydrolyse erfolgen. Daher fehlt hier die alkalische Reaktion der Lösung. Die Lösung bleibt farblos. Stark verdünnte wäßrige Seifenlösungen reagieren alkalisch, alkoholische dagegen nicht.

233 Wasserunlösliche Seifen

3 Reagenzgläser
Kernseifenlösung 2%ig, destilliertes Wasser, Kalziumchloridlösung 10%ig, Magnesiumchloridlösung 10%ig, Bleiäthanat- (Bleiazetat-)lösung 10%ig

Durchführung: Man gibt je 5 ml 2%iger Kernseifenlösung in 3 Reagenzgläser. Nun gibt man in die verschiedenen Gläser je 3 ml
a) Kalziumchloridlösung,
b) Magnesiumchloridlösung,
c) Bleiäthanatlösung.
Ergebnis: Es bilden sich gelblichweiße, flockige Niederschläge, die Flüssigkeiten schäumen beim Umschütteln nicht mehr.
Erläuterung: Es bilden sich Erdalkali- und Bleisalze höherer Fettsäuren, die in Wasser fast unlöslich sind; zum Beispiel:

$$\underset{\text{(in der Kernseife)}}{2\,C_{15}H_{31}\text{—}COONa} + CaCl_2 \rightarrow \underset{\text{Kalkseife}}{(C_{15}H_{31}\text{—}COO)_2Ca\downarrow} + 2\,NaCl,$$

$$\underset{\text{(in der Kernseife)}}{2\,C_{17}H_{35}\text{—}COONa} + (CH_3\text{—}COO)_2Pb \rightarrow \underset{\text{Bleiseife}}{(C_{17}H_{35}\text{—}COO)_2Pb\downarrow} + 2\,CH_3\text{—}COONa.$$

234 Seife und Natriumchlorid

Erlenmeyerkolben (100 ml)
Seifenlösung 5%ig, Natriumchloridlösung 10%ig

Durchführung: Zu etwa 20 ml 5%iger Seifenlösung wird in einem Erlenmeyerkolben 10%ige Natriumchloridlösung gegeben.

Ergebnis: Die Seife flockt aus (wird ausgesalzen) und sammelt sich auf der Salzlösung.
Erläuterung: Seifenlösungen nicht zu geringer Konzentration sind Sole (kolloide Lösungen), beständig durch Aufladung der Teilchen im gleichem Sinne. Bringt man zu solchen Lösungen Elektrolyte, so werden entgegengesetzt geladene Ionen stark absorbiert; die gegenseitige Abstoßung der Kolloidteilchen fällt weg, und als Folgeerscheinung tritt Ausflockung ein. Der durch Natriumchloridzugabe zur Seifenlösung ausgeschiedene Stoff ist chemisch unveränderte Seife. Das Aussalzen der Seife dient in der Seifenindustrie zur Abtrennung der Natriumseifen aus dem Seifenleim: Nach Zugabe von Natriumchlorid trennt sich der Seifenleim in eine obere Schicht, den Seifenkern (enthält die Natriumseifen und etwas Wasser), und die salzhaltige Unterlauge. Der Seifenkern ist um so wasserärmer, je höher der Natriumchloridgehalt der Unterlauge ist. In der Technik läßt man den (halbflüssigen) Seifenkern in Kühlpressen erstarren und erhält so die Kernseife.

Tropfpipette, 4 Reagenzgläser
Alkoholische Seifenlösung, destilliertes Wasser, Kalkwasser, Natriumkarbonatlösung 10%ig, Kalziumsulfatlösung

Durchführung: In 4 Reagenzgläser gibt man je 10 ml:
a) destilliertes Wasser,
b) Leitungswasser,
c) verdünnte Kalziumsulfatlösung, in der festes Natriumkarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaktion gelöst wird,
d) Kalkwasser.

Dann versetzt man jede Probe tropfenweise mit einer alkoholischen Seifenlösung und schüttelt nach jedem zugegebenen Tropfen kräftig um. Man stellt fest, wieviel Tropfen Seifenlösung zugesetzt werden müssen, damit ein kräftiger, dauerhafter Schaum erzeugt werden kann.
Ergebnis:
a) In destilliertem Wasser ermöglichen bereits 2 bis 3 Tropfen Seifenlösung einen dauerhaften, starken Schaum.
b) Leitungswasser wird bei Zusatz der ersten Tropfen durch unlösliche Kalkseife getrübt (Versuch 233). Erst bei weiterem Zusatz von Seifenlösung erfolgt die Schaumbildung.
c) In Wasser, das gelöstes Kalziumsulfat enthält, bilden sich bereits bei Zusatz von Natriumkarbonatlösung weiße Kalziumkarbonatflocken (Wasserenthärtung durch Natriumkarbonat); zum Beispiel:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4.$$

Das enthärtete Wasser schäumt bereits bei Zusatz geringer Mengen Seifenlösung.
d) Das Wasser schäumt erst bei Zusatz großer Mengen Seifenlösung.

Erläuterung: Der Verbrauch an Seifenlösung bis zur Schaumbildung gibt einen Hinweis auf die Menge der Härtebestandteile, die im Wasser gelöst sind; das sind in der Hauptsache die Hydrogenkarbonate und Sulfate des Kalziums und Magnesiums (Anwendung zur Wasserhärtebestimmung z. B. nach BOUTRON und BOUDET).

236 Reinigungswirkung der Seife

2 Reagenzgläser, Trichter mit Rundfilter, Spritzflasche mit destilliertem Wasser
Ruß, Seifenlösung

Durchführung: Eine Aufschlämmung von Ruß und Wasser wird filtriert.
Ergebnis: Das Wasser läuft klar durch, der Ruß setzt sich auf dem Filter ab.
Weiterführung: Das Filter wird umgefaltet, so daß die rußbedeckte Seite nach außen gelangt. Nun gießt man Wasser in das Filtertütchen.
Ergebnis: Das Wasser läuft klar ab, ohne Ruß abzulösen.
Weiterführung: Man gießt Seifenlösung in das Filtertütchen.
Ergebnis: Die Seifenlösung löst den Ruß von dem Papier ab.

237 Seife und Äthansäure (Essigsäure)

Reagenzglas
Seifenlösung 2%ig, Äthansäure (Essigsäure) 10%ig

Durchführung: 3 ml Seifenlösung werden mit 2 ml 10%iger Äthansäure versetzt und geschüttelt.
Ergebnis: Es entsteht eine weiße Trübung. Nach kurzer Zeit sammeln sich die ausgeschiedenen Fettsäuren an der Oberfläche der Flüssigkeit.
Erläuterung: In einer wäßrigen Seifenlösung besteht infolge Hydrolyse (vgl. Versuch 232) folgendes Gleichgewicht:

$$\underset{\text{Seife}}{R{-}COONa} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Fettsäure}}{R{-}COOH} + NaOH.$$

Wird dieses Gleichgewicht durch Zugabe von Säure gestört (die Säure neutralisiert die Natronlauge), so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Es bildet sich freie Fettsäuren, die als wasserunlösliche Stoffe ausfallen. Es ist daher unmöglich, eine Seifenlösung neutral zu machen. Schon bei Zugabe nur gering dissoziierter Säuren, wie Äthansäure, erfolgt Zersetzung der Seifenlösung.

238 Eigenschaften von Neutralwaschmitteln

4 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell
Fewalösung 1%ig, Phenolphthaleinlösung 1%ig, Magnesiumchloridlösung 10%ig, Natriumchloridlösung 10%ig, Äthansäure (Essigsäure) 10%ig

Durchführung: Man gibt in 4 Reagenzgläser je 5 ml 1%ige Fewalösung und macht folgende Zusätze:
in das 1. Glas: 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung,
in das 2. Glas: 3 Tropfen 10%ige Magnesiumchloridlösung,
in das 3. Glas: 3 Tropfen 10%ige Natriumchloridlösung,
in das 4. Glas: 3 ml 10%ige Äthansäure.
Anschließend werden die Gläser unter Daumenverschluß kräftig geschüttelt.
Ergebnis: Die Lösungen geben beim Schütteln eine hohe Schaumschicht. Die Lösung im 1. Glas bleibt farblos.

Erläuterung: In keinem Reagenzglas hat mit dem Waschmittel eine chemische Umsetzung stattgefunden, da Fewa Natriumalkylsulfate enthält, die in wäßriger Lösung neutral reagieren und sich gegen Härtebildner des Wassers (hier Magnesiumchlorid), gegen Natriumchlorid und gegen Säuren indifferent verhalten.
Bemerkung: Setzt man größere Mengen von Erdalkalisalzen, Säuren oder Natriumchlorid zu, so treten zwar Trübungen der Fewalösung auf, das Waschvermögen und die Schaumbildung werden dadurch jedoch nicht nachteilig beeinflußt (Unterschied zu Seifenlösungen).

a) Spritzflasche mit Wasser, Textilgewebe aus Baumwolle, Reagenzglas Seifenlösung
b) 3 Stück Textilgewebe in Briefmarkengröße (am besten ungebleichte Baumwolle), 3 Bechergläser (150 ml, niedrige Form), Spritzflasche mit Wasser Seifenlösung 1%ig, Fewalösung 1%ig

Durchführung a: Man läßt Wasser auf den Handrücken und auf einen Stoffrest tropfen.
Ergebnis: Sowohl auf dem Handrücken als auch auf dem Stoff bilden sich kugelförmige Wassertropfen, die ablaufen, ohne zu benetzen.
Weiterführung: Man wiederholt den Versuch mit einer Wasserprobe, der eine geringe Menge Seifenlösung zugesetzt ist.
Ergebnis: Handrücken und Stoff werden nunmehr vom Wasser gleichmäßig benetzt.
Erläuterung: Durch die Zugabe von Seifenlösung wird die Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt. Das Wasser bildet keine Tropfen mehr, sondern breitet sich weit auf der Unterlage aus.
Durchführung b: Man füllt in das erste Becherglas etwa 3 cm hoch Wasser, in das zweite Glas die gleiche Menge 1%ige Seifenlösung und in das dritte Glas ebensoviel 1%ige Fewalösung. Anschließend werden gleich große Textilgewebeabschnitte vorsichtig so auf die Flüssigkeiten gelegt, daß sie nicht die Wandungen der Bechergläser berühren.
Ergebnis: Die drei Gewebeabschnitte schwimmen infolge der zwischen Wasser und Textilfasern herrschenden Oberflächenspannung auf den Flüssigkeiten. Seifen- und Fewalösung benetzen jedoch nach und nach die Textilfasern, so daß die Gewebe untersinken. Das Benetzungsvermögen steigt mit der Temperatur. Wasser allein benetzt kaum, deshalb schwimmt die Gewebeprobe im ersten Glas nach Stunden nach oben.
Erläuterung: Alkaliseifen, Natriumalkylsulfate und andere waschaktive Substanzen (WAS) sind oberflächenaktive Stoffe und reichern sich an den Grenzflächen (Berührungsflächen der Lösung mit einem anderen Stoff) an. Die Moleküle der waschaktiven Substanzen bestehen aus einem wasserfreundlichen und einem wasserabweisenden Teil. Der wasserfreundliche Rest ragt in das Wasser. Der wasserabweisende Teil ist zum zu benetzenden Medium gerichtet. Dadurch wird die hohe Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt, und dieses kann leichter Textilien usw. benetzen.
Bemerkung: Viskoseseiden und Viskosefasern sind häufig stark hydrophil und eignen sich daher nicht für diesen Versuch. Sie sinken selbst in Wasser, das keinerlei benetzende Mittel enthält, meist sofort unter.

240 Emulgiervermögen der Waschmittel

4 Reagenzgläser (200 mm×30 mm), 4 Stopfen, Reagenzglasgestell, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette
Seifenlösung 1%ig, Fewalösung 1%ig, Milwalösung 1%ig, Paraffinöl

Durchführung: Man füllt vier Reagenzgläser je zur Hälfte mit Wasser, 1%iger Seifenlösung, 1%iger Fewalösung und 1%iger Milwalösung, setzt je 10 Tropfen Paraffinöl hinzu, verschließt die Gläser mit Stopfen, schüttelt kräftig einige Zeit in der Längsrichtung der Gläser (gleich lang schütteln) und stellt dann ab.
Ergebnis: Im ersten Glas, das nur Wasser und Paraffinöl enthält, bildet sich ein trübes Gemisch, aus dem sich das Öl schon nach einigen Sekunden wieder abscheidet. Die Waschmittellösungen emulgieren das Öl besser, hier dauern die Ölabscheidungen wesentlich länger.
Erläuterung: Infolge der hohen Oberflächenspannung zwischen Wasser und Ölen beziehungsweise Fetten vereinigen sich die durch das Schütteln mit Wasser entstandenen feinverteilten Paraffinöltröpfchen schnell zu größeren Tropfen, die sich an der Wasseroberfläche ansammeln. Im Gegensatz dazu werden die Ölteilchen in den Waschmittellösungen emulgiert. Diese Emulgierung beruht darauf, daß die Waschmittel (Seifen, Natriumalkylsulfate, Natriumalkylsulfonate, Natriumalkylarylsulfate) als grenzflächenaktive Stoffe die Oberflächenspannung zwischen Fett und Wasser herabsetzen, dadurch wird die Bildung sehr kleiner Fetttröpfchen, also eine sehr weitgehende Dispergierung von Fett in Wasser, erreicht. Die kleinen Fetttröpfchen werden von den waschaktiven Substanzen (WAS) eingehüllt, wobei die langen Alkanreste der Seifen usw. als wasserabweisende, aber fettfreundliche (lipophile) Molekülteile in das Fett hineinragen. Die wasserfreundlichen (hydrophilen) Molekülteile sind in das Wasser gerichtet und in Ionen dissoziiert, wobei der mit dem Alkanrest verbundene Teil (Säurerestgruppe) negativ geladen ist ($-COO^-$, $-OSO_3^-$, $-SO_3^-$, $-C_6H_4SO_3^-$). Durch die besondere Orientierung der grenzflächenaktiven Moleküle an der Oberfläche der Fetttröpfchen in Verbindung mit der negativen Ladung der hydrophilen Teile werden alle Fetttröpfchen im gleichen Sinne (negativ) aufgeladen. Da sich aber gleichnamig geladene Teilchen abstoßen, wird die Vereinigung der kleinen Fetttröpfchen zu größeren Tropfen sehr erschwert. Das Fett bleibt daher in der Lösung waschaktiver Substanzen fein verteilt; die Emulsion ist eine gewisse Zeit haltbar.

241 Schmutztragevermögen von Waschmitteln

4 Standzylinder mit plangeschliffenem Rand, 4 Verschlußplatten, Spatellöffel
Mangan(IV)-oxid, Seifenlösung 1%ig, Fewalösung 1%ig, Milwalösung 1%ig

Durchführung: 4 Standzylinder werden je zur Hälfte mit
a) Wasser,
b) 1%iger Seifenlösung,
c) 1%iger Fewalösung,
d) 1%iger Milwalösung gefüllt.
Zu allen vier Flüssigkeiten gibt man je eine kleine Spatelspitze Mangan(IV)-oxid (vertritt im Versuch den Schmutz). Dann werden die Standzylinder mit Glasplatten

verschlossen, gleich lang, kräftig in der Längsrichtung geschüttelt und dann abgestellt.
Ergebnis: Das Mangan(IV)-oxid setzt sich verhältnismäßig rasch aus dem Wasser ab. Die Waschmittellösungen halten das Pulver lange in Schwebe.
Erläuterung: Waschmittel (waschaktive Substanzen) besitzen gutes Schmutztragevermögen. Die Ursachen liegen in der Grenzflächenaktivität und im besonderen Molekülbau dieser Stoffe (vgl. Erläuterungen zu den Versuchen 239, 240).

Herabsetzung der Oberflächenspannung durch Fewa 242

Große Glasschale mit Wasser, engmaschiges Sieb, Glasstab
Fewalösung 5 %ig, Magnesiumkarbonat oder Magnesiumoxid

Durchführung: Man siebt auf das in einer großen Schale befindliche Wasser eine feine Schicht Magnesiumkarbonat oder Magnesiumoxid. Dann betupft man die Mitte der Wasseroberfläche mit einem Glasstab, der gründlich mit Wasser abgespült wurde.
Ergebnis: Die weiße Staubschicht zeigt keine Veränderung.
Weiterführung: Nun taucht man den Glasstab in eine 5%ige Fewalösung und berührt dann wieder die Mitte der Wasseroberfläche.
Ergebnis: Von der Stelle, wo der Glasstab die Flüssigkeitsoberfläche berührt hat, schießt die weiße Staubschicht mit großer Geschwindigkeit kreisförmig auseinander.
Erläuterung: In der Flüssigkeitsoberfläche werden die dort befindlichen Wassermoleküle nicht allseitig von anderen Wassermolekülen angezogen, da oberhalb der Grenzfläche nur wenig entsprechende Moleküle (im Dampf) vorhanden sind. Deshalb hat die Flüssigkeitsoberfläche die Eigenschaft einer gespannten, elastischen Haut. Trägt man nun eine geringe Menge eines oberflächenaktiven Stoffes (z. B. die Natriumalkylsulfate vom Fewa) auf, so treten dessen Moleküle an Stelle der Wassermoleküle in die Oberfläche. Die Moleküle der oberflächenaktiven Stoffe werden von den Wassermolekülen viel weniger angezogen. Da die aktiven Moleküle auch untereinander eine viel geringere Anziehungskraft als die Wassermoleküle ausüben, so bekommt die Oberflächenschicht des Wassers gewissermaßen ein „Loch" und reißt auseinander. Die auf dem Wasser liegenden weißen Staubteilchen werden mitgerissen, wodurch der Vorgang sichtbar wird.
Bemerkung: Will man diesen Versuch mit Hilfe eines Episkopes einem größeren Personenkreis zeigen, so muß man eine flache Schale verwenden und Holzkohlepulver auf das Wasser sieben.

Darstellung eines Natriumalkylsulfates 243

Becherglas (150 ml, hohe Form), 3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglas (200 mm mal 30 mm) mit Stopfen, 2 Tropfpipetten, Glasstab, Spritzflasche mit Wasser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Reagenzglashalter
Alkanole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen („Fettalkohole"), Schwefelsäure konzentriert, Natronlauge 10 %ig, Phenolphthaleinlösung

Durchführung: Man erhitzt in dem Becherglas Wasser zum Sieden und löscht kurz vor Beginn des Versuches den Brenner. In ein Reagenzglas (100 mm × 12 mm) gibt man etwas Fettalkohol (halbe Erbsengröße), in ein zweites Glas etwa 1 ml konzen-

trierte Schwefelsäure (Vorsicht!), in das dritte Glas 3 ml 10%ige Natronlauge und stellt die drei Reagenzgläser in das heiße Wasser. Wenn das Alkanolgemisch geschmolzen ist, fügt man etwa 4 Tropfen der inzwischen erwärmten konzentrierten Schwefelsäure hinzu, schüttelt und läßt das Reaktionsgemisch etwa eine halbe Minute im Wasserbad. Anschließend wird mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung und tropfenweise (Vorsicht!) mit so viel warmer 10%iger Natronlauge versetzt (nach jeder Zugabe schütteln!), bis sich eine bleibende schwache Rosafärbung zeigt. Nun spült man das Reaktionsprodukt in ein Reagenzglas (200 mm × 30 mm), füllt es bis zur Hälfte mit Wasser, verschließt das Glas mit einem Stopfen und schüttelt kräftig in Längsrichtung.

Ergebnis: Es bildet sich eine hohe, haltbare Schaumschicht.

Erläuterung: Alkanole werden durch konzentrierte Schwefelsäure zu Alkylschwefelsäuren (Alkylhydrogensulfaten) verestert, zum Beispiel:

$$\underset{\text{Oktadekanol}}{C_{18}H_{37}-OH} + H_2SO_4 \rightleftarrows \underset{\text{Oktadekylschwefelsäure}}{C_{18}H_{37}O-SO_3H} + H_2O.$$

Die Alkylschwefelsäuren liefern bei der Neutralisation mit Natronlauge Natriumalkylsulfate, zum Beispiel:

$$\underset{\text{Oktadekylschwefelsäure}}{C_{18}H_{37}O-SO_3H} + NaOH \rightleftarrows \underset{\text{Natriumoktadekylsulfat}}{C_{18}H_{37}O-SO_3Na} + H_2O.$$

Natriumalkylsulfate sind wichtige Bestandteile von Neutralwaschmitteln und zeigen gute Schaumbildung, wie beim Schütteln mit Wasser am Ende des Versuches sichtbar wird.

Bemerkung: Die Reaktionstemperatur für die Veresterung muß bei 60 bis 80 °C gehalten werden. Gibt man zum geschmolzenen Fettalkohol kalte Schwefelsäure, so erstarrt er und muß erst wieder geschmolzen werden. Der gleiche Umstand tritt beim Zugeben von kalter Natronlauge auf. Um diese Nachteile zu vermeiden, erwärmt man gleichzeitig alle Reagenzien im Wasserbad auf gleiche Temperatur. Beim Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure muß eine Tropfpipette mit sehr enger Ausflußröhre verwendet werden, weil sonst die Säure infolge ihrer hohen Dichte von allein aus der Tropfpipette läuft.

11. KAPITEL

Kohlenhydrate

Monosaccharide (Einfachzucker)

Oxydation von Mannit zu Hexose 244

Becherglas, Trichter, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Filtrierpapier, Erlenmeyerkolben, Reagenzgläser
Mannit, kalt gesättigte Kaliumpermanganatlösung (etwa 6,5 %ig), Fehlingsche Lösung (I und II)

Vorversuche: Man prüft eine Mannitlösung mit FEHLINGscher Lösung.
Ergebnis: Mannit reduziert FEHLINGsche Lösung nicht oder höchstens ganz schwach.
Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben löst man 1 g Mannit in 20 ml Wasser, trägt 7 ml kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung als Oxydationsmittel ein und erwärmt vorsichtig.
Ergebnis: Es scheidet sich Mangan(IV)-oxidhydrat ab.
Weiterführung: Nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit FEHLINGscher Lösung geprüft.
Ergebnis: FEHLINGsche Lösung wird reduziert.
Erläuterung: Mannit ist ein sechswertiger Alkohol:

$$CH_2OH–CHOH–CHOH–CHOH–CHOH–CH_2OH,$$

der bei milder Oxydation in das Monosacharid Mannose

$$CH_2OH–CHOH–CHOH–CHOH–CHOH–CHO$$

übergeht.
Die Monosaccharide können als die Monoaldehyde beziehungsweise Monoketone der entsprechenden mehrwertigen Alkohole aufgefaßt werden.

Löslichkeit der Glukose (Traubenzucker) 245

3 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser
Glukose (Traubenzucker), Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (Primasprit), Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung: Man prüft in Reagenzglasversuchen die Löslichkeit von Glukose
a) in Wasser,
b) in Äthanol,
c) in Äthoxyäthan.
Ergebnis: Die Glukose löst sich
a) in Wasser leicht,
b) in Äthanol schwer,
c) in Äthoxyäthan nicht.

246 Glukose (Traubenzucker) und konzentrierte Schwefelsäure

Reagenzglas, Spatellöffel, Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser
Glukose (Traubenzucker), Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: In ein Reagenzglas gibt man etwa 1 cm hoch Glukose und fügt dann einige Tropfen Wasser und 2 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Es muß eine Tropfpipette mit sehr enger Ausflußöffnung verwendet werden, da sonst die konzentrierte Schwefelsäure, die eine große Dichte hat, ungewollt heraustropft.

Ergebnis: Es tritt Braunfärbung auf, die immer dunkler wird.

Erläuterung: Konzentrierte Schwefelsäure entzieht der Glukose Wasser, wodurch Braunfärbung und schließlich Verkohlung eintritt:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow[-\,6\,H_2O]{\text{konz. Schwefelsäure}} 6\,C$$

247 Verharzung der Glukose (Traubenzucker)

Reagenzglas, Spatellöffel, Brenner, Reagenzglashalter
Glukose (Traubenzucker), Natronlauge 50 %ig

Durchführung: Man füllt in ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch Glukose ein, setzt 2 ml 50%ige Natronlauge zu und erwärmt.

Ergebnis: Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun.

Erläuterung: Glukose ist in der Oxoform (Kettenform) ein Aldehyd und verharzt in Gegenwart konzentrierter Alkalilaugen.

248 Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung durch Glukose (Traubenzucker)

Reagenzglas, Becherglas, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Glukose-(Traubenzucker-)lösung 10 %ig, Silbernitratlösung 5 %ig, Ammoniaklösung 10 %ig, Natronlauge 10 %ig, Chromschwefelsäure

Durchführung: Ein Reagenzglas wird sorgfältig von Fett und anderen Verunreinigungen durch Ausspülen mit Chromschwefelsäure befreit; anschließend wird mit warmer Natronlauge und zuletzt mit destilliertem Wasser nachgespült. In das gereinigte Glas gibt man 5 ml 5%ige Silbernitratlösung und dann vorsichtig so viel 10%ige Ammoniaklösung, daß sich der anfangs gebildete Niederschlag eben wieder auflöst. Nun fügt man noch 1 ml 10%ige Natronlauge und 5 ml 10%ige Glukoselösung hinzu, mischt durch Schütteln und stellt das Reagenzglas in ein Becherglas mit heißem Wasser.

Ergebnis: An der Glaswand bildet sich ein Silberspiegel.

Erläuterung: Ammoniakalische Silbernitratlösung wird durch Aldosen zu metallischem Silber reduziert, das an der sauberen Glaswand einen Silberspiegel bildet. Aus der

Glukose entsteht die Glukonsäure, die im alkalischen Medium zum Natriumglukonat neutralisiert wird.

$$2\,[Ag(NH_3)_2]NO_3 + CH_2OH{-}(CHOH)_4{-}CHO + 3\,NaOH \rightarrow$$

Diammin-silbernitrat Glukose (Oxoform)

$$2\,Ag + CH_2OH{-}(CHOH)_4{-}COONa + 2\,NaNO_3 + 2\,H_2O + 4\,NH_3.$$

Natriumglukonat

Reduktion von FEHLINGscher Lösung durch Glukose (Traubenzucker) 249

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Glukose-(Traubenzucker-)lösung 10 %ig, Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: In einem Reagenzglas mischt man gleiche Teile FEHLINGsche Lösung I und II (zusammen etwa 6 ml), setzt 3 ml 10%ige Glukoselösung zu und erhitzt unter dauerndem Schütteln zum Sieden.
Vorsicht! Neigung zum Siedeverzug!
Ergebnis: Die Lösung verfärbt sich zuerst nach grüngelb, dann fällt ein ziegelroter Niederschlag aus. Bei geringen Glukosemengen tritt nur eine Grünfärbung der Lösung auf.
Erläuterung: Glukose reduziert FEHLINGsche Lösung zu Kupfer(I)-oxid. (In der folgenden Reaktionsgleichung ist aus Gründen der Vereinfachung an Stelle des Kupfer-Tartrat-Komplexes nur Kupfersulfat eingesetzt.) Die Glukose wird dabei zu Glukonsäure beziehungsweise Natriumglukonat oxydiert.

$$2\,CuSO_4 + CH_2OH{-}(CHOH)_4{-}CHO + 5\,NaOH$$

Glukose (Oxoform)

$$\rightarrow Cu_2O\downarrow + CH_2OH{-}(CHOH)_4{-}COONa + 2\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Natriumglukonat

Bemerkung: Beim Erhitzen von FEHLINGscher Lösung mit Glukose scheidet sich das Kupfer(I)-oxid Cu_2O am Anfang in einer feindispersen gelben Form ab, die erst bei längerem Erhitzen in gröberes, ziegelrotes Kupfer(I)-oxid übergeht.

Reduktion von HAINES Reagens durch Glukose (Traubenzucker) 250

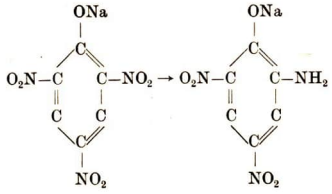
Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Glukose-(Traubenzucker-)lösung 10 %ig, Haines Reagens

Durchführung: Man gibt zu 5 ml HAINES Reagens 3 ml 10%ige Glukoselösung und erhitzt unter dauerndem Schütteln zum Sieden.
Vorsicht! Neigung zum Siedeverzug!
Ergebnis: Es fällt ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.
Erläuterung: HAINES Reagens enthält eine Kupfer(II)-Propantriol-Komplexverbindung, die durch Glukose zu Kupfer(I)-oxid reduziert wird (vgl. Erläuterung zu Versuch 249).

Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) und Glukose (Traubenzucker) 251

Reagenzglas, Brenner
Glukose-(Traubenzucker-)lösung 10 %ig, Pikrinsäure-(2,4,6-Trinitrophenol-)lösung 1 %ig, Natronlauge 10 %ig

Durchführung: Man mischt 4 ml 1%ige Pikrinsäurelösung mit 1 ml 10%iger Natronlauge, gibt 1 ml 10%ige Glukoselösung hinzu und erwärmt das Gemisch.
Ergebnis: Die Lösung färbt sich rot.
Erläuterung: Pikrinsäure bildet mit Natronlauge Natriumpikrat, das durch Hexosen zum (roten) Natriumsalz der Pikraminsäure reduziert wird:



Natriumpikrat Natriumsalz der Pikraminsäure

Pikraminsäure ist industriell als Farbstoffkomponente begehrt. In der physiologischen Chemie wird ihre Bildung aus Pikrinsäure durch Hexosen zur Zuckerbestimmung im Blut verwendet.

252 Glukose (Traubenzucker) und NYLANDERS Reagens

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Glukose-(Traubenzucker-)lösung 10%ig, Nylanders Reagens

Durchführung: Man versetzt in einem Reagenzglas 3 ml NYLANDERS Reagens mit der gleichen Menge 10%iger Glukoselösung und erhitzt unter dauerndem Schütteln zum Sieden. Vorsicht! Neigung zum Siedeverzug!
Ergebnis: Es fällt ein schwarzer Niederschlag von elementarem Wismut aus.
Erläuterung: Glukose wirkt — ebenso wie die anderen Monosacharide — in alkalischer Lösung als kräftiges Reduktionsmittel. Sie reduziert unter den Versuchsbedingungen den im NYLANDERS Reagens vorhandenen Wismut(III)-Tartrat-Komplex zu metallischem Wismut. In der folgenden Reaktionsgleichung wurde, um zu vereinfachen, an Stelle des Wismut-Tartrat-Komplexes nur Wismut(III)-nitrat eingesetzt:

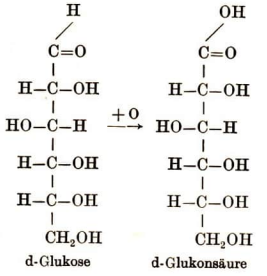
$$2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,CH_2OH{-}(CHOH)_4{-}CHO + 9\,NaOH$$

Wismut(III)-nitrat Glukose (Oxoform)

$$\rightarrow 2\,Bi\downarrow + 3\,CH_2OH{-}(CHOH)_4{-}COONa + 6\,NaNO_3 + 6\,H_2O.$$

Natriumglukonat

Bei den Reduktionsreaktionen wird d-Glukose zu d-Glukonsäure oxydiert.



d-Glukose d-Glukonsäure

Oxydation von Glukose (Traubenzucker) durch Kaliumpermanganat 253

Reagenzglas
Glukose-(Traubenzucker-)lösung 10 %ig, Kaliumpermanganatlösung 6 %ig, Natriumkarbonatlösung 10 %ig

Durchführung: Glukoselösung versetzt man mit Kaliumpermanganatlösung und gibt wenig verdünnte Natriumkarbonatlösung hinzu.
Ergebnis: Die Kaliumpermanganatlösung wird verfärbt. Es bildet sich (braunes) Mangan(IV)-oxidhydrat. Bei der kräftigen Oxydation wird das Kohlenstoffgerüst der Glukose zerstört und diese zu Kohlendioxid und anderen Produkten abgebaut.

Einfluß von Glukose (Traubenzucker) auf Farblösungen 254

Reagenzgläser, Reagenzglasgestell
Glukose-(Traubenzucker-)lösung konzentriert, Indigolösung, Methylenblaulösung, Natronlauge 10 %ig

Durchführung: Man versetzt stark verdünnte Lösungen von Indigo und Methylenblau mit konzentrierter Glukoselösung im Überschuß und gibt verdünnte Natronlauge hinzu.
Ergebnis: Die Lösungen ändern ihre Farbe oder entfärben sich. Nach einiger Zeit kehrt die ursprüngliche Farbe zurück.
Erläuterung: Manche Farbstoffe werden in alkalischer Lösung durch Glukose vorübergehend zu (meist farblosen) Leukoverbindungen reduziert. Durch den Luftsauerstoff oxydieren die Leukoverbindungen allmählich wieder zu den Ausgangsfarbstoffen.
Bemerkung: Die im Laboratorium häufig verwendete „Indigolösung" ist eine wäßrige Lösung von 5,5'-Indigodisulfonsäure, Indigo selbst ist in Wasser unlöslich. Man löst Indigopulver unter leichtem Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure und gießt diese Lösung (enthält Indigodisulfonsäure) vorsichtig in ein Becherglas mit viel Wasser.

255 TROMMERsche Probe

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Tropfpipette, Brenner, Spritzflasche mit Wasser
Glukose (Traubenzucker), Natronlauge 10%ig, Kupfersulfatlösung 10%ig

Durchführung: In ein Reagenzglas gibt man eine Spatelspitze Glukose, versetzt mit 2 ml Wasser und dann mit 4 ml 10%iger Natronlauge. Zu der entstandenen klaren Lösung fügt man einige Tropfen 10%ige Kupfersulfatlösung hinzu und mischt. Die nun vorliegende blaue Lösung wird unter dauerndem Schütteln zum Sieden erhitzt. (Vorsicht!) Die alkalische Flüssigkeit neigt zum Siedeverzug!

Ergebnis: Glukose reagiert mit der Kupfersulfatlösung in Gegenwart von Natronlauge unter Bildung eines wasserlöslichen Glukose-Kupfer(II)-Komplexsalzes, das dunkler blau gefärbt ist als die hinzugesetzte Kupfersulfatlösung. Beim Erhitzen wird wie bei Anwendung von FEHLINGscher Lösung oder HAINES Reagens Kupfer(I)-oxid ausgeschieden.

Erläuterung: Die Monosacharide sind Polyhydroxyverbindungen. Sie verhindern die Fällung von Metallhydroxiden in alkalischer Lösung infolge Bildung innerer Komplexe (ähnlich wie FEHLINGsche Lösung). Die tiefblaue Lösung enthält von der Glukose komplex gebundenes zweiwertiges Kupfer, das beim Erhitzen zu einwertigem Kupfer reduziert wird. Dieses ist unter den vorliegenden Bedingungen nicht mehr zur Komplexbildung fähig und fällt als Kupfer(I)-oxid aus.

256 Glukose (Traubenzucker) und die SCHIFFsche Aldehydprobe

2 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell
Glukose (Traubenzucker), Methanal-(Formaldehyd-)lösung etwa 35%ig (Formalin), fuchsinschweflige Säure

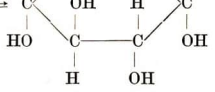
Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Glukose, in ein zweites Glas etwa 1 ml Methanallösung, versetzt beide Substanzen mit je 5 ml Wasser und anschließend mit je 4 ml fuchsinschwefliger Säure und mischt durch Schütteln.

Ergebnis: Nach kurzer Zeit wird die Flüssigkeit, die Methanal enthält, violett (Reaktion auf Aldehyde). Die Glukoselösung hingegen bleibt farblos.

Erläuterung: Die Ursache für das besondere Verhalten der Glukose liegt im Vorhandensein zweier tautomerer Formen dieser Verbindung, wobei das Gleichgewicht zwischen der Kettenform (Oxoform) und der Ringform (Zykloform) weitgehend nach der Seite der letzteren verschoben ist.

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CHO \rightleftarrows$$

Kettenform (Oxoform)



Ringform (Zykloform)

Es sind in der Lösung demnach nur verhältnismäßig wenig kettenförmige Glukosemoleküle — nur diese enthalten die Aldehydgruppe — vorhanden, weshalb mit fuchsinschwefliger Säure keine Reaktion eintritt.

Bildung von Kalziumalkoxid (Kalziumalkoholat) aus Glukose 257

3 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Spatellöffel, Spritzflasche mit Wasser
Glukose (Traubenzucker), Kalziumoxid oder Kalziumhydroxid

Durchführung: Man gibt etwas Kalziumoxid oder Kalziumhydroxid in ein Reagenzglas, füllt das Glas fast ganz mit Wasser, schüttelt kräftig unter Daumenverschluß und stellt die Aufschlämmung kurze Zeit ab, damit sich gröbere Teilchen absetzen. Dann gießt man etwa 3 ml von der Kalkmilch in ein zweites Reagenzglas. Anschließend wird ein kleiner Spatellöffel Glukose in 3 bis 4 ml Wasser gelöst und die Zuckerlösung in kleinen Anteilen zur Kalkmilch gegeben, wobei man nach jeder Zugabe schüttelt.

Ergebnis: Die Kalkmilch wird klar.

Erläuterung: Das Glukosemolekül enthält mehrere Hydroxylgruppen und ist deshalb zur Bildung von Metallalkoxiden (Alkoholaten) befähigt. Wird Glukoselösung zu Kalkmilch (die ungelöstes Kalziumhydroxid enthält), gegeben, so bildet sich wasserlösliches Kalziumalkoxid (Kalziumalkoholat), und die milchige Flüssigkeit wird klar. Wenn eine leichte Trübung der Lösung bestehen bleibt, so ist dies auf die Anwesenheit von Kalziumkarbonat zurückzuführen.

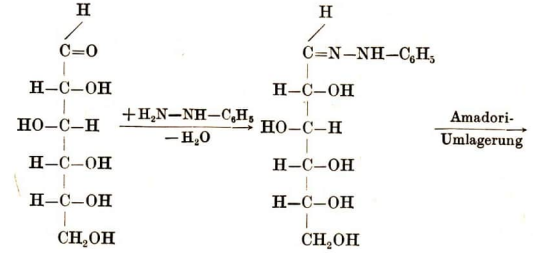
Nachweis von Glukose (Traubenzucker) als Glukosazon 258

2 Reagenzgläser, Meßzylinder (10 ml), Tropfpipette, Reagenzglasgestell, Spritzflasche mit destilliertem Wasser, Becherglas, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Brenner, Waage
Phenylhydrazin, Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig), Glukose (Traubenzucker)

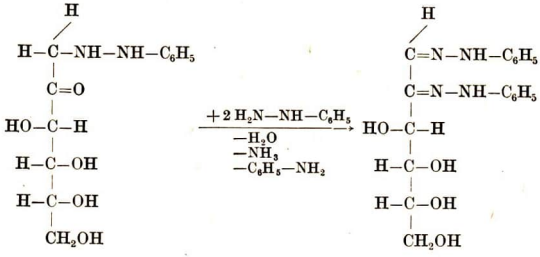
Durchführung: 2 ml Phenylhydrazin werden mit 2 ml konzentrierter Äthansäure und 15 ml Wasser versetzt. Falls die Lösung noch trüb ist, wird bis zur Klärung konzentrierte Äthansäure unter Schütteln zugetropft. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 1 g Glukose in 5 ml Wasser zugegeben. Dann stellt man das Reagenzglas in ein Becherglas mit siedendem Wasser.

Ergebnis: Nach 15 bis 30 min fällt ein gelber, kristalliner Niederschlag von Glukosazon aus. Am Anfang der Osazonbildung entstehen in der Lösung kleine gelbe Bällchen, die sich rasch vergrößern.

Erläuterung: Glukose reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Phenylhydrazons. Letzteres wandelt sich mit weiterem Phenylhydrazin über Zwischenstufen in das Osazon der Glukose (Glukosazon) um:



Glukose Phenylhydrazon der Glukose



Osazon der Glukose

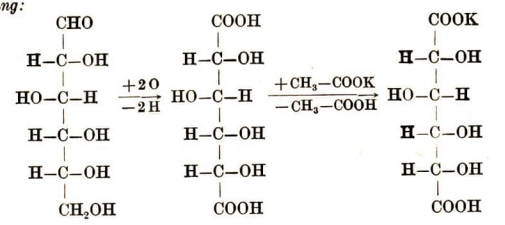
Die Osazone der verschiedenen Zucker unterscheiden sich in ihren Kristallformen, Löslichkeit und Schmelztemperaturen, so daß die Osazonbildung ein Weg zur Identifizierung der einzelnen Zucker ist.

259 Nachweis von Glukose (Traubenzucker) durch Oxydation mit Salpetersäure

Abdampfschale aus Porzellan, Brenner, Dreifuß, Wasserbad
Glukose (Traubenzucker), Salpetersäure 30%ig, Kaliumäthanat-(Kaliumazetat-)lösung konzentriert

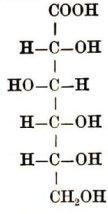
Durchführung: Man dampft in einer Abdampfschale ein Gemisch aus 1 g Glukose und 10 g 30%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockne ein und versetzt den Rückstand mit 1 ml Wasser und 5 ml konzentrierter Kaliumäthanatlösung.
Ergebnis: Es scheidet sich saures zuckersaures Kalium aus.

Erläuterung:



d-Glukose | d-Zuckersäure | saures zuckersaures Kalium

Bemerkung: Das schwerlösliche saure Kaliumsalz der d-Zuckersäure ist so charakteristisch, daß es zum Nachweis der d-Glukose dienen kann. Milde Oxydation der Glukose dagegen führt zu Glukonsäure:



d-Glukonsäure

Umwandlung von Fruktose (Fruchtzucker) zu Hydroxymethylfurfural 260

Durchführung

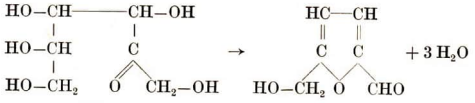
Destillierkolben, Mohrscher Kühler, Schlauchverbindung, Brenner, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial, Stopfen, Erlenmeyerkolben
Fruktose (Fruchtzucker), Schwefelsäure konzentriert

Weiterführung

Reagenzglas, Pipette
β-Naphthol, Trichlormethan (Chloroform), Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: In einen Destillierkolben gibt man 10 g Fruktose, 25 ml Wasser und 3 ml konzentrierte Schwefelsäure. Dann befestigt man den Kolben an einem Stativ, verschließt ihn mit einem Stopfen und verbindet das seitliche Ansatzrohr mit einem schräg eingespannten MOHRschen Kühler. Der Kolben wird über einem Asbestdrahtnetz erhitzt und das Destillat in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Ergebnis: In der Vorlage sammelt sich eine fast geruchslose wäßrige Lösung von Hydroxymethylfurfural an:



d-Fruktose Hydroxymethylfurfural

Weiterführung: Hydroxymethylfurfuralnachweis mit MOLISCHS Reagens: Man versetzt das Destillat der Durchführung mit einigen Tropfen MOLISCHS Reagens. Mit Hilfe einer Pipette unterschichtet man das Gemisch vorsichtig mit etwa der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure.
Ergebnis: An der Berührungsstelle beider Schichten bildet sich ein dunkelblauer Ring.
Bemerkung: MOLISCHS Reagens ist eine 10%ige Lösung von β-Naphthol in Trichlormethan.

261 Unterscheidung von Glukose (Traubenzucker) und Fruktose (Fruchtzucker) durch die SELIWANOWsche Reaktion

2 Reagenzgläser, Tropfpipette, Spatellöffel, Brenner
Glukose (Traubenzucker), Fruktose (Fruchtzucker), 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), Salzsäure 10%ig

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Glukose, in ein zweites Glas die gleiche Menge Fruktose und versetzt beide Substanzen mit je 20 Tropfen 10%iger Salzsäure. Dann fügt man zu beiden Proben je ein Kristallchen 1,3-Dihydroxybenzol hinzu und erwärmt unter Schütteln.
Ergebnis: Die Lösung, die Fruktose enthält, färbt sich dunkelrot, während die Glukoselösung fast farblos bleibt. (Manchmal tritt eine blasse gelbbraune Färbung auf.)
Erläuterung: Dieser Nachweis beruht darauf, daß Fruktose als eine Ketose beim Erwärmen mit Säuren leicht in Hydroxymethylfurfural (Oxymethylfurfurol) übergeht, das mit Resorzin-Salzsäure eine empfindliche Farbreaktion gibt (Nachweis nach SELIWANOW).

262 Unterscheidung von Glukose (Traubenzucker) und Fruktose (Fruchtzucker) mittels Kaliumhypojodit

3 Reagenzgläser, Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell
Glukose (Traubenzucker), Fruktose (Fruchtzucker), Jod-Kaliumjodidlösung (Lugolsche Lösung), Kalilauge 10%ig

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 10 ml Jod-Kaliumjodidlösung und fügt tropfenweise 10%ige Kalilauge zu, bis die Färbung der Flüssigkeit nach hellgelb umschlägt. Nun gibt man in das zweite Reagenzglas eine Spatelspitze Glukose, in das dritte Glas die gleiche Menge Fruktose und löst die beiden Zuckerarten durch Zugabe

von je 2 ml Wasser und Schütteln. Anschließend verteilt man die hellgelbe Lösung aus dem ersten Reagenzglas gleichmäßig auf die beiden Zuckerlösungen.
Ergebnis: Die gelbe Lösung wird von Glukose sofort, von Fruktose nur langsam entfärbt.
Erläuterung: Aus dem Jod der Jod-Kaliumjodidlösung und der Kalilauge entsteht Kaliumhypojodit:

$$2KOH + J_2 \rightarrow KOJ + KJ + H_2O.$$

Das Kaliumhypojodit oxydiert die Glukose, welche eine Aldose ist, rasch zu Glukonsäure. Dadurch wird die gelbe Kaliumhypojoditlösung sofort entfärbt.

$$\underset{\text{Glukose}}{CH_2OH-(CHOH)_4-CHO} + KOJ \rightarrow \underset{\text{Glukonsäure}}{CH_2OH-(CHOH)_4-COOH} + KJ.$$

Bei Fruktose erfolgt nur sehr langsame Oxydation (langsame Entfärbung der gelben Lösung). Fruktose als Ketose wirkt direkt nicht reduzierend. Erst durch die Kalilauge wird nach einiger Zeit Umwandlung in eine reduzierende Verbindung bewirkt.

Untersuchung von Früchten und Gemüse auf Zucker 263

2 Reagenzgläser (160 mm × 16 mm), Reagenzglashalter, Glasstab, Messer, Spritzflasche mit Wasser, Brenner, Reagenzglasgestell
Äpfel oder Beerenobst, Karotte, Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: Man zerkleinert ein Stück Apfel (oder Karotte) oder zerquetscht einige Beeren und erhitzt das zerkleinerte Material nach Zugabe von etwa 5 ml Wasser in einem Reagenzglas zum Sieden. Anschließend mischt man gleiche Teile FEHLINGsche Lösung I und II (zusammen etwa 3 ml) in einem Reagenzglas. Der entstandenen tiefblauen Lösung setzt man 2 bis 3 ml vom wäßrigen Obstauszug zu und erhitzt dann zum Sieden. (Vorsicht! Alkalische Flüssigkeiten neigen zum Siedeverzug!) ⚠
Ergebnis: Es fällt ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.
Erläuterung: In vielen Früchten beziehungsweise Gemüsen sind Fruktose und Glukose enthalten, die FEHLINGsche Lösung zu Kupfer(I)-oxid reduzieren.
Bemerkung: An Stelle von FEHLINGscher Lösung können HAINES Reagens, NYLANDERS Reagens oder ammoniakalische Silbernitratlösung verwendet werden.

Untersuchung von Kunsthonig auf reduzierende Zucker 264

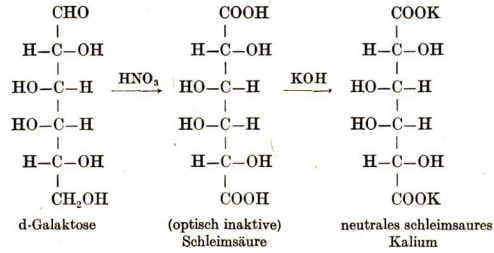
Reagenzglas, Glasstab, Brenner, Reagenzglashalter
Kunsthonig, Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: Man mischt gleiche Teile FEHLINGsche Lösung I und II in einem Reagenzglas, so daß eine klare tiefblaue Lösung entsteht (etwa 3 bis 4 ml) und gibt dann mittels eines Glasstabes etwas Kunsthonig (ungefähr halbe Erbsengröße) zu. Anschließend wird unter dauerndem Schütteln zum Sieden erhitzt. (Vorsicht! Die alkalische Flüssigkeit neigt zum Siedeverzug!) ⚠
Ergebnis: Es fällt ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.
Erläuterung: Kunsthonig enthält große Mengen reduzierender Monosaccharide (Glukose), weshalb beim Erhitzen mit FEHLINGscher Lösung Kupfer(I)-oxid ausfällt.

265 Nachweis der Galaktose durch Oxydation mit Salpetersäure

Abdampfschale, Brenner, Dreifuß, Wasserbad, Mikroskop, Objektträger, Deckglas, Glasstab
Galaktose, Salpetersäure 25 %ig, Kalilauge verdünnt

Durchführung: Man dampft in einer Abdampfschale ein Gemisch aus 1 g Galaktose und 15 ml Salpetersäure auf dem Wasserbad weitgehend ein. Dann verdünnt man mit wenig heißem Wasser und läßt erkalten.
Ergebnis: Die Galaktose wird zur Schleimsäure oxydiert, die beim Erkalten auskristallisiert.
Weiterführung: Man dekantiert die überstehende Flüssigkeit und wäscht die Schleimsäure mit Wasser aus. Dann bringt man eine sehr kleine Menge der festen Schleimsäure in einem Tropfen Wasser auf einen Objektträger und deckt mit einem Deckglas ab. Man gibt nun an den Rand des Deckglases einen Tropfen verdünnte Kalilauge und beobachtet die beginnende Kristallisation unter dem Mikroskop.
Ergebnis: Neutrales schleimsaures Kalium kristallisiert aus.
Erläuterung: d-Galaktose geht bei kräftiger Oxydation in die (optisch inaktive) Schleimsäure über:



d-Galaktose — (optisch inaktive) Schleimsäure — neutrales schleimsaures Kalium

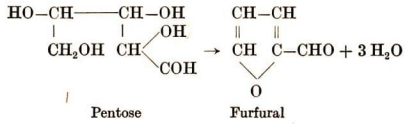
Die Schleimsäure ist zum Unterschied vom Oxydationsprodukt der Glukose optisch inaktiv. Wie bei der Mesoweinsäure sind die beiden Molekülhälften Spiegelbilder, so daß ihre Drehungen sich kompensieren. Da die Schleimsäure in Wasser schwer löslich ist, dient sie zum Nachweis der d-Galaktose.

266 Spaltung von Pentosanen zu Furfural

Reagenzglas, Destillierkolben (100 ml), Mohrscher Kühler, Vorlage, Schlauchverbindung, Brenner, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial, Stopfen
Kleie, Stroh, Schwefelsäure konzentriert, Aminobenzol (Anilin), Salzsäure konzentriert

Durchführung: In einem Destillierkolben vermischt man 10 g Kleie oder zerkleinertes Stroh mit 25 ml Wasser und 5 ml konzentrierter Schwefelsäure. Dann befestigt man den Kolben an einem Stativ, verschließt ihn und verbindet das Ansatzrohr mit einem schräg eingespannten Kühler. Der Destillierkolben wird über einem Asbestdrahtnetz erhitzt und das Destillat in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Ergebnis: Es bildet sich Furfural, das bei der Destillation mit Wasserdampf überdestilliert und sich in der Vorlage ansammelt. Man erkennt es an dem charakteristischen Geruch.
Erläuterung: Kleie und Stroh enthalten Pentosane, aus Pentosen aufgebaute Polysaccharide. Sie bilden einen wesentlichen Anteil dieser Substanzen. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure erfolgt ein hydrolytischer Abbau der Pentosane zu Pentosen; letztere liefern unter Wasserabspaltung das flüchtige Furfural:



Weiterführung (Furfuralnachweis mit Phenylammoniumchlorid): Man versetzt einige Tropfen Aminobenzol mit wenig konzentrierter Salzsäure und gibt zu dem entstandenen Phenylammoniumchlorid einige Milliliter vom Destillat.
Ergebnis: Die Flüssigkeit färbt sich rotviolett.

Bildung von Bonbonzucker, Karamelzucker, Zuckercouleur und Zuckerkohle

4 Reagenzgläser, 2 Abdampfschalen, Brenner, Reagenzglashalter
Sacharose (Rohrzucker)

Durchführung a (Bildung von Bonbonzucker): In einem Reagenzglas erwärmt man Sacharose vorsichtig, bis sich eine gelbe Schmelze gebildet hat. Letztere gießt man in eine Abdampfschale, die vorher mit kaltem Wasser ausgespült wurde.
Ergebnis: Die gelbliche, klebrige Schmelze erstarrt in der Abdampfschale zu durchscheinendem Bonbonzucker.
Durchführung b (Bildung von Karamelzucker): In einem Reagenzglas erwärmt man Sacharose vorsichtig zum Schmelzen und erwärmt dann vorsichtig weiter, bis sich die Schmelze schokoladenbraun gefärbt hat. Die Schmelze gießt man in eine Abdampfschale. Dann läßt man abkühlen und prüft Geruch und Geschmack des Produktes.
Ergebnis: Es hat sich ein Gemisch verschiedenartiger Zersetzungsprodukte, der Karamelzucker, gebildet, der einen angenehmen Geruch und den typischen Karamelgeschmack hat.
Durchführung c (Bildung von Zuckercouleur): In einem Reagenzglas erwärmt man Sacharose vorsichtig und allmählich, bis die Schmelze sich (bei etwa 200 °C) rotbraun bis schwarzbraun verfärbt.
Ergebnis: An den kalten Teilen der Glaswandung kondensieren Wassertröpfchen.
Weiterführung: Man versetzt die schwarzbraune Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser und schüttelt um.

Ergebnis: Die Schmelze löst sich im Wasser zu einer intensiv schwarzbraun gefärbten Flüssigkeit, die als Zuckercouleur verwendet wird.
Durchführung d (Bildung von Zuckerkohle): In einem Reagenzglas erhitzt man Zucker noch länger und stärker als in Durchführung c.
Ergebnis: Bei starker Erhitzung zersetzt sich die Sacharose, und es entstehen unangenehm riechende Gase und Dämpfe, die sich an der Reagenzglasmündung entzünden lassen. Im Reagenzglas bleibt schwarze Zuckerkohle zurück.

268 Verhalten von Sacharose (Rohrzucker) gegen Laugen

3 Reagenzgläser, Spatellöffel, Brenner
Sacharose (Rohrzucker), Glukose (Traubenzucker), Fruktose (Fruchtzucker), Natronlauge 50 %ig

Durchführung: Man gibt in drei Reagenzgläser je eine Spatelspitze Sacharose, Glukose und Fruktose, fügt je 3 ml 50 %ige Natronlauge zu und erwärmt vorsichtig über kleiner Flamme.
Ergebnis: Sacharose verhält sich anders als die Monosacharide. Während im Reagenzglas, das die Sacharose enthält, keine Veränderungen auftreten, zeigt sich bei Gluktose und Fruktose eine intensive Braunfärbung.
Erläuterung: Im Sacharosemolekül fehlen jene Gruppen (Aldehydgruppe und Azetalhydroxyl), die die Monosacharide verharzen (vgl. Versuch 247).

269 Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Sacharose (Rohrzucker)

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Tropfpipette
Sacharose (Rohrzucker), Schwefelsäure konzentriert, Wasser

Durchführung: Man versetzt in einem Reagenzglas eine nicht zu kleine Spatelspitze Sacharose mit einigen Tropfen Wasser und 1 bis 2 ml konzentrierter Schwefelsäure.
Ergebnis: Die Mischung färbt sich dunkel und verkohlt dann; dabei bläht sich die Masse unter Gasentwicklung (Kohlendioxid, Schwefeldioxid) auf.
Erläuterung: Konzentrierte Schwefelsäure zerstört das Sacharosemolekül durch Wasserentzug:

$$\underset{\text{Sacharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow[-\,11\,H_2O]{\text{konz. Schwefelsäure}} 12\,C$$

Gleichzeitig wirkt die konzentrierte Schwefelsäure auch oxydierend auf die organische Substanz und wird dabei zu schwefliger Säure reduziert, die in Schwefeldioxid und Wasser zerfällt.

270 Prüfung von Sacharose (Rohrzucker) mit FEHLINGscher Lösung

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Brenner, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell
Sacharose (Rohrzucker), Fehlingsche Lösung I und II

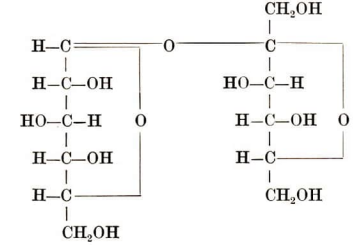
Durchführung: Man mischt gleiche Teile FEHLINGsche Lösung I und II (zusammen etwa 5 ml). Dann löst man in einem zweiten Glas eine Spatelspitze Sacharose in etwa 2 ml Wasser, gibt anschließend die FEHLINGsche Lösung hinzu und erhitzt unter dauerndem Schütteln über kleiner Flamme. (Vorsicht! Siedeverzug!)
Ergebnis: Die blaue Lösung bleibt klar und ändert auch nicht ihre Farbe.
Erläuterung: Sacharose gibt mit FEHLINGscher Lösung keine Reaktion, denn im Sacharosemolekül sind keine reduzierenden Gruppen (Aldehydgruppe, Azetalhydroxyl) vorhanden.
Bemerkung: An Stelle von FEHLINGscher Lösung können auch HAINES Reagens, ammoniakalische Silbernitratlösung oder NYLANDERS Reagens verwendet werden.

Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Brenner
Sacharose-(Rohrzucker-)lösung 10%ig, Schwefelsäure 10%ig, Salzsäure 10%ig, Natronlauge 10%ig, 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure) kristallisiert, Fehlingsche Lösung I und II, Lackmuspapier

Durchführung a: In 3 Reagenzgläsern versetzt man je 3 ml 10%iger Sacharoselösung mit:

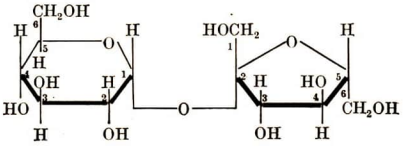
a) 1 ml 10%iger Schwefelsäure,
b) 1 ml 10%iger Salzsäure,
c) einem kleinen Kristall 2,3-Dihydroxybutandisäure.

Nun erhitzt man die Flüssigkeiten unter Schütteln und läßt mehrere Minuten über kleiner Flamme sieden. Dann macht man die Proben durch Zugabe von Natronlauge alkalisch (Prüfung mit Lackmuspapier), gibt je 4 ml FEHLINGsche Lösung, die man in einem weiteren Reagenzglas gemischt hat, zu und erhitzt wieder zum Sieden (Vorsicht! Siedeverzug!)
Ergebnis: Es fällt bei allen 3 Proben ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.
Erläuterung: Das Sacharosemolekül ist aus einem Glukose- und einem Fruktoserest aufgebaut:



Glukoserest Fruktoserest

oder



Bei Einwirkung verdünnter Säuren wird das Sacharosemolekül durch Hydrolyse gespalten:

$$\underset{\text{Sacharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{d(+)-Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d(−)-Fruktose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Sacharoselösung ist rechtsdrehend. Das bei der Hydrolyse entstehende Gemisch von d(+)-Glukose und (d(−)-Fruktose ist jedoch linksdrehend, da die letztere stärker nach links als d(+)-Glukose nach rechts dreht.
Den Vorgang der Hydrolyse bezeichnet man wegen der Umkehrung der Drehung als Inversion und das entstehende Gemisch als Invertzucker.
Durchführung b: In Reihenübungen läßt man Durchführung a wiederholen, wobei man den Säurezusatz immer mehr verringert und dafür die Einwirkungsdauer der Säure verlängert.
Ergebnis: Bereits sehr kleine Mengen beliebiger Säuren genügen zur Inversion, wenn man sie lange genug einwirken läßt.

272 Nachweis, daß bei der Hydrolyse von Sacharose (Rohrzucker) Fruktose (Fruchtzucker) entsteht

2 Reagenzgläser, Tropfpipette, Brenner, Spatellöffel
Sacharose (Rohrzucker), Maltose (Malzzucker), Salzsäure 10%ig, 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin)

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Sacharose, in ein zweites Glas die gleiche Menge Maltose und versetzt beide Substanzen mit je 20 Tropfen 10%iger Salzsäure. Dann fügt man zu beiden Proben je ein Kriställchen 1,3-Dihydroxybenzol hinzu und erwärmt unter Schütteln.
Ergebnis: Die Probe mit Sacharose färbt sich rot.
Erläuterung: Sacharose und Maltose sind Disacharide, die durch Säuren in der Wärme hydrolytisch in Einfachzucker gespalten werden.

$$\text{Sacharose} + \text{Wasser} \xrightarrow{\text{Säure}} \text{Fruktose} + \text{Glukose}$$

$$\text{Maltose} + \text{Wasser} \xrightarrow{\text{Säure}} \text{Glukose} + \text{Glukose}$$

Nur Sacharose liefert bei der Säurehydrolyse Fruktose, die mit Resorzin-Salzsäure eine dunkelrote Färbung ergibt (vgl. Versuch 261).

Herstellung von Kunsthonig aus Sacharose (Rohrzucker) 273

Spritzflasche mit Wasser, Meßzylinder, Abdampfschale mit flachem Boden, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Sacharose (Rohrzucker), 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure)

Durchführung: 10 g Sacharose werden in 20 ml Wasser gelöst. Dann fügt man höchstens 0,1 g 2-Hydroxypropansäure hinzu und erhitzt die Lösung in einer Abdampfschale so lange, bis sie auf etwa die Hälfte eingedampft ist.
Ergebnis: Die Sacharose wurde vollkommen invertiert.
Bemerkung: Kunsthonig wird industriell durch Säurehydrolyse aus Rübenzuckersirup hergestellt.

Sacharatbildung 274

Trichter mit gehärtetem Filter, Reagenzgläser, Brenner
Sacharose (Rohrzucker), Kalkmilch

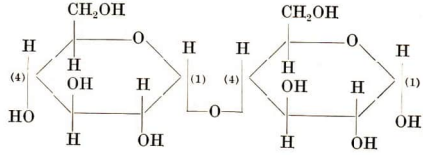
Durchführung: Im Reagenzglas löst man etwa 1 g Sacharose in 10 ml Wasser und gibt unter ständigem Schütteln tropfenweise so viel Kalkmilch hinzu, daß noch ein Teil des Kalziumhydroxids ungelöst bleibt. Dann gießt man die Flüssigkeit durch ein gehärtetes Filter und erhitzt das klare Filtrat unter dauerndem Schütteln bis zum Sieden. (Vorsicht! Siedeverzug!)
Ergebnis: Es bildet sich ein weißer Niederschlag.
Erläuterung: Sacharose reagiert bei Raumtemperatur mit Kalziumhydroxid unter Bildung wasserlöslicher Kalziumsacharate, zeigt also in dieser Beziehung ein ähnliches Verhalten wie Glukose (vgl. Versuch 257). Erhitzt man diese Sacharatlösung zum Sieden, so fällt fast unlösliches Trikalziumsacharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO \cdot 3H_2O$ aus. Diese Reaktionen haben technische Bedeutung: Bei der Scheidung des Rohsaftes der Rübenzuckergewinnung bilden sich wasserlösliche Sacharate, die die Filter passieren und die Verdampfungsapparate durch Ausscheidungen von Trikalziumsacharat unbrauchbar machen würden, falls man sie nicht bei der Saturation zerstört.

Reduktion von FEHLINGscher Lösung durch Maltose (Malzzucker) 275

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Maltose (Malzzucker) oder Biomalz, Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: Man mischt in einem Reagenzglas gleiche Teile FEHLINGsche Lösung I und II (zusammen etwa 4 ml) und fügt eine kleine Spatelspitze Maltose oder etwas Biomalz (enthält Maltose) hinzu. Dann erhitzt man unter dauerndem Schütteln über kleiner Flamme zum Sieden. Achtung! Siedeverzug!
Ergebnis: Beim Erhitzen wird die Lösung zuerst olivfarben, dann fällt (ziegelrotes) Kupfer(I)-oxid aus.
Erläuterung: Maltose reduziert FEHLINGsche Lösung.
Maltose ist ein Disacharid, das aus zwei Molekülen α-Glukose durch Wasseraustritt entstanden ist. Die Sauerstoffbrücke geht vom ersten Kohlenstoffatom des einen zum

vierten Kohlenstoffatom des anderen Glukoseringes:



Der zweite Glukosering enthält also am ersten Kohlenstoffatom noch das freie (reduzierende) Azetalhydroxyl. Maltose ist daher im Gegensatz zu Sacharose ein reduzierendes Disacharid. Beide Glukosereste sind α-glykosidisch gebunden. Maltose ist 4-α-Glukosidoglukose.

276 Löslichkeit von Laktose (Milchzucker) und Sacharose (Rohrzucker)

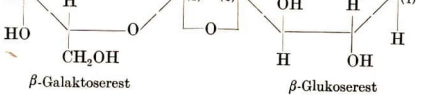
2 Reagenzgläser, Reibschale mit Pistill
Laktose (Milchzucker), Sacharose (Rohrzucker)

Durchführung: In Reagenzgläsern schüttelt man
a) 1 g pulverisierte Laktose,
b) 1 g pulverisierte Sacharose mit gleichen Mengen kaltem Wasser.
Ergebnis: Sacharose löst sich in Wasser leichter als Laktose.

277 Reduktion von FEHLINGscher Lösung durch Laktose (Milchzucker)

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Laktose (Milchzucker), Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: Man mischt gleiche Teile FEHLINGsche Lösung I und II (zusammen etwa 4 ml) und fügt eine kleine Spatelspitze Laktose hinzu. Dann erhitzt man unter dauerndem Schütteln zum Sieden. Vorsicht! Siedeverzug!
Ergebnis: FEHLINGsche Lösung wird reduziert. Es bildet sich ein roter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid.
Erläuterung: Laktose ist ein Disacharid, dessen Molekül aus einem Molekül β-Galaktose und einem Molekül β-Glukose unter Wasserabspaltung entstanden ist:



β-Galaktoserest β-Glukoserest

(Galaktose und Glukose unterscheiden sich durch die räumliche Lage der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen.)

Im Laktosemolekül ist das erste Kohlenstoffatom des Galaktoserestes durch eine Sauerstoffbrücke mit dem vierten Kohlenstoffatom des Glukoserestes verbunden. Am ersten Kohlenstoffatom des letzteren befindet sich demnach noch das freie Azetalhydroxyl, welches das Reduktionsvermögen der Laktose bedingt.

Nachweis von Laktose (Milchzucker) in der Milch 278

3 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Tropfpipette, Trichter mit Rundfilter, Brenner
Magermilch, Äthansäure (Essigsäure) 10 %ig, Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: Man füllt ein Reagenzglas zu drei Vierteln mit Magermilch, versetzt zur Fällung des Eiweißes mit einigen Tropfen 10%iger Äthansäure, schüttelt, wartet, bis sich der Niederschlag etwas abgesetzt hat, und filtriert in das zweite Reagenzglas. Im dritten Glas mischt man gleiche Teile FEHLINGscher Lösung I und II (zusammen etwa 4 ml), fügt dann etwa 3 ml Filtrat hinzu und erhitzt unter dauerndem Schütteln über kleiner Flamme zum Sieden. (Vorsicht! Siedeverzug!)
Ergebnis: Es fällt ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus, ein Zeichen dafür, daß in der Milch ein reduzierender Stoff enthalten ist.
Erläuterung: Da Magermilch neben dem Wasser in der Hauptsache nur Zucker, Eiweiße und Mineralsalze enthält, von denen die beiden letzteren kein Reduktionsvermögen besitzen, muß die reduzierende Wirkung bei obigem Versuch vom vorhandenen Zucker (Laktose) herrühren.
Bemerkungen: An Stelle von Magermilch kann auch Vollmilch verwendet werden, in diesem Falle verdünnt man die Milch vor Zugabe der Äthansäure mit ungefähr der gleichen Menge Wasser.
Die Reduktionswirkung der Laktose kann auch mit HAINES Reagens, ammoniakalischer Silbernitratlösung oder NYLANDERS Reagens nachgewiesen werden.

Arbeiten mit dem Polarisationsapparat (Polarimeter) 279

Polarisationsapparat (Polarimeter)
Glukose-(Traubenzucker-)lösung 20 %ig, Fruktose-(Fruchtzucker-)lösung 20 %ig, Saccharose-(Rohrzucker-)lösung 20 %ig, Schwefelsäure 10 %ig

Durchführung: Man stellt den Polarisationsapparat auf Dunkelheit ein (gekreuzte NICOLsche Prismen) und füllt die Röhre des Apparates mit

a) 20%iger Glukoselösung,
b) 20%iger Fruktoselösung,
c) 20%iger Sacharoselösung,
d) 20%iger Sacharoselösung, die man vorher mit etwas 10%iger Schwefelsäure versetzt, einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann wieder abgekühlt hat (Invertzuckerlösung).

Dann stellt man fest, ob das Beobachtungsfeld noch verdunkelt ist. Bei Aufhellung dreht man den Analysator bis zur Dunkelstellung nach rechts oder links und liest den Drehungswinkel ab.

Ergebnis:

a) d(+)-Glukose dreht rechts,
b) d(—)-Fruktose dreht links,
c) Sacharose dreht stark rechts,
d) der Invertzucker dreht links.

Erläuterung: Lichtwellen sind Transversalwellen, das heißt, sie schwingen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung. Diese Schwingungen finden in allen zur Fortpflanzungsrichtung senkrechten Richtungen des Raumes statt. Tritt das Licht durch ein Gitter, dessen „Stäbe" Abstände voneinander haben, die in der Größenordnung der Wellenlängen des Lichtes liegen, so schwingt das Licht hinter dem Gitter im wesentlichen nur in einer Ebene. Licht, dessen Schwingungen nur in einer Ebene erfolgen, nennt man polarisiertes Licht. Mit dem Auge läßt es sich nicht von gewöhnlichem Licht unterscheiden. Läßt man polarisiertes Licht durch ein zweites Gitter treten, dessen „Stäbe" senkrecht zu denen des ersten angeordnet sind, so wird das Licht ausgelöscht (Abb. 53).

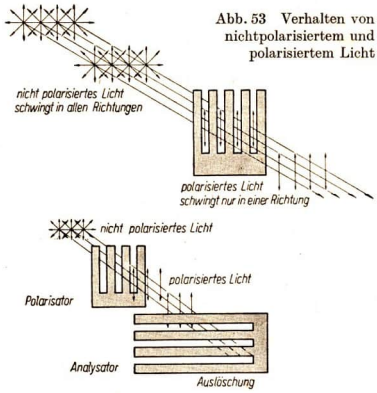


Abb. 53 Verhalten von nichtpolarisiertem und polarisiertem Licht

Im Polarisationsapparat wird gewöhnliches Licht durch ein Nicolsches Prisma geleitet, das aus doppeltbrechendem Kalkspat besteht, der das Licht in zwei polarisierte Lichtstrahlen zerlegt, deren Schwingungsebenen aufeinander senkrecht stehen. Das Nicolsche Prisma besteht aus einem Kalkspatkristall, der unter einem bestimmten Winkel in zwei Hälften geschnitten ist, die mit Kanadabalsam wieder zusammengekittet sind. Da der Brechungsindex beider polarisierter Lichtstrahlen verschieden ist, wird der eine von ihnen an der Kanadabalsamschicht im Nicolschen Prisma total reflektiert, während der andere das Prisma annähernd geradlinig passiert. So erhält man polarisiertes Licht, also Licht einer Schwingungsrichtung (Abb. 54).

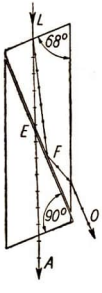


Abb. 54 Schema eines Nicolschen Prismas

Der Polarisationsapparat enthält zwei Nicolsche Prismen, einen Polarisator und einen Analysator. Der aus dem Polarisator kommende Lichtstrahl kann durch den Analysator nur hindurchtreten, wenn dessen Polarisationsebene in der gleichen Richtung steht. Sind hin-

gegen die NICOLschen Prismen gekreuzt, das heißt, stehen ihre Polarisationsebenen aufeinander senkrecht, so kann das Licht nicht durch den Analysator treten, und das Beobachtungsfeld ist dunkel. Bei jeder Zwischenstellung der Polarisationsebenen zwischen 0° und 90° wird das Licht in bestimmtem Maße abgeschwächt (Abb. 55a, b, c). Einige Stoffe haben die Eigenschaft, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Man nennt sie „optisch aktiv". Bringt man eine solche Substanz, zum Beispiel eine Fruktoselösung, in einer Glasröhre zwischen die gekreuzten NICOLS, so wird das Beobachtungsfeld aufgehellt. Will man das Beobachtungsfeld wieder verdunkeln, so muß der Analysator in diesem Falle entgegen dem Uhrzeigersinn gedreht werden (linksdrehende Verbindung).

Der Winkel, um den der Analysator gedreht werden muß, ist für eine bestimmte Substanz (in einem bestimmten Lösungsmittel) von der Temperatur abhängig, von der Länge des Lichtweges durch die Substanz (Länge der Röhre) und der Konzentration der Lösung. Als spezifische Drehung $[\alpha]$ bezeichnet man das Hundertfache des Drehungswinkels α, bei einer 10 cm langen Polarisationsröhre, bei einer Temperatur von 20 °C und einer Konzentration von 1 g je 100 ml Lösung. Es gilt also:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

l = Länge in dm,
c = Konzentration in Gramm je 100 ml Lösung,
α = abgelesener Drehungswinkel.

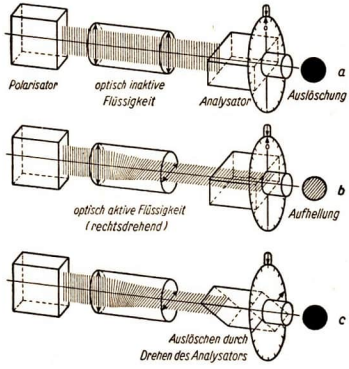


Abb. 55 Strahlengang im Polarisationsapparat

$[\alpha]_D^{20}$ bedeutet, daß die Bestimmung von α bei 20 °C und bei (gelbem) Natriumlicht durchgeführt wurde. Die spezifische Drehung $[\alpha]$ ist eine Stoffkonstante, die von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes abhängt. Man benutzt dabei monochromatisches Licht. Meist ist die Lichtquelle eine Natriumdampflampe, und man bezieht die abgelesene Drehung auf eine der gelben Linien des Natriumspektrums, die *D*-Linie.

Polysaccharide (Vielfachzucker)

280 Löslichkeit von Dextrin

Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglas
Dextrin, Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (Primasprit)

Durchführung: Man versetzt eine Spatelspitze Dextrin mit 4 ml Wasser, schüttelt und erwärmt.
Ergebnis: Dextrin löst sich in Wasser.
Weiterführung: Zur wäßrigen Dextrinlösung gibt man etwa die gleiche Menge 95%iges Äthanol.
Ergebnis: Dextrin flockt aus.
Erläuterung: Dextrin ist gut in Wasser, jedoch nur geringfügig in Äthanol löslich.

281 Verhalten von Dextrin gegen Jod

Reagenzglas, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette
Dextrin, Jod-Kaliumjodidlösung (Lugolsche Lösung)

Durchführung: Man löst eine Spatelspitze Dextrin in etwa 5 ml Wasser durch Schütteln unter Daumenverschluß und gibt zu der kalten Flüssigkeit zwei Tropfen Jod-Kaliumjodidlösung.
Ergebnis: Es tritt eine braune bis braunviolette Färbung auf.

282 Stärkeuntersuchung unter dem Mikroskop

Mikroskop, Pinzette, Objektträger
Kartoffeln, weiße Bohnen, Weizenkörner, Haferkörner

Durchführung: Man faßt mit der Pinzette:

a) ein Stückchen rohe Kartoffel,
b) ein Stückchen zerquetschte weiße Bohne,
c) ein zerquetschtes Weizenkorn,
d) ein zerquetschtes Haferkorn

und bewegt es in einem Wassertropfen auf dem Objektträger. Dann betrachtet man die Aufschlämmung unter dem Mikroskop.
Ergebnis: In dem Wasser sind Stärkekörnchen aufgeschwemmt; zwischen ihnen befinden sich oft zerquetschte Zellhäute und Protoplasten. Die Stärkekörnchen sind flach oder rundlich. Sie sind in den verschiedenen Pflanzenarten sehr verschieden groß, häufig sind sie deutlich geschichtet. Da die Stärkekörner bei den einzelnen Pflanzenarten ganz bestimmte Formen haben, kann ihre Herkunft mit Hilfe des Mikroskops bestimmt werden. Die Größe der Stärkekörner schwankt zwischen 0,002 bis 0,17 mm. Die größten unter ihnen kann man bereits mit bloßem Auge als weiße Körnchen wahrnehmen:

a) Bei der Kartoffel wird das Stärkekorn an der Peripherie des Leukoplasten gebildet; es ist daher exzentrisch (Abb. 56). Die Körnchen sind ziemlich groß (Durchmesser etwa 0,09 mm). Sie sind deutlich geschichtet. Die Schichtung wird durch Dichteunterschiede sichtbar. Man findet einfache Stärkekörner, halb zusammengesetzte (mehrere Teilkörner sind von einer gemeinsamen Schicht umgeben) und ganz zusammengesetzte Körner.

b) Die Stärkekörner der Bohne bleiben während des Wachstums von dem Leukoplasten gleichmäßig umhüllt. Sie wachsen daher zentrisch und sind zentrisch geschichtet. Meist sind sie von radialen Spalten durchsetzt (Abb. 57).

c) Beim Weizen finden sich in ein und derselben Zelle Körner von sehr verschiedener Größe. Man erkennt undeutlich geschichtete linsenförmige große und kugelförmige kleine Körner (Abb. 58).

d) Die Stärkekörner des Hafers sind typisch zusammengesetzt. Bis 300 Teilkörner setzen das Einzelkorn zusammen. Zusammengesetzte Körner bilden sich, wenn in einem Leukoplasten gleichzeitig mehrere Stärkekörner nebeneinander entstehen und beim weiteren Wachstum zusammenstoßen (Abb. 59).

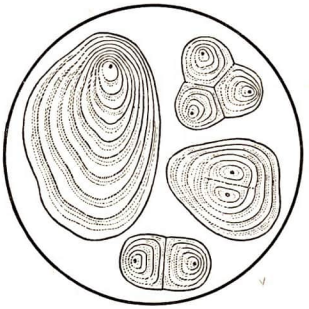


Abb. 56 Mikrobild von Kartoffelstärke

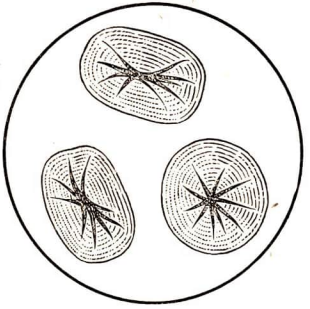


Abb. 57 Mikrobild von Bohnenstärke

Abb. 58 Mikrobild von Weizenstärke

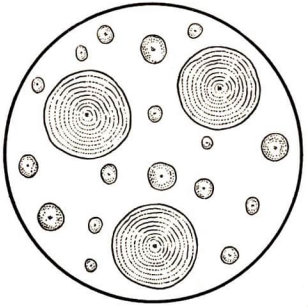
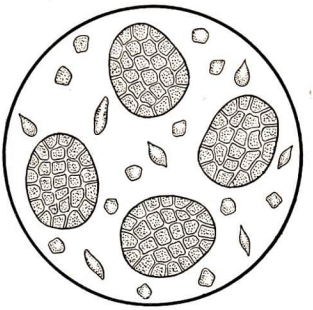


Abb. 59 Mikrobild von Haferstärke



283 Stärkegewinnung

Mehrere Gefäße, Reibeisen, Tuch
Kartoffeln

Durchführung: Kartoffeln werden fein gerieben. Man verdünnt den entstehenden Brei mit Wasser und schüttelt das Ganze kräftig in einer größeren Flasche, damit sich die Stärkekörner aus den geöffneten Zellen lösen. Dann seiht man das Gemisch durch ein Tuch und preßt zuletzt den Rückstand kräftig ab. Das trübe Filtrat läßt man absetzen. Nach dem Dekantieren wäscht man den Rückstand mit reinem Wasser aus, läßt wieder absetzen, dekantiert und wiederholt diesen Prozeß, bis die Stärke rein ist. Dann läßt man sie in einer flachen Schale an der Luft trocknen.

284 Herstellung von Stärkekleister

2 Bechergläser, Glasstab, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Stärke

Durchführung: Man rührt Stärke in kaltem Wasser zu einem dünnen Stärkebrei an und gießt diesen unter ständigem Umrühren in heißes Wasser.
Ergebnis: Man erhält eine mehr oder weniger dünnflüssige Lösung, die zwischen 60 und 80 °C verkleistert.
Erläuterung: In kaltem Wasser ist Stärke nicht löslich. Beim Erwärmen im Wasser setzt bei etwa 50 °C eine starke Quellung ein. Schließlich zergehen die Stärkekörner und bilden einen durchscheinenden, dicken Stärkekleister. Die Verkleisterungstemperatur ist für die einzelnen Stärkearten verschieden, sie liegt etwa zwischen 60 und 80 °C. Der Stärkekleister ist eine kolloide Lösung der Stärke.

285 Die Jodstärkereaktion

Reagenzgläser, Brenner, Dreifuß, Wasserbad
Stärkekleister, Jod-Kaliumjodidlösung (Lugolsche Lösung)

Durchführung: Man verdünnt Stärkekleister mit Wasser (etwa 1 : 100) und prüft einige Milliliter der verdünnten Lösung mit Jod-Kaliumjodidlösung oder mit einer Lösung von Jod in Brennspiritus (bzw. Jodtinktur) im Reagenzglas.
Ergebnis: Je nach der Menge der vorhandenen Stärke beziehungsweise des Jodes wird die Probe blau bis blauschwarz.
Erläuterung: Man nimmt an, daß die Blaufärbung nicht auf der Bildung einer chemischen Verbindung beruht, sondern durch die Bildung einer Adsorptionsverbindung bedingt ist. Bestandteile der Stärke, die Amylosen, adsorbieren Jod. Auch bei Adsorption von Jod an anderen oberflächenaktiven Stoffen, zum Beispiel basischem Lanthanazetat, tritt die tiefblaue Färbung auf.
Bemerkung: Die Reaktion ist sehr empfindlich. Man kann sie sowohl zum qualitativen Nachweis von Jodspuren als auch zum Nachweis von Stärkespuren verwenden. Will man den Farbumschlag im Unterrichtsversuch besonders deutlich machen, so arbeitet man mit möglichst verdünnten Stärke- und Jod-Kaliumjodidlösungen.

Weiterführung: Man erhitzt die blaue Jodstärke im Wasserbad oder über kleiner Brennerflamme, bis die Blaufärbung nicht mehr wahrnehmbar ist, und kühlt sie dann wieder ab.
Ergebnis: Die Färbung ist nur in der Kälte beständig. Beim Erwärmen verblaßt sie und tritt erst beim Abkühlen der Lösung, falls nicht zu lange erhitzt wurde, wieder auf.

Untersuchung von Nahrungsmitteln auf Stärke 286

Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette, Glasstab, Messer, Reibschale mit Pistill, Becherglas mit kaltem Wasser
Kartoffeln, weiße Bohnen, Getreidekörner, Brot, Mehl, Haferflocken, Nudeln, Jod-Kaliumjodidlösung (Lugolsche Lösung)

Durchführung: Die zu untersuchenden Nahrungsmittel werden zerkleinert (von einer Kartoffel wird etwas abgeschabt, Getreidekörner werden in der Reibschale mit dem Pistill zerdrückt usw.). Kleine Mengen dieser Materialien werden in Reagenzgläser gegeben. Anschließend werden alle Proben mit je etwa 5 ml Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und dann durch Einstellen der Gläser in ein Becherglas mit kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt. Zum Schluß gibt man je einen Tropfen Jod-Kaliumjodidlösung zu.
Ergebnis: Die auftretenden Blaufärbungen zeigen Stärke an.
Erläuterung: Durch die Behandlung mit siedendem Wasser bildet sich aus der Stärke der untersuchten Nahrungsmittel Stärkekleister, der nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit Jodlösung die charakteristische blaue Färbung ergibt. Besonders lebhaft ist die Blaufärbung bei Kartoffelstärke.

Die Jodstärkereaktion als Mittel zur Unterscheidung der Margarine von der Butter 287

4 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Reagenzglashalter, 2 Tropfpipetten, Glasstab, Spritzflasche mit Wasser, Becherglas (150 ml), Thermometer, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Butter, Margarine, Jod-Kaliumjodidlösung (Lugolsche Lösung)

Durchführung: Man füllt ein Reagenzglas mit Hilfe eines Glasstabes zur Hälfte mit Butter, ein zweites Glas zur Hälfte mit Margarine (dieses Glas wird markiert), erwärmt beide Proben zum Schmelzen, stellt dann beide Gläser in ein Becherglas mit etwa 70 °C heißem Wasser und läßt so lange stehen, bis sich in beiden Reagenzgläsern je zwei deutlich erkennbare Schichten gebildet haben. Die oberen Schichten bestehen in beiden Fällen aus Fett, die unteren aus Wasser. Nun entnimmt man die wäßrige Schicht (mit Hilfe einer Tropfpipette) zuerst von der Butterprobe und überträgt sie in ein drittes Reagenzglas, dann von der Margarine in das vierte Glas. Anschließend werden diese wäßrigen Flüssigkeiten mit etwa den gleichen Mengen Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wird je ein Tropfen Jod-Kaliumjodidlösung zugegeben.
Ergebnis: Die von der Margarine entnommene Probe wird blau.
Erläuterung: Zum Zwecke des einfachen Nachweises wird der Margarine auf Grund einer gesetzlichen Bestimmung bei der Herstellung eine kleine Menge Stärke zugesetzt. Die Stärke geht bei obiger Probe in die wäßrige Schicht und kann nach dem Erhitzen (Bildung von Stärkekleister) mittels der Jodstärkereaktion nachgewiesen werden.

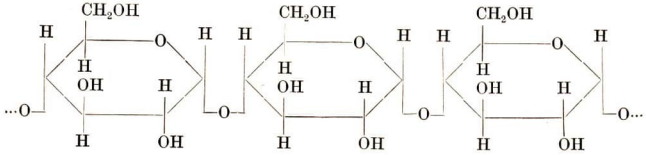
288 Prüfung der Stärke mit FEHLINGscher Lösung und mit der TROMMERschen Probe

Reagenzglas, Glasstab
Stärke, Fehlingsche Lösung I und II, Kupfersulfatlösung 10 %ig, Natronlauge 10 %ig

Durchführung: Man schüttelt Stärke in ungequollenem Zustande mit kaltem Wasser, um etwa vorhandene Anteile an Mono- oder Disacchariden in Lösung zu bringen. Nach dem Absetzen entfernt man die überstehende Flüssigkeit durch Dekantieren und stellt durch Eingießen in heißes Wasser (unter Umrühren) einen sehr verdünnten Stärkekleister her.
Man prüft den Stärkekleister

a) mit FEHLINGscher Lösung (Versuch 249),
b) mit der TROMMERschen Probe (Versuche 255).

Ergebnis: Die Prüfungen fallen negativ aus.
Erläuterung: Das Stärkemolekül besteht aus einer fortlaufenden Kette von Glukoseresten. Die einzelnen Glukosereste liegen in der α-Form vor. Vom Kohlenstoffatom Nr. 1 (das die reduzierende Gruppe trägt) des ersten Glukoserestes geht die Bindung zum vierten Kohlenstoffatom des folgenden Glukoserestes



Stärke

Es sind also keine reduzierenden Gruppen mehr frei, mit Ausnahme des endständigen Glukoserestes. Die Stärke besitzt daher fast keine reduzierenden Eigenschaften.

289 Säurehydrolyse von Stärke

2 Reagenzgläser, Tropfpipette, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Brenner
Stärkekleister aus Versuch 284, Salzsäure 10 %ig, Natronlauge 10 %ig, Fehlingsche Lösung I und II, rotes Lackmuspapier

Durchführung: Man gibt etwa 5 ml Stärkekleister in ein Reagenzglas, fügt 6 Tropfen 10%iger Salzsäure hinzu, erhitzt und läßt 4 bis 5 min über kleiner Flamme sieden. Vorsicht! Die Flüssigkeit siedet in Stößen, weshalb hier ein großes Reagenzglas verwendet und dauernd geschüttelt werden muß. Nach Beendigung des Siedens wird die Flüssigkeit durch Zugabe von 1 ml 10%iger Natronlauge alkalisch gemacht (Prüfung mit Lackmuspapier). Nun mischt man in einem Reagenzglas gleiche Teile FEHLINGscher Lösung I und II (zusammen etwa 6 ml), gibt das Reagens zur alkalischen Lösung in das andere Reagenzglas und erhitzt unter Schütteln wieder zum Sieden. (Vorsicht! Siedeverzug!)
Ergebnis: Es fällt ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.
Erläuterung: Beim Sieden des Stärkekleisters mit einer verdünnten anorganischen

Säure werden die Stärkemoleküle hydrolytisch zu Glykose abgebaut:

$$\underset{\text{Stärke}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \xrightarrow{\text{Säure}} \underset{\text{Glukose}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

Die entstandene Glukose reduziert im alkalischen Medium FEHLINGsche Lösung zu Kupfer(I)-oxid.

Bemerkung: An Stelle von Salzsäure kann eine andere, beim Sieden nicht flüchtige Säure (z. B. Schwefelsäure) verwendet werden. Die Reduktionswirkung der entstandenen Glukose kann auch mit HAINES Reagens, NYLANDERS Reagens oder ammoniakalischer Silbersalzlösung nachgewiesen werden.

Fermentative Hydrolyse von Stärke 290

3 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), 8 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglasgestell, Becherglas (150 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Reagenzglashalter, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette, Thermometer

Stärkekleister aus Versuch 284, Mundspeichel, Diastase, Jod-Kaliumjodidlösung (Lugolsche Lösung), Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung a: Man gibt in ein Reagenzglas (180 mm × 18 mm) etwa 8 bis 10 ml Stärkekleister. Dann gibt man in vier Reagenzgläser (100 mm × 12 mm) je 15 ml Wasser und je 1 Tropfen Jod-Kaliumjodidlösung und schüttelt. Die Jodlösungen dürfen nur schwach gelbbraun gefärbt sein. Anschließend versetzt man den Stärkekleister reichlich mit Speichel, mischt durch Schütteln und stellt das Reagenzglas in ein Becherglas mit warmem Wasser, so daß die Temperatur des Kleisters auf 40 °C gehalten wird (keinesfalls höhere Temperatur!). Sofort zu Beginn und dann jeweils nach 30 Sekunden entnimmt man eine kleine Probe, die man in ein Reagenzglas mit Jodlösung eintropft. Nachdem keine Farbreaktion mit der Jodlösung mehr zu beobachten ist, prüft man das Reaktionsgemisch mit FEHLINGscher Lösung. Vorsicht! Siedeverzug!

Durchführung b: Der Versuch wird in der gleichen Weise wiederholt, nur setzt man diesmal dem Stärkekleister Diastase (an Stelle des Mundspeichels) zu und arbeitet bei 60 °C.

Ergebnis: Am Anfang gibt der Stärkekleister mit Jodlösung eine Blaufärbung, dann tritt Braunfärbung auf, und zum Schluß gibt die Lösung keine Farbreaktion mehr. Gleichzeitig nimmt die Viskosität des Kleisters ab. Beim Sieden mit FEHLINGscher Lösung am Ende des Versuches fällt ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.

Erläuterung: Der Mundspeichel enthält das Ferment Ptyalin, das Stärke (Blaufärbung mit Jod) über Dextrin (Braunfärbung mit Jod) bis zu dem Disacharid Maltose (keine Färbung mit Jod) hydrolytisch abbaut. Die gleiche Wirkung zeigt das Ferment Diastase, das beim Keimprozeß der Getreidekörner entsteht. 0,5 g Diastase spalten 50 ml eines 5%igen Stärkekleisters bei 60 °C in 30 min hydrolytisch zu Maltose. Die Abnahme der Viskosität des Kleisters beruht ebenfalls auf der fortschreitenden hydrolytischen Spaltung der (großen) Stärkemoleküle. Als Endprodukt der fermentativen Hydrolyse von Stärke liegt das Disacharid Maltose vor, das FEHLINGsche Lösung zu Kupfer(I)-oxid reduziert.

Bemerkung: Allgemein nennt man Fermente (Enzyme), die die Fähigkeit besitzen, Stärke hydrolytisch zu Maltose zu zerlegen „Amylasen" (von amylum = Stärke).

291 Stärke als Ausgangsprodukt der alkoholischen Gärung

2 Kolben (1000 ml), Gärröhrchen, Wasserbad, Waage, Meßzylinder, Thermometer Weizenmehl oder Roggenmehl, gekochte Kartoffeln, Malz, Hefe

Durchführung: Man mischt in zwei Kolben

a) 60 g grobes Weizen- oder Roggenmehl,
b) 150 g gekochte und fein zerquetschte Kartoffeln

mit je 20 g geschrotetem Malz und 500 ml Wasser und erwärmt die Mischungen je 3 Stunden im Wasserbad auf 50 bis 60 °C. Dann läßt man die Flüssigkeiten auf 25 bis 30 °C abkühlen und setzt 10 g Hefe hinzu, die man vorher in wenig Wasser aufgeschlämmt hat. Die Kolben verschließt man mit durchbohrten Stopfen, die Gärröhrchen tragen, und hält sie im Wasserbad oder bei erhöhter Raumtemperatur auf 25 bis 30 °C.

Ergebnis: Nach längerer Einwirkung der Hefe (etwa 2 Stunden) setzt lebhafte Gärung ein.

Erläuterung: Malz ist keimende Gerste, die in besonders reichlicher Menge das Ferment Diastase enthält. Unter der Wirkung der Diastase wird das Stärkemolekül hydrolytisch in Maltose aufgespalten:

$$\underset{\text{Stärke}}{(C_6H_{10}O_5)_x} \xrightarrow[+\frac{x}{2}H_2O]{\text{Diastase}} \underset{\text{Maltose}}{\frac{x}{2}C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Die Maltose wird durch die Maltase der Hefezellen in Glukose zerlegt:

$$\underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow[+H_2O]{\text{Maltase}} \underset{\text{Glukose}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Glukose wird dann vergoren (vgl. Erläuterung zu den Versuchen 88, 89, 90).

292 Farbreaktion der Zellulose

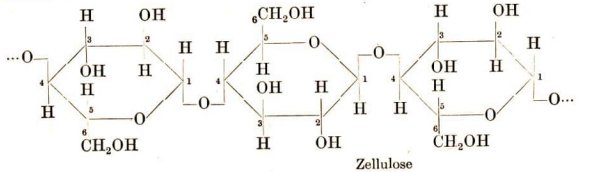
Reagenzglas, Glasstab, Spritzflasche mit Wasser, Becherglas, 2 Tropfpipetten Chlorzinkjodlösung (Zinkchloridjodlösung), Jod-Kaliumjodidlösung (Lugolsche Lösung), weiße Viskosefaser, Watte, Filtrierpapier

Durchführung: Man tropft auf Filtrierpapier (reine Zellulose) etwas Jod-Kaliumjodidlösung und ein Stück daneben Chlorzinkjodlösung. Dann trägt man mit Hilfe eines Glasstabes etwas weiße Viskosefaser in ein Reagenzglas, versetzt mit Chlorzinkjodlösung, läßt einige Zeit einwirken und spült die gefärbte Viskosefaser mit Wasser.

Ergebnis: Jod-Kaliumjodidlösung gibt mit Zellulose keine Blaufärbung (Unterschied zur Stärke), während Chlorzinkjodlösung Zellulose blau färbt. Wenn dieses Reagens im Überschuß vorhanden ist, dann wird die Blaufärbung durch den starken Braunton der Lösung gegen Graubraun verschoben. Durch Spülen mit Wasser wird die Blaufärbung wieder sichtbar.

a) Becherglas, Glasstab
Filtrierpapier, Schwefelsäure konzentriert, Jod-Kaliumjodidlösung (Lugolsche Lösung)
b) Becherglas, Thermometer
Filtrierpapier, Zinkchlorid

Vorprüfung: Filtrierpapier wird mit einem Tropfen Jodlösung getränkt. Nach kurzer Einwirkung wäscht man das Reagens mit Wasser aus.
Ergebnis: Das Papier wird bräunlich angefärbt.
Durchführung a: In ein Becherglas gießt man 10 ml Wasser und läßt in dünnem Strahl unter ständigem Umrühren 30 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzulaufen. Vorsicht! Nachdem man die Flüssigkeit auf Raumtemperatur abgekühlt hat, taucht man ein Stück Filtrierpapier etwa 15 bis 20 Sekunden in die Flüssigkeit und wäscht es dann mit viel kaltem Wasser aus, dem einige Tropfen Ammoniaklösung zugesetzt wurden. Dann trocknet man das Papier.
Ergebnis: Das Filtrierpapier ist in Pergamentpapier umgewandelt worden.
Nachprüfung: Man tropft Jodlösung auf das Pergamentpapier.
Ergebnis: Das Pergamentpapier wird durch Jodlösung blau gefärbt.
Durchführung b: Man gibt in ein Becherglas eine sirupdicke Zinkchloridlösung und erwärmt auf etwa 50 °C. (Da Zinkchlorid stark hygroskopisch ist, erhält man diese Lösung bereits, wenn man Zinkchlorid längere Zeit in einer offenen Schale stehen läßt). In die Lösung taucht man Filtrierpapier und läßt es etwa 5 bis 10 min in der Flüssigkeit. Dann wäscht man es sehr sorgfältig und gründlich in fließendem Wasser.
Ergebnis: Auch durch Zinkchloridlösung wird das ungeleimte Papier in Pergamentpapier umgewandelt. (Prüfung mit Jodlösung ergibt Blaufärbung.)
Erläuterung zu a und b: Zellulose ist ein Polysaccharid, das aus β-Glukoseresten so aufgebaut ist, daß jeweils das erste Kohlenstoffatom des einen Glukoserestes durch eine Sauerstoffbrücke mit dem vierten Kohlenstoffatom des nächsten Glukoserestes verbunden ist:



Zellulose

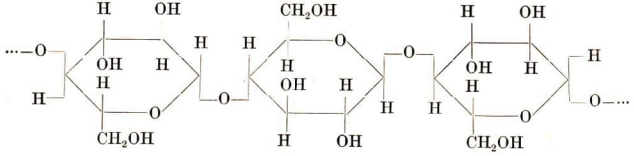
Die Bindung ist β-glykosidisch im Gegensatz zum Stärkemolekül, bei dem eine α-glykosidisch gebundene Glukosekette vorliegt. Durch Einwirkung von Säuren läßt sich das Zellulosemolekül aufspalten; der Grad der Aufspaltung richtet sich nach der Säurekonzentration, der Temperatur und der Einwirkungsdauer der Säure. Läßt man starke Schwefelsäure oder konzentrierte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit auf Zellulose einwirken, so erreicht man „Pergamentisierung". Das Papier quillt hierbei nur oberflächlich auf. Durch das Quellen der Papierfasern wird die Luft zwischen diesen verdrängt, und das Papier erhält ein durchscheinendes Aussehen. Gleichzeitig findet aber schon ein gewisser Abbau des Zellulosemoleküls statt; es

entsteht durch Hydrolyse zunächst sogenannte „Hydrozellulose“ und bei weiterer Einwirkung der Säure schleimiges sogenanntes „Amyloid“. Dieses bewirkt die Blaufärbung mit Jodlösung; es bildet also mit Jod eine Adsorptionsverbindung ähnlich wie die Stärke. Auch heiße konzentrierte Zinkchloridlösung wirkt quellend unter Bildung von Hydrozellulose und Amyloid.

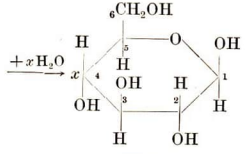
294 Hydrolytischer Abbau der Zellulose zu Zucker

Reibschale mit Pistill, Becherglas (150 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spritzflasche mit Wasser
Schwefelsäure 80 %ig, Natronlauge 30 %ig, Fehlingsche Lösung I und II, Lackmuspapier, Filtrierpapier

Durchführung: Man zerreißt etwa 0,2 g Filtrierpapier in kleine Stücke und zerreibt diese mit wenig 80%iger Schwefelsäure ungefähr 4 min lang zu einem dicken Brei (Vorsicht beim Reiben mit Schwefelsäure! Spritzer!), fügt dann 50 ml Wasser hinzu und trägt das Ganze in ein Becherglas ein. Anschließend wird die Flüssigkeit erhitzt, Siededauer 30 min. Wenn beim Sieden mehr als die Hälfte der Flüssigkeit verdampft, dann muß etwas Wasser zugegeben werden. Nun wird abgekühlt, mit 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht (Prüfung mit Lackmuspapier), ein Gemisch aus gleichen Teilen FEHLINGscher Lösung I und II zugesetzt und wieder zum Sieden erhitzt.
Ergebnis: Es fällt ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.
Erläuterung: Filtrierpapier besteht aus nahezu reiner Zellulose. Unter dem Einfluß einer hohen Wasserstoffionenkonzentration, wie sie in starken Säuren vorliegt, findet hydrolytische Aufspaltung der Zellulosemoleküle statt:



Zellulose



β-Glukose

Die Wasserstoffionen wirken hierbei katalytisch. Die Aufspaltung wird bei anschließendem Kochen mit verdünnten Säuren noch vervollständigt. Das Endprodukt der Hydrolyse ist d(+)-Glukose.

Bemerkung: Zur Verzuckerung der Zellulose kann man auch von Holz ausgehen, das etwa 50% (bezogen auf die Trockensubstanz) Zellulose enthält.

Lösung der Zellulose in SCHWEIZERS Reagens 295

4 Reagenzgläser, 2 Stopfen, Glasstab, 2 Bechergläser
Schweizers Reagens, Schwefelsäure etwa 20%ig, weiße Viskosefaser (Watte), Filtrierpapier

Durchführung: Man trägt in ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch weiße Viskosefaser (Watte), in ein zweites Reagenzglas die gleiche Menge Filtrierpapierschnitzel ein, versetzt mit je 15 ml SCHWEIZERS Reagens und rührt mit einem Glasstab gut durch. Dann verschließt man die Reagenzgläser mit Stopfen und läßt sie einige Tage stehen. Die entstandenen Zelluloselösungen gießt man in kleinen Portionen in Bechergläser, die je 100 ml 20%ige Schwefelsäure enthalten. Meistens löst sich bei obigem Versuch die Viskosefaser (das Papier) nicht vollständig auf. In diesem Falle gießt man die klaren Lösungen vorsichtig vom Rückstand in andere Reagenzgläser ab oder man filtriert über Glaswolle. In die Schwefelsäure sollen nur völlig klare Lösungen gegossen werden.
Ergebnis: Zellulose löst sich in SCHWEIZERS Reagens auf (Viskosefaser leichter als Filtrierpapier) und wird aus dieser Lösung durch Säuren als sogenannte „Hydratzellulose" wieder ausgefällt. Im Versuch bildet Zellulose beim Ausfällen voluminöse Flocken.
Erläuterung: Beim Lösen der Zellulose in einer ammoniakalischen Kupferhydroxidlösung verdrängen die Zellulosemoleküle die Ammoniakmoleküle des Tetramminkupfer(II)-hydroxids $[Cu(NH_3)_4]\ (OH)_2$ (SCHWEIZERS Reagens), und ein Kupfer-Zellulose-Komplex entsteht. Die Bindung der Zellulose an das zentrale Kupferatom erfolgt über die Hydroxylgruppen, ähnlich wie in der FEHLINGschen Lösung die Kaliumnatriumtartratmoleküle an das zentrale Kupfer gebunden sind. Es entsteht eine viskose, linksdrehende Lösung. Durch Säuren wird die Zellulose wieder ausgefällt, besitzt jedoch keine Faserstruktur mehr. Die Bezeichnung „Hydratzellulose" für die wieder ausgefällte Zellulose ist irreführend, da es sich hier um kein Zellulosehydrat, sondern (wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt) um eine Zellulose mit einem anderen Feinbau (mit anderer „Kristallform") als die native Zellulose handelt.
Bemerkung: Wahrscheinlich ist die Zellulose in SCHWEIZERS Reagens molekular gelöst.

Herstellung von Kunstseide 296

Vorarbeiten:

Trichter, Glasrohr 10 mm lichte Weite, Glasschale mit Wasser, Stativmaterial, Schlauchverbindungen, Brenner, Pinzette

Durchführung:

a) 2 Bechergläser (200 ml), 1 Erlenmeyerkolben (100 ml), Pipette (10 ml), Bürette (50 ml), Glasstab, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Stopfen
Filtrierpapier oder Zellstoff, Kupfersulfat, Natronlauge etwa 30%ig, Ammoniaklösung 25%ig, Lackmuspapier rot, Schwefelsäure 1- bis 2%ig

b) Weithals-Erlenmeyerkolben (200 ml), Glasstab, Uhrglasschale, Stativ, Nutsche mit Saugflasche, Schlauchverbindungen, Wasserstrahlpumpe
Filtrierpapier oder Watte, Natronlauge 18%ig, Kohlendisulfid (Schwefelkohlenstoff), Schwefelsäure 10- bis 15%ig, Natronlauge 5%ig

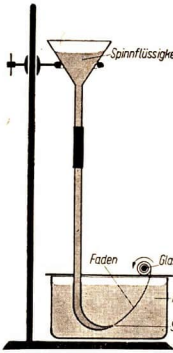


Abb. 60 Einfacher Spinnapparat

Vorarbeiten (Herstellung eines Spinnapparates): Ein Trichter wird an einem Stativ befestigt und mit Hilfe eines kurzen Schlauchstückes mit einem Glasröhrchen verbunden, dessen unteres Ende im rechten Winkel gebogen und zu einer feinen Spitze von etwa 0,2 mm Durchmesser ausgezogen ist (Abb. 60). Es ist darauf zu achten, daß das Düsenende mindestens im rechten Winkel, möglichst noch leicht nach oben gebogen ist, da sonst die Fäden beim Aufwinkeln leicht reißen. Man kann die Fäden auf einem Glasstab aufspulen, der über den Rand der Schale gelegt ist, die das Fällbad enthält.

Durchführung a (Kupferkunstseide): Kupfersulfat wird in heißem Wasser aufgelöst und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, so daß eine gesättigte Lösung entsteht. Davon werden mit einer Pipette 10 ml entnommen und in einem Becherglas mit 10 ml Wasser verdünnt. Zu dieser verdünnten Lösung läßt man langsam unter ständigem Rühren aus einer Bürette etwa 30%ige Natronlauge zufließen. Zuletzt darf die Natronlauge nur tropfenweise hinzugefügt werden. Dabei prüft man ständig mit Lackmuspapier die Reaktion der Lösung und unterbricht die Laugenzugabe bei Eintritt der alkalischen Reaktion. Die verbrauchte Laugenmenge wird abgelesen. Nun werden 10 ml der gesättigten Kupfersulfatlösung in einen Erlenmeyerkolben gebracht und die ermittelte Menge 30%iger Natronlauge sowie 10 ml 25%iger Ammoniaklösung ($\varrho = 0{,}910$) zugegeben. Zu der entstandenen Lösung der Tetramminkupfer(II)-verbindung fügt man 1 g Zellstoffwatte hinzu, rührt um und läßt einige Tage gut verschlossen bis zur möglichst vollständigen Auflösung stehen. Die etwas dickflüssige Zellulosekupferlösung wird dann in den Trichter des Spinnapparates gebracht. Erst wenn der erste Tropfen aus der Kapillare austritt, wird die Spinndrüse in das Fällbad getaucht, das aus etwa 40 °C warmem Wasser besteht. Man faßt den ausgefällten Zellulosetropfen mit einer Pinzette und zieht ihn langsam durch das Fällbad. Es muß dabei beachtet werden, daß der feine Zellulosefaden nicht abreißt und eine möglichst gleichmäßige Stärke aufweist. Er wird auf ein Glasrohr aufgewickelt. Zur Entkupferung taucht man ihn in 1- bis 2%ige Schwefelsäure, bis er farblos geworden ist, spült ihn in fließendem Wasser und trocknet ihn anschließend.

Erläuterung: Siehe Erläuterung zu Versuch 295.

Durchführung b: (Viskoseseide): In einem Weithals-Erlenmeyerkolben werden etwa 3 g Filtrierpapier oder Zellstoff mit 20 ml 18%iger Natronlauge übergossen. Dieses Gemisch läßt man etwa 3 Stunden stehen. Danach wird die überschüssige Natronlauge auf einer Nutsche abgesaugt und die entstandene Natronzellulose in den Erlenmeyerkolben zurückgebracht, mit 10 ml Kohlendisulfid übergossen und gut verrührt. Dieses Gemisch bleibt etwa 5 Stunden (am besten bis zum nächsten Tage) unter dem Abzug stehen. Dabei wird der Erlenmeyerkolben mit einem Uhrgläschen abgedeckt. Es bildet sich das (bräunliche) Natriumzellulosexanthogenat. Das überschüssige Kohlendisulfid wird abgegossen und das Xanthogenat in 35 ml 5%iger

Ergebnis: Im Wasser fallen dicke weiße Flocken aus.
Erläuterung: Äthansäureanhydrid reagiert mit der Zellulose unter Esterbildung:

$$2\,[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n\,\begin{matrix}CH_3{-}CO\\CH_3{-}CO\end{matrix}\!\!>\!O \rightleftarrows 2\,[C_6H_7O_2(CH_3{-}COO)_3]_n + 3n\,H_2O$$

Zellulose Äthansäureanhydrid Zellulosetriazetat Wasser

$$H_2O + \begin{matrix}CH_3{-}CO\\CH_3{-}CO\end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow 2\,CH_3{-}COOH$$

Wasser Äthansäureanhydrid Äthansäure

Da das bei der Esterbildung entstandene Wasser mit Äthansäureanhydrid unter Bildung von Äthansäure reagiert, wird das Gleichgewicht der Veresterung weitgehend nach der Seite der Bildung des Zellulosetriazetates (der Azetylzellulose) verschoben. Die (zugesetzte und entstandene) Äthansäure dient als Lösungsmittel für das Zellulosetriazetat. Die Schwefelsäure wirkt als Katalysator. Beim Eingießen der Esterlösung in viel Wasser fällt das Zelluloseazetat aus.
Bemerkung: Statt der konzentrierten Schwefelsäure kann man auch 20 Tropfen Überchlorsäure dem Reaktionsgemisch zusetzen. Vorsicht! Auch hier ist langsame, tropfenweise Zugabe unter dauerndem Schütteln notwendig.

298 Herstellung von Zellulosetrinitrat durch Veresterung der Zellulose mit Salpetersäure

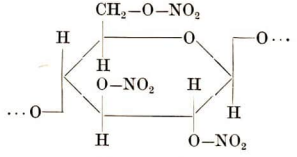
Becherglas, Glaswanne, 2 Glasstäbe, Brenner, Filtrierpapier, säurefeste Unterlage, Meßzylinder
Watte, Schwefelsäure konzentriert, rote rauchende Salpetersäure, Lackmuspapier (blau)

Durchführung: In ein Becherglas gießt man sehr vorsichtig und langsam 20 ml konzentrierte Schwefelsäure in 10 ml rote rauchende Salpetersäure. Zur Kühlung stellt man das Becherglas in eine größere mit Wasser gefüllte Glasschale. Nachdem das Säuregemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wirft man Watteflocken hinein und rührt mit einem Glasstab um, damit die Fasern allseitig gut benetzt werden. Nach 15 min Einwirkungsdauer nimmt man die Watte vorsichtig mit 2 Glasstäben heraus und bringt sie in ein größeres Gefäß mit Spülwasser. (Vorsicht! Das Säuregemisch zerstört Textilien und beschädigt die Tischplatte; man sorge für eine säurefeste Unterlage!) Anschließend wäscht man die veresterte Zellulose, die äußerlich dem Ausgangsprodukt gleicht, bei mehrmals durchgeführtem Wasserwechsel etwa 5 bis 10 min. Man wäscht so lange aus, bis das Waschwasser Lackmuspapier nicht mehr rötet. Die säurefreie Watte wird ausgepreßt, fein zerfasert, auf Fließpapier ausgebreitet und an der Luft getrocknet (nicht erwärmen!). Günstig ist die Trocknung im Exsikkator über Kalziumchlorid oder Blaugel.
Ergebnis: Man erhält ein Produkt, das äußerlich dem Ausgangsprodukt gleicht, sich aber rauher anfühlt; es ist Zellulosetrinitrat („Nitrozellulose").
Erläuterung: Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zellulose bilden sich Salpetersäureester. Je nach den Reaktionsbedingungen (Säurekonzentration des Nitriergemisches, Einwirkungsdauer) entstehen Produkte mit ein, zwei oder drei Nitrat-

gruppen auf 6 Kohlenstoffatome. Am stickstoffreichsten ist das unter obigen Bedingungen gebildete Zellulosetrinitrat:

$$(C_6H_{10}O_5)_x + 3x\,HNO_3 \rightarrow [C_6H_7O_2(O-NO_2)_3]_x + 3x\,H_2O.$$

Zellulosetrinitrat hat folgende Struktur:



Zellulosetrinitrat

Bemerkung: Zellulosetrinitrat darf nicht aufbewahrt werden, da es explosibel ist. Das gesamte Reaktionsprodukt ist bei Versuch 299 zu verbrauchen.

Verpuffung von Zellulosetrinitrat 299

Tiegelzange, Brenner
Trockenes Zellulosetrinitrat aus Versuch 298, Watte

Durchführung: Man entzündet
a) gewöhnliche (nicht behandelte) Watte,
b) Zellulosetrinitrat,
indem man sie mit einer Tiegelzange in eine Brennerflamme hält.
Ergebnis: Die nichtbehandelte Watte brennt langsam ab, das Zellulosetrinitrat verpufft sehr rasch.
Erläuterung: Das Zellulosetrinitrat ist leicht entzündbar und brennt sehr rasch ab. Schießbaumwolle besteht im wesentlichen aus Zellulosetrinitrat.

Eigenschaften von Zellulosedinitrat (Kollodiumwolle) 300

Reagenzglas, Stopfen, Uhrglasschale, Tiegelzange, Brenner, Glasstab
Kollodiumwolle, Äthoxyäthan (Diäthyläther), Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (Brennspiritus)

Durchführung a: Man hält einen kleinen Bausch trockene Kollodiumwolle mit der Tiegelzange in die Brennerflamme.
Ergebnis: Kollodiumwolle entzündet sich leicht und brennt sehr rasch ab.
Durchführung b: In einem Reagenzglas mischt man 4 ml Äthoxyäthan mit 2 ml 95%igem Äthanol. Vorsicht! Vorher sind alle Brenner zu löschen. In diese Mischung drückt man mit einem Glasstab etwas Kollodiumwolle, verschließt das Glas mit einem Stopfen und läßt das Ganze einige Zeit stehen. Die entstandene Lösung (Kollodium) gießt man auf eine Uhrglasschale und läßt das Lösungsmittel verdunsten.
Ergebnis: Auf der Uhrglasschale bleibt ein durchsichtiges Häutchen von Zellulosedinitrat zurück.

Erläuterung: Führt man die Veresterung der Zellulose mit weniger konzentrierten Säuren durch oder kürzt man bei der Verwendung konzentrierter Säuren die Einwirkungsdauer ab, so entsteht Mono- und Dinitrat, die Kollodiumwolle. Sie ist in einem Gemisch von Äthoxyäthan und Äthanal löslich, wogegen sich das Zellulosetrinitrat in dieser Mischung nicht auflöst. Die Kollodiumwolle (besteht hauptsächlich aus Zellulosedinitrat) ist feuergefährlich und darf deshalb nur mit einer Anfeuchtung von mindestens 35% Wasser in abgedichteten Spezialgefäßen zum Versand kommen und nur so gelagert werden.

301 Hitzespaltung von Zellulosedinitrat

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Zellulosedinitrat (Kollodiumwolle)

Durchführung: Etwas Kollodiumwolle wird in einem trockenem Reagenzglas sehr vorsichtig über einer kleinen Flamme erhitzt.
Ergebnis: Der Ester zerfällt unter Bildung nitroser Gase, kenntlich an ihrer braunen Farbe.
Bemerkung: Wird zu rasch und zu stark erhitzt, so tritt heftige Verpuffung ein. Deshalb dürfen nur kleine Mengen von Kollodiumwolle verwendet werden.

302 Verseifung von Zellulosenitraten

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner
Zellulosedinitrat (Kollodiumwolle), Natronlauge 10%ig, frisch hergestellte gesättigte Eisen(II)-sulfatlösung, Schwefelsäure konzentriert, Schwefelsäure 10%ig, Lackmuspapier (blau)

Durchführung: Etwas Kollodiumwolle wird in einem Reagenzglas mit 2 ml 10%iger Natronlauge unter dauerndem Schütteln einige Minuten erhitzt, so daß die Flüssigkeit leicht siedet. (Vorsicht! Siedeverzug.) Anschließend wird abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert (Prüfung mit Lackmuspapier). Man läßt die entstandene Zellulose etwas absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit in ein zweites Reagenzglas, versetzt sie mit Eisen(II)-sulfatlösung und unterschichtet mit konzentrierter Schwefelsäure.
Ergebnis: An der Berührungsfläche mit der konzentrierten Schwefelsäure entsteht ein violetter bis brauner Ring.
Erläuterung: Zellulosedinitrat ist ein Ester und wird durch siedende Natronlauge verseift:

$$[C_6H_7O_2(OH)\,(NO_3)_2]_n + 2\,n\,NaOH \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 2\,n\,NaNO_3$$

Zellulosedinitrat — Zellulose — Natriumnitrat

Natriumnitrat reagiert in schwefelsaurer Lösung, die Eisen(II)-sulfat enthält, folgendermaßen:

$$2\,NaNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,NaHSO_4 + 2\,HNO_3,$$
$$2\,HNO_3 + 6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,NO + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O.$$

Das Stickstoffmonoxid lagert sich an überschüssiges Eisen(II)-sulfat an, wobei sich braun gefärbtes Nitroso-Eisen(II)-sulfat $[Fe(NO)]SO_4$ bildet.

Nitrat kann nur in der Lösung sein, wenn der Ester verseift wurde; mit dem Nitratnachweis ist die Esterspaltung bewiesen.

2 Reagenzgläser, Glasstab, Spritzflasche mit Wasser, 2 Tropfpipetten
Aminobenzol (Anilin) 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phlorogluzin), Salzsäure konzentriert, Filtrierpapier, Zeitungspapier, Holzspäne

Durchführung a: Man gibt 5 Tropfen Aminobenzol in ein Reagenzglas, fügt 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure und etwa 2 ml Wasser hinzu und bringt mittels eines Glasstabes je einen Tropfen dieser Lösung auf Filtrierpapier, Zeitungspapier und auf einen Holzspan.
Ergebnis: Filtrierpapier bleibt unverändert, Zeitungspapier und Holz färben sich gelb.
Erläuterung:

$$C_6H_5{-}NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5{-}NH_3]Cl.$$

Aminobenzol (Anilin) — Salzsäure — Phenylammoniumchlorid (salzsaures Anilin)

Phenylammoniumchlorid ist wasserlöslich und färbt Lignin intensiv gelb. In Holz und holzschliffhaltigen Papieren (z. B. im Zeitungspapier) ist reichlich Lignin enthalten, weshalb sich diese Stoffe mit dem Reagens gelb färben. Filtrierpapier ist reine Zellulose; daher ist hier keine Ligninreaktion zu beobachten.
Durchführung b: Man versetzt eine kleine Spatelspitze 1,3,5-Trihydroxybenzol mit etwas konzentrierter Salzsäure und wenig Wasser und bringt je einen Tropfen auf Filtrierpapier, Zeitungspapier und einen Holzspan.
Ergebnis: Zeitungspapier und Holz werden intensiv kirschrot gefärbt, das Filtrierpapier bleibt weiß.
Erläuterung: 1,3,5-Trihydroxybenzol reagiert in salzsaurer Lösung mit Lignin unter Bildung einer roten Färbung.

Eiweiße

304 Hitzespaltung von Eiweiß

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Keratin (Federn, Haare, Horn) oder anderes festes Eiweiß, rotes Lackmuspapier

Durchführung: Man gibt etwas festes Eiweiß in ein trockenes Reagenzglas, erhitzt über kleiner Flamme und prüft die entweichenden Dämpfe mit feuchtem, rotem Lackmuspapier.
Ergebnis: Es bilden sich übelriechende Dämpfe, die alkalisch reagieren.
Erläuterung: Eiweiße zerfallen bei höheren Temperaturen. In den Zerfallsprodukten finden sich Ammoniak und andere basisch reagierende Verbindungen.

305 Herstellung einer Eiweißlösung

Enghals-Erlenmeyerkolben (200 ml), Stopfen
Eiklar (Weißei), Albumin (Handelsware), 0,9 %ige Natriumchloridlösung (physiologische Natriumchloridlösung), destilliertes Wasser

Durchführung a: Man trägt einen Spatellöffel Albumin in einen Erlenmeyerkolben in 150 ml destilliertes Wasser, schüttelt und läßt etwa 24 Stunden stehen. Dann wird nochmals geschüttelt.
Durchführung b: Man trägt ein Eiklar in einen Erlenmeyerkolben in 150 ml 0,9%ige Natriumchloridlösung ein, verschließt den Kolben und mischt durch Schütteln.
Ergebnis a und b: Es bilden sich leicht getrübte Eiweißlösungen.
Erläuterung a und b: Albumine lösen sich in Wasser. Eiklar enthält auch Globuline, die sich nur in verdünnten Salzlösungen lösen. Eiweißlösungen müssen immer frisch bereitet werden, da sie sich bereits in einigen Tagen zersetzen.

306 Nachweis von Schwefel in Eiweißen

3 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Tropfpipette, Brenner
Eiweißlösung, weiße Schafwolle, weiße Naturseide, Natronlauge 10 %ig, Bleiäthanat-(Bleiazetat-)lösung 5 %ig

Durchführung: Man erwärmt 5 ml Bleiäthanatlösung etwas und läßt so viel 10%ige Natronlauge unter ständigem Schütteln zutropfen, daß sich der anfänglich entstandene Niederschlag eben wieder löst. Diese Lösung von Natriumplumbat(II) verteilt man auf drei Reagenzgläser, gibt in das erste Glas 2 ml Eiweißlösung, in das zweite Glas weiße Schafwolle, in das dritte Glas weiße Naturseide und erwärmt.
Ergebnis: Die aus Eiklar hergestellte Eiweißlösung und die Schafwolle färben sich braun, Naturseide bleibt weiß.

Erläuterung: Die meisten Eiweißarten enthalten chemisch gebundenen Schwefel, zum Beispiel in Form der Aminosäuren Zystin und Zystein. Unter den Versuchsbedingungen reagiert der Schwefel mit der zugefügten Bleiverbindung unter Bildung von Blei(II)-sulfid, das dunkelbraun gefärbt ist. Einige Eiweiße enthalten jedoch keinen Schwefel, wie zum Beispiel Fibroin, aus dem der Naturseidenfaden besteht. In diesem Falle unterbleibt die Bildung von Blei(II)-sulfid, der Faden behält sein ursprüngliches Aussehen.

Nachweis von Stickstoff in Eiweißen 307

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spritzflasche mit Wasser, Brenner
Festes Eiweiß (Vogelfedern, Haare, Horn, Schafwolle usw.), Natriumhydroxid in Plätzchen, rotes Lackmuspapier

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas zwei Plätzchen Natriumhydroxid, darauf etwas festes Eiweiß und fügt zum Schluß noch 2 Plätzchen Natriumhydroxid hinzu. Dann wird das Reagenzglas vorsichtig über kleiner Flamme erhitzt, wobei man die entweichenden Dämpfe auf ihren Geruch und ihre Reaktion prüft; letzteres geschieht mit feuchtem, rotem Lackmuspapier.
Ergebnis: Lackmuspapier wird gebläut; außerdem stellt man den Geruch von Ammoniak fest.
Erläuterung: Eiweiße werden durch starke Alkalien in der Hitze unter Ammoniakbildung zersetzt. Ammoniak bläut feuchtes, rotes Lackmuspapier und ist außerdem am Geruch kenntlich. Es ist zu beachten, daß am Anfang des Zersetzungsprozesses manchmal brenzlige Gerüche auftreten, die den Geruch des Ammoniaks überdecken können.
Bemerkungen: An Stelle von festem Natriumhydroxid kann auch Natronkalk verwendet werden. Zum Nachweis von Ammoniak kann man auch folgendermaßen vorgehen: Man hält entweder eine geöffnete Flasche mit konzentrierter Salzsäure neben oder einen Glasstab, an dem ein Tropfen konzentrierter Salzsäure hängt, über die Reagenzglasöffnung.

Bestimmte Eiweiße sind temperaturempfindlich 308

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Eiweißlösung

Durchführung: Man gibt etwa 5 ml Eiweißlösung in ein Reagenzglas und erhitzt unter Schütteln vorsichtig über kleiner Flamme.
Ergebnis: Die Lösung wird trüb, dann flockt ein weißer Niederschlag aus.
Erläuterung: Albumine und Globuline des Eiklars und viele andere Eiweiße gerinnen (koagulieren) beim Erhitzen. Manche Eiweißarten, so zum Beispiel das in der Kuhmilch enthaltene Kalziumsalz des Kaseins, zeigen diese Eigenschaft nicht.

Eiweißgerinnung durch Äthanol (Äthylalkohol) 309

Reagenzglas
Eiweißlösung, Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit)

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas 3 ml Eiweißlösung und fügt 3 ml Äthanol hinzu.
Ergebnis: Eiweiß gerinnt durch hochprozentiges Äthanol.

310 Eiweißlösung und Säuren

3 Reagenzgläser
Eiweißlösung, Salpetersäure 10 %ig, Salzsäure 10 %ig, Schwefelsäure 10 %ig

Durchführung: Man gibt in 3 Reagenzgläser je 5 ml Eiweißlösung und fügt je eine geringe Menge
a) von 10%iger Salpetersäure,
b) von 10%iger Salzsäure,
c) von 10%iger Schwefelsäure
hinzu und mischt durch Schütteln.
Ergebnis: Eiweiß wird ausgefällt.
Bemerkung: Diese Fällung ist schon bei geringen Eiweißmengen deutlich erkennbar. Deshalb wird verdünnte Salpetersäure zum Nachweis von Eiweiß in pathologischem Harn verwendet.

311 Esbachsche Probe auf Eiweiß

Reagenzglas
Eiweißlösung, Esbachs Reagens

Durchführung: Man versetzt etwa 3 ml Eiweißlösung mit der gleichen Menge von Esbachs Reagens.
Ergebnis: Es fällt ein gelber Niederschlag aus.
Erläuterung: Gelöstes Eiweiß reagiert mit dem in Esbachs Reagens enthaltenen 2,4,6-Trinitrophenol unter Bildung von (wasserunlöslichem, gelb gefärbtem) pikrinsaurem Eiweiß. Diese Reaktion dient zum Eiweißnachweis im Harn.

312 Eiweiß und Gerbsäure

Reagenzglas
Eiweißlösung, Gerbsäure-(Tannin-)lösung 5 %ig

Durchführung: Es werden etwa 3 ml Eiweißlösung mit der gleichen Menge Tanninlösung versetzt.
Ergebnis: Es fällt ein schwachgelb bis bräunlich gefärbter Niederschlag aus.
Erläuterung: Es bildet sich eine wasserunlösliche Eiweiß-Gerbsäure-Verbindung. Das Gerben tierischer Häute in der Lohgerberei beruht auf der gleichen Reaktion.

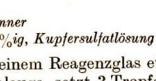
313 Eiweiß und Metallsalze

3 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell
Eiweißlösung, Kupfersulfatlösung 10 %ig, Chrom(III)-sulfatlösung 10 %ig, Aluminiumsulfatlösung 10 %ig

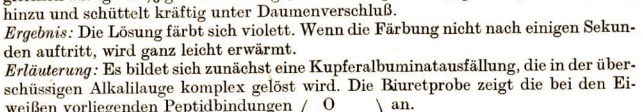
Durchführung: Man gibt in 3 Reagenzgläser je etwa 5 ml Eiweißlösung und fügt
a) 10%ige Kupfersulfatlösung,
b) 10%ige Chrom(III)-sulfatlösung,
c) 10%ige Aluminiumsulfatlösung
hinzu, schüttelt und stellt die Gläser ab.
Ergebnis: Die Lösungen werden stark getrübt. Manchmal verzögert sich die Bildung der wasserunlöslichen Verbindungen; dann läßt man die Gläser stehen und kontrolliert von Zeit zu Zeit das Aussehen der Flüssigkeiten.
Erläuterung: Es bilden sich wasserunlösliche Metalleiweißverbindungen. Da diese Verbindungen zum Teil auch sehr widerstandsfähig gegen Fäulnisbakterien usw. sind, wandelt man die (nativen) Eiweiße tierischer Häute in Chromverbindungen (Chromgerberei) oder in Aluminiumverbindungen (Weißgerberei) um. Die Giftwirkung vieler Schwermetallsalze auf lebende Organismen hat ihre Ursache in diesen Fällungsreaktionen. Die Gegengiftwirkung der Milch bei Schwermetallsalzvergiftungen beruht auf der Bindung dieser Giftstoffe durch das Milcheiweiß.

Biuretreaktion 314

Reagenzglas, Tropfpipette, Brenner
Eiweißlösung, Natronlauge 10%ig, Kupfersulfatlösung 10%ig

Durchführung: Man versetzt in einem Reagenzglas etwa 3 ml Eiweißlösung mit der gleichen Menge 10%iger Natronlauge, setzt 3 Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung hinzu und schüttelt kräftig unter Daumenverschluß.
Ergebnis: Die Lösung färbt sich violett. Wenn die Färbung nicht nach einigen Sekunden auftritt, wird ganz leicht erwärmt.
Erläuterung: Es bildet sich zunächst eine Kupferalbuminatausfällung, die in der überschüssigen Alkalilauge komplex gelöst wird. Die Biuretprobe zeigt die bei den Eiweißen vorliegenden Peptidbindungen  an.

Die Peptidbindungen entstehen bei der säureamidartigen Verknüpfung von Aminosäuren, wobei ein Wasserstoffatom der Aminogruppe eines Aminosäuremoleküls mit dem Hydroxyl der Karboxylgruppe des nächsten Aminosäuremoleküls zu einem Molekül Wasser zusammentritt. Die entstehenden Verbindungen werden nach der Anzahl der verknüpften Aminosäuren als Di-, Tri-, allgemeine Polypeptide bezeichnet. (Eiweiße sind aus Aminosäuren aufgebaut.)



$(R_1, R_2, R_3 =$ Kohlenwasserstoffreste).

Das Biuret, das der Reaktion den Namen gegeben hat, enthält auch die Gruppierung

und entsteht durch trockenes Erhitzen von Harnstoff (vgl. Versuch 338).

315 Xanthoprotein-Reaktion

4 Reagenzgläser, Brenner, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglashalter
Eiweißlösung, geronnenes Eiweiß, Hornspäne, weiße Vogelfedern, Salpetersäure konzentriert, Ammoniaklösung 10 %ig

Durchführung:

a) Man versetzt in einem Reagenzglas 3 ml Eiweißlösung mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure und erhitzt zum leichten Sieden,

b) man übergießt geronnenes Eiweiß, Hornspäne und eine weiße Vogelfeder mit konzentrierter Salpetersäure und erwärmt etwas.

Ergebnis:

a) Aus der Eiweißlösung scheiden sich beim Erhitzen gelbe Flocken ab.

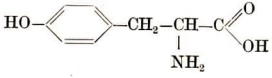
b) Auch das geronnene Eiweiß, das Horn und die Vogelfeder werden bei Raumtemperatur langsam, beim Erhitzen schneller gelb gefärbt.

Weiterführung: Nun gießt man die Salpetersäure vorsichtig ab, füllt die Reagenzgläser mit Wasser, schüttelt und gießt das Wasser wieder ab. Dann gibt man zu den Eiweißproben je 5 ml 10%ige Ammoniaklösung.

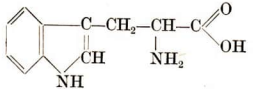
Ergebnis: Der Farbton der Proben schlägt von gelb nach orange um.

Erläuterung: Die Xanthoprotein-Reaktion (von griechisch xanthos = gelb) beruht auf der Bildung gelber Nitroderivate von aromatischen und heterozyklischen Bausteinen der Eiweiße. Sie zeigt die Anwesenheit von:

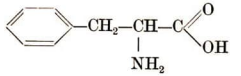
Tyrosin



Tryptophan



und Phenylalanin



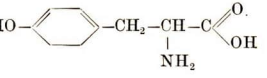
an, die zu den Bausteinen der meisten Eiweiße gehören. Bei Zugabe von Ammoniaklösung bilden sie kräftig gefärbte Ammoniumsalze.

Bemerkung: Auf diesem Vorgang beruht auch die Gelbfärbung der Haut bei unvorsichtigem Experimentieren mit konzentrierter Salpetersäure. Die Gelbfärbung bleibt so lange bestehen, bis die zerstörten Hautpartien abgestoßen und durch neue ersetzt worden sind.

Eiweiß und MILLONS Reagens 316

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Eiweißlösung, Millons Reagens

Durchführung: Man versetzt in einem Reagenzglas etwa 4 ml Eiweißlösung mit 2 ml MILLONS Reagens und erwärmt.
Ergebnis: Bei Zugabe von MILLONS Reagens wird Eiweiß als weißer Niederschlag gefällt, der sich beim Erhitzen rot bis braunrot färbt.
Erläuterung: Die MILLONSche Reaktion ist auf das Vorhandensein des Hydroxyphenylrestes der Aminosäure Tyrosin.



zurückzuführen; sie ist also eine Reaktion auf Tyrosin und fällt daher bei Eiweißen, die kein Tyrosin enthalten (z. B. Leim), negativ aus.

Reaktion nach ADAMKIEWICZ 317

Reagenzglas, Tropfpipette
Eiweißlösung, Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig), Schwefelsäure konzentriert, Kupfersulfatlösung 10 %ig

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas 2 ml Eiweißlösung, fügt dann 2 ml konzentrierte Äthansäure und 3 Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung hinzu und mischt durch Schütteln. Anschließend wird diese Mischung vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet.
Ergebnis: Es bilden sich zwei deutlich getrennte Flüssigkeitsschichten, an deren Berührungsfläche ein violetter Ring entsteht. Gewisse Verunreinigungen können eine Verschiebung des Farbtones nach braunviolett verursachen. Es dauert manchmal einige Minuten, bis der farbige Ring entsteht.
Erläuterung: Die Reaktion fällt nur bei Eiweißen, welche die Tryptophan-Komponente enthalten, positiv aus. Sie beruht auf der Anwesenheit geringer Mengen von 2-Oxoäthansäure („Glyoxylsäure") OHC—COOH. Wenn der Äthansäure diese Beimengung fehlt (kann bei sehr reiner Säure der Fall sein), dann verwendet man ein Gemisch von 1 ml konzentrierter Äthansäure und 1 ml Äthansäureanhydrid. (Letzteres enthält immer etwas 2-Oxoäthansäure.)

318 Alkaliempfindlichkeit der Eiweiße

3 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell
Eiweißlösung, Schafwolle, Haare, Natronlauge 10%ig

Durchführung: Man erhitzt Eiweißlösung in einem Reagenzglas zum Sieden, läßt das koagulierte Eiweiß absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, versetzt mit 5 ml 10%iger Natronlauge und erhitzt dann unter dauerndem Schütteln zum Sieden. In die anderen zwei Reagenzgläser gibt man kleine Proben von Schafwolle beziehungsweise von Menschenhaaren, versetzt mit je 5 ml 10%iger Natronlauge und erhitzt ebenfalls unter dauerndem Schütteln. (Vorsicht! Siedeverzug!)

Ergebnis: Alle drei Eiweißproben lösen sich rasch in heißen Alkalien.
Erläuterung: Alle Eiweiße sind alkaliempfindlich. Sie werden schon bei Raumtemperatur von Alkalien angegriffen. Bei höheren Temperaturen tritt rasch Lösung unter Zersetzung ein. Die menschliche und tierische Haut, ferner Leder (Schuhe) und bestimmte Textilien sind aus diesem Grunde alkaliempfindlich. Da Schafwolle aus Eiweiß (Keratinen) besteht, darf sie nicht mit alkalisch reagierenden Waschmitteln gereinigt werden.

319 Nachweis von Eiweiß in Hülsenfrüchten

Reagenzglas, Reibschale mit Pistill, Tropfpipette, Trichter mit Rundfilter, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell, Spatellöffel, Glasstab
Hülsenfrüchte, Magnesiumkarbonat, Natriumchloridlösung 5%ig, Natronlauge 10%ig, Kupfersulfatlösung 5%ig

Durchführung: Hülsenfrüchte werden in einer Reibschale zerkleinert und dann mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, der mit Magnesiumkarbonat versetzt wird. Nun fügt man 5%ige Natriumchloridlösung hinzu, rührt gut um, läßt etwa 30 min stehen und filtriert. Das Filtrat wird mittels der Biuret-Reaktion auf Eiweiß geprüft.
Ergebnis: Die Probe fällt positiv aus (Violettfärbung).
Erläuterung: Die Zugabe von Magnesiumkarbonat geschieht, um in den Hülsenfrüchten vorhandene sauer reagierende Stoffe zu neutralisieren. Da Hülsenfrüchte Globuline enthalten — diese Eiweiße sind nur in verdünnten Salzlösungen löslich —, muß etwas Natriumchlorid zugesetzt werden. Unter diesen Bedingungen findet sich das Eiweiß im Filtrat.

320 Nachweis von Eiweiß in Kartoffeln

Reagenzglas, Becherglas, Trichter mit Rundfilter, Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell, Messer
Rohe Kartoffel, Natronlauge 10%ig, Kupfersulfatlösung 10%ig

Durchführung: Ein Stück rohe Kartoffel wird in ein kleines Becherglas geschabt, der Brei mit der vierfachen Menge destilliertem Wasser verrührt und 15 min stehengelassen. Dann wird filtriert und das Filtrat mittels der Biuret-Reaktion auf Eiweiß geprüft.
Ergebnis: Die Flüssigkeit färbt sich violett (Biuret-Reaktion).
Erläuterung: Der Eiweißnachweis in der beschriebenen Art ist deshalb möglich, weil das Kartoffeleiweiß zu den Albuminen gehört und darum wasserlöslich ist.

Reagenzglas, Tropfpipette, Brenner
Milch, Natronlauge 10%ig, Kupfersulfatlösung 10%ig

Durchführung: Man gibt in einem Reagenzglas zu 2 ml Milch die gleiche Menge 10%ige Natronlauge, fügt drei Tropfen 10%ige Kupfersulfatlösung hinzu und schüttelt.
Ergebnis: Die Flüssigkeit färbt sich violett (Biuret-Reaktion). Unter Umständen muß leicht erwärmt werden.

Nachweis von Eiweiß im Harn 322

a) Reagenzglas
Harn, Natriumhydrogenkarbonat
b) Reagenzglas
Harn, Salpetersäure 10%ig

Durchführung a (vereinfachter Eiweißnachweis im Harn): Man versetzt eine frische Harnprobe im Reagenzglas mit Natriumhydrogenkarbonat.
Ergebnis: Eine feine Opaleszenz, eine weißliche Trübung oder weiße Fällung zeigen sehr geringe beziehungsweise größere Mengen von Eiweiß als pathologischen Bestandteil des Harns an.
Erläuterung: Die Eiweißfällung erfolgt hier durch Aussalzen.
Durchführung b (vereinfachter Eiweißnachweis im Harn durch die Kochprobe): Einige Milliliter Harn werden im Reagenzglas bis zum Sieden erhitzt.
Ergebnis: Es bildet sich ein Niederschlag aus den im Harn gelösten Salzen und eventuell auch aus Eiweiß.
Weiterführung: Man versetzt die abgekühlte Probe mit mehreren Tropfen verdünnter Salpetersäure und schüttelt kräftig um. Nach dem Ansäuern darf die Probe nicht mehr erhitzt werden!
Ergebnis: Die zugesetzte Salpetersäure führt zur Auflösung der Salze, während die Eiweiße durch die Säure stärker koaguliert werden als vorher.
Erläuterung: Die Fällung der Eiweiße erfolgt hier durch Erhitzen und ist irreversibel. Die nachträglich zugesetzte Salpetersäure wirkt gleichfalls koagulierend und vervollständigt die Fällung.

Unterscheidung von Eiweiß- und Zellulosefasern 323

Brenner
Schafwolle, Baumwolle oder andere Zellulosefasern

Durchführung: Man dreht Schafwollefäden zu einem dünnen Strang zusammen, den man in waagerechter Lage an den äußeren Rand der Flamme hält. Während das Material brennt, prüft man den Geruch der auftretenden Gase. Zum Schluß zerreibt man den Verbrennungsrückstand zwischen den Fingerspitzen. Anschließend führt man das gleiche mit Baumwollfäden oder anderen Zellulosefasern durch.
Ergebnis: Schafwolle verbrennt langsam und hinterläßt einen blasigkohligen Rückstand. Während der Verbrennung ist der charakteristische Geruch nach verbrannten Haaren festzustellen. Zellulosefasern wie Baumwolle sind leicht entzündlich, verbrennen ziemlich rasch und hinterlassen wenig und kohlenfreie Asche. Beim Zerreiben fühlt sich die Asche glatt an (deutlicher Unterschied zur Wollasche). Während des Brennens tritt Geruch nach verbranntem Papier auf.

324 Eiweißverdauung

3 Reagenzgläser, Brenner, Wasserbad
Hühnereiweiß, Salzsäure 10 %ig, Pepsin

Durchführung: In 3 Reagenzgläsern wird zerkleinertes, gekochtes Hühnereiweiß mit
a) verdünnter Salzsäure,
b) wäßriger Pepsinlösung,
c) wäßriger Pepsinlösung, der einige Tropfen verdünnte Salzsäure zugesetzt sind, versetzt und im Wasserbad gelinde erwärmt.

Ergebnis: Die Proben a und b bleiben unverändert. In Probe c wird das Eiweiß allmählich aufgelöst.

Erläuterung: Pepsin ist das eiweißabbauende Ferment des Magensaftes. Die Fundusdrüsen der Magenschleimhaut erzeugen das Pepsinogen, das durch die Salzsäure des Magensaftes aktiviert, das heißt in Pepsin übergeführt wird. Unter seinem Einfluß werden Eiweiße zu kleineren Bausteinen, den Polypeptiden, abgebaut. Die optimale Wirkung des Pepsins liegt bei $p\mathrm{H} = 2$ (Magensaft: $p\mathrm{H} = 1{,}8$). In alkalischer Lösung wird Pepsin zerstört, in neutraler ist es unwirksam. Daher wurde das Hühnereiweiß nur in der salzsauren Pepsinlösung in die löslichen Polypeptide aufgespalten. Die völlige Aufspaltung zu Aminosäuren erfolgt im Dünndarm unter Einwirkung verschiedener Fermente der Darmschleimhaut (Erepsin) und des Pankreas (Trypsin).

325 Knochen und Leim

Reagenzglas, Glasschale, Abdampfschale, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Messer
Dünne Röhrenknochen, Salzsäure 10 %ig, Natriumkarbonatlösung 10 %ig, Ammoniummolybdatlösung

Vorarbeiten: Der Versuch muß 2 Tage vor der Durchführung angesetzt werden. Man legt einige gut gereinigte dünne Röhrenknochen in eine Glasschale, übergießt sie mit verdünnter Salzsäure und läßt die Säure etwa 2 Tage lang einwirken. Durch die Salzsäure werden die anorganischen Salze herausgelöst. Eine elastische, knorplige Masse bleibt übrig.

Durchführung: Man versetzt die entstandene salzsaure Lösung der Knochensalze mit Ammoniummolybdatlösung.

Ergebnis: Es bildet sich ein kristalliner, gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 3\,H_2O$.
Damit ist Phosphorsäure als Bestandteil der Knochen nachgewiesen.

Weiterführung: Die zurückgebliebene knorplige Masse wird in fließendem Wasser abgespült, in stark verdünnte Natriumkarbonatlösung getaucht und abermals gründlich in fließendem Wasser abgespült. Dann zerkleinert man die Masse, bringt sie in eine Abdampfschale aus Porzellan, in der sich eine geringe Menge siedendes Wasser befindet, und erhitzt weiter.

Ergebnis: Die knorpligen Substanzen quellen und lösen sich dann. Beim Eindunsten und nachträglichen Abkühlen der Lösung bildet sich eine steife Gallerte.

Erläuterung: Knochen bestehen aus einer elastischen organischen Masse und eingelagerten Mineralsalzen. Durch die organische Masse erhalten sie die Elastizität,

durch die Salze die Festigkeit. Löst man die Salze aus den Knochen, so bleibt der elastische Bestandteil zurück. Er besteht aus bestimmten Eiweißen, den Kollagenen, die sich auch im Bindegewebe und in den Sehnen finden. Die Kollagenen quellen im Wasser. Beim Knochen werden sie teilweise abgebaut und in wasserlösliches Glutin übergeführt. Dieses bildet den sogenannten Knochenleim, den man beim Abdampfen des Lösungswassers erhält. Gelatine ist reiner Knochenleim.

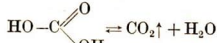
Verhalten der Gelatine 326

4 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Reagenzglashalter, Brenner
Gelatine, Salpetersäure 10%ig, Tanninlösung 5%ig

Durchführung: Man gibt einen kleinen Spatellöffel Gelatine in ein Reagenzglas, füllt das Glas zur Hälfte mit Wasser und läßt etwa 15 min stehen. Dann erwärmt man vorsichtig, bis sich die Gelatine gelöst hat, und gibt je 4 ml der Lösung in drei Reagenzgläser. Zum ersten Glas fügt man ungefähr 2 ml 10%ige Salpetersäure, zum zweiten 2 ml Wasser und 1 ml 5%ige Tanninlösung hinzu, das dritte läßt man ohne Zusatz abkühlen.
Ergebnis: Gelatine (reiner Knochenleim) quillt mit kaltem Wasser und löst sich in heißem auf. Beim Abkühlen bildet sich eine Gallerte. Gibt man zur heißen Gelatinelösung Säure, so gelatiniert die Flüssigkeit nicht beim Abkühlen. Durch Tanninlösung tritt Fällung auf.

Kohlensäurederivate

Die Kohlensäure kann als einfache Hydroxykarbonsäure aufgefaßt werden, bei der die Hydroxylgruppe direkt an die Karboxylgruppe gebunden ist. Die freie Säure ist wenig beständig. Sie zerfällt zum überwiegenden Teil entsprechend der Gleichung:



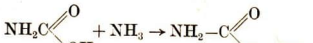
Beständig sind jedoch die Derivate der Kohlensäure.

327 Darstellung von Ammoniumkarbamat

Kohlendioxidentwickler, Ammoniakentwickler, Trockenvorrichtungen für Kohlendioxid und Ammoniak, Standzylinder mit Deckscheiben

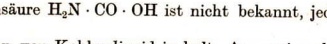
Durchführung: Ein Standzylinder wird mit trockenem Kohlendioxid gefüllt, ein zweiter gleicher Größe mit trockenem Ammoniak. Beide Zylinder verschließt man mit Deckscheiben und stellt sie mit den Öffnungen aufeinander. Dann werden die Scheiben zwischen den Zylindern entfernt und die Gase durch mehrmaliges Umkehren gut gemischt.
Ergebnis: Es entsteht ein weißes Pulver, das sich an der Glaswandung absetzt.
Erläuterung:

Karbaminsäure



Ammoniumkarbamat

Die freie Karbaminsäure $H_2N \cdot CO \cdot OH$ ist nicht bekannt, jedoch kennt man ihre Salze und Ester.
Auch beim Einleiten von Kohlendioxid in kalte Ammoniumchloridlösung entsteht Ammoniumkarbamat:

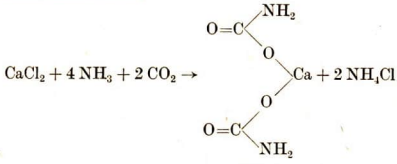


Bemerkung: Das im Handel erhältliche Hirschhornsalz, das als Treibmittel beim Backen verwendet wird, besteht im wesentlichen aus Ammoniumhydrogenkarbonat und Ammoniumkarbamat.

Darstellung von Kalziumkarbamat 328

Kohlendioxidentwickler, Erlenmeyerkolben, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Kalziumchloridlösung 10%ig, Ammoniaklösung 10%ig

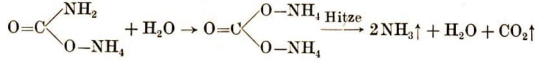
Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben versetzt man eine 10%ige Kalziumchloridlösung mit dem reichlichen halben Volumen 10%iger Ammoniaklösung und leitet in das kalte Gemisch Kohlendioxid ein.
Ergebnis: Es entsteht Kalziumkarbamat, das in der Kälte gelöst bleibt.
Weiterführung: Man erwärmt den Erlenmeyerkolben mit der Kalziumkarbamatlösung über einem Asbestdrahtnetz.
Ergebnis: Es fällt Kalziumkarbonat aus.
Erläuterung: Beim Einleiten von Kohlendioxid in ammoniakalische Kalziumchloridlösung entsteht Kalziumkarbamat:



Kalziumkarbamat

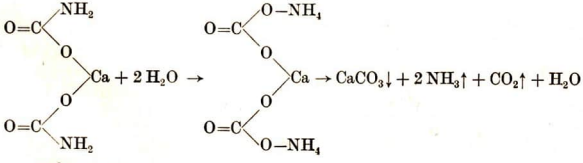
Die Salze der Karbaminsäure unterliegen, besonders beim Erwärmen, leicht der Hydrolyse. Diese kann durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

a) Für Ammoniumkarbamat:



Ammoniumkarbamat Ammoniumkarbonat

b) für Kalziumkarbamat:



Kalziumkarbamat

Diese Reaktion spielt in der qualitativen Analyse eine große Rolle. Soll Kalzium als Karbonat gefällt werden, so verwendet man als Fällungsmittel Ammoniumkarbonatlösung; dabei muß stets erhitzt werden, da die Ammoniumkarbonatlösung Ammoniumkarbamat enthält. Bei der Reaktion mit Kalziumionen entsteht dann hauptsächlich lösliches Kalziumkarbamat, das erst beim Erhitzen durch Hydrolyse in unlösliches Kalziumkarbonat umgewandelt wird.

329 Harnstoffsynthese nach WÖHLER

2 Bechergläser, Abdampfschale aus Porzellan, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Wasserbad, Glasstab, Trichter mit Rundfilter, Waage, Meßzylinder
Kaliumzyanat, Ammoniumsulfat, Äthanol (Äthylalkohol) wasserfrei

Durchführung: In Bechergläsern werden gelöst

a) 15 g Kaliumzyanat in 50 ml heißem Wasser und
b) 15 g Ammoniumsulfat in 30 ml Wasser.

Man gießt beide Lösungen in eine Abdampfschale und engt sie durch Erhitzen auf einem Asbestdrahtnetz stark ein. Zur Beschleunigung der Verdampfung muß die sich bildende Kruste immer wieder zerstoßen werden. Schließlich trocknet man das feuchte Gemisch auf dem Wasserbad. Den Rückstand zieht man mit heißem absolutem Äthanol aus, filtriert und dampft das Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbad ein.
Bemerkung: Zum Extrahieren kann nur wasserfreies Äthanol verwendet werden, da Kaliumsulfat in wasserhaltigem Äthanol in beträchtlichem Umfang löslich ist.
Ergebnis: Man erhält in tetragonalen Prismen kristallisierten Harnstoff. Die Ausbeute ist gering.
Erläuterung:

$$2\,KOCN + (NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows K_2SO_4 + 2\,NH_4OCN.$$

Auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse ist die rechte Seite in der Gleichung begünstigt. Das Ammoniumzyanat steht aber mit seinem Isomeren, dem Harnstoff, in einem Gleichgewicht, das bei der Temperatur des Eindampfens (100 °C) nach der Seite des Harnstoffes verschoben ist. Daher geht Ammoniumzyanat beim Eindampfen unter Aufrichtung einer C≡N-Bindung teilweise in Harnstoff über:

$$NH_4OCN \xrightleftharpoons{100\,^\circ C} O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Der Harnstoff kann dann mit Äthanol aus dem Gemisch herausgelöst werden.
Die Harnstoffsynthese spielt in der Geschichte der organischen Chemie eine bedeutende Rolle. Sie wurde 1828 von WÖHLER unter Verwendung von Ammoniumzyanat durchgeführt und war eine der ersten Synthesen eines organischen Stoffes aus anorganischen Verbindungen. 1824 hatte WÖHLER bereits aus Dizyan Äthandisäure dargestellt, die aber damals nicht als organische Verbindung angesehen wurde.
Bemerkung: Den gebildeten Harnstoff kann man durch Umwandlung in Biuret und anschließende Biuret-Reaktion nachweisen.

2 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglashalter, Brenner
Harnstoff, Äthanol (Äthylalkohol) wasserfrei

Durchführung: In Reagenzglasversuchen prüft man die Löslichkeit des Harnstoffs in
a) kaltem Wasser,
b) kaltem und heißem Äthanol.
Ergebnis: Harnstoff löst sich leicht in Wasser. In kaltem Äthanol ist er etwas schwerer, in heißem hingegen leicht löslich. Auf Grund seiner Äthanollöslichkeit läßt er sich bei der Darstellung nach WÖHLER von dem gleichzeitig entstehenden Kaliumsulfat abtrennen.
Bemerkung: Harnstoff löst sich in

100 Teilen Wasser: 77,9 g (5 °C), 109,4 g (21 °C),
100 Teilen Äthanol: 5,3 g (20 °C), 7,2 g (40 °C).

Reaktion der Harnstofflösung 331

Reagenzglas, Thermometer
Harnstoff, Lackmuspapier

Durchführung a: Harnstoff wird in Wasser gelöst, dessen Temperatur vorher gemessen wurde. Anschließend stellt man die Temperatur der entstandenen Lösung fest.
Ergebnis: Die Auflösung des Harnstoffs erfolgt unter starker Abkühlung des Lösungsmittels.
Durchführung b: Die Harnstofflösung wird mit Lackmuspapier geprüft.
Ergebnis: Harnstofflösung reagiert neutral.

Harnstoff und Natronlauge 332

Reagenzglas, Brenner, Spatellöffel
Harnstoff, Natronlauge 50 %ig, Salzsäure 10 %ig, rotes Lackmuspapier

Durchführung: In einem Reagenzglas versetzt man eine Spatelspitze Harnstoff mit etwa 2 ml 50 %iger Natronlauge, erhitzt das Gemisch (Vorsicht!) und prüft die entweichenden Dämpfe mit angefeuchtetem rotem Lackmuspapier und durch Geruch. !
Ergebnis: Lackmuspapier wird blau gefärbt, gleichzeitig ist Ammoniakgeruch wahrzunehmen.
Erläuterung: Beim Erhitzen mit Basen wird Harnstoff als Säureamid in Kohlensäure (bzw. Karbonate) und Ammoniak zersetzt:

$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2\,NH_3\uparrow.$$

Harnstoff

Weiterführung: Zum Nachweis des gebildeten Karbonats säuert man die alkalische Lösung, nachdem sie abgekühlt wurde, mit Salzsäure an. (Vorsicht!) !
Ergebnis: Unter Kohlendioxidentwicklung schäumt die Lösung auf.

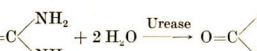
333 Hydrolyse des Harnstoffs durch Urease

Erlenmeyerkolben, Stopfen, Brenner, Thermometer, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Harnstofflösung 5 %ig, Sojabohnen pulverisiert (Sojamehl), Salzsäure 10 %ig, rotes Lackmuspapier

Durchführung (Dauer etwa 1 Stunde): In einem Erlenmeyerkolben wird eine 5%ige Harnstofflösung auf 30 °C erwärmt und die Reaktion mit Lackmuspapier festgestellt. Dann gibt man Sojabohnenmehl (pulverisierte Sojabohnen) hinzu, verschließt den Kolben mit einem Stopfen und läßt das Gemisch 50 min stehen. Das Gefäß wird dann wieder geöffnet, ein angefeuchteter Streifen rotes Lackmuspapier darübergehalten und der Geruch des Reaktionsgemisches festgestellt. Schließlich werden einige Tropfen Salzsäure zur Prüfung auf Karbonat hinzugegeben.

Ergebnis: Anfangs reagiert die Lösung neutral (siehe Versuch 331), nach der Reaktion hingegen alkalisch (das in den Kolbenhals gehaltene Lackmuspapier wird blau gefärbt), gleichzeitig ist Ammoniakgeruch wahrzunehmen. Bei Salzsäurezusatz schäumt die Lösung auf, und Kohlendioxid entweicht.

Erläuterung: In den Sojabohnen ist das Ferment Urease enthalten, das die Hydrolyse des Harnstoffs zu Kohlensäure und Ammoniak veranlaßt. Die Hydrolyse findet unter diesen Bedingungen bereits bei Raumtemperatur statt. In der Lösung entsteht Ammoniumkarbonat, das durch Salzsäure in Ammoniumchlorid und Kohlensäure aufgespalten wird, die sofort unter Kohlendioxidentwicklung zerfällt:



$$(NH_4)_2CO_3 + 2\,HCl \rightarrow 2\,NH_4Cl + H_2O + CO_2\uparrow.$$

334 Hydrolyse des Harnstoffs durch Mikroorganismen

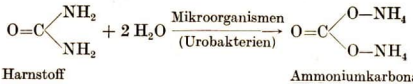
Erlenmeyerkolben, Wattebausch, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Thermometer, Meßzylinder, Waage
Harnstoff, Natriumkarbonatlösung 10 %ig, frische Erde, rotes Lackmuspapier

Durchführung (Dauer mindestens 2 Tage): In einem Erlenmeyerkolben löst man 1 g Harnstoff in etwa 25 ml Wasser, erwärmt auf 30 °C, gibt eine kleine Menge Natriumkarbonatlösung hinzu und bringt zuletzt etwa 3 g frische Erde in den Kolben. Dann feuchtet man einen Streifen rotes Lackmuspapier mit Wasser an, hängt ihn in den Kolbenhals und verschließt diesen mit einem Wattebausch, wobei das Lackmuspapier eingeklemmt wird. Den Kolben läßt man 2 Tage bei Raumtemperatur stehen, öffnet ihn dann und prüft die Farbe des Lackmuspapiers und den Geruch der entweichenden Gase.

Ergebnis: Das Lackmuspapier hat sich blau gefärbt. Meist ist Ammoniakgeruch wahrnehmbar.

Erläuterung: Harnstoff, der (mit dem Urin) in die Erde gelangt, wird durch Mikroorganismen in Ammoniumkarbonat umgesetzt. Diese sogenannte „Harnstoffgärung"

erfolgt auf Grund der in den Mikroorganismen enthaltenen Urease unter Energieabgabe:



Harnstoff — Ammoniumkarbonat

Bildung schwerlöslicher Harnstoffsalze 335

2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell
Harnstofflösung gesättigt, Salpetersäure konzentriert, Äthandisäurelösung (Oxalsäure) gesättigt

Durchführung: Man versetzt in 2 Reagenzgläsern je 2 ml gesättigte Harnstofflösung mit der gleichen Menge
a) konzentrierter Salpetersäure,
b) gesättigter Äthandisäurelösung.
Ergebnis: In beiden Fällen bilden sich weiße Niederschläge.
Erläuterung: Harnstoff bildet ein in den betreffenden Säuren schwerlösliches Nitrat $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ und ein ebensolches Äthandiat $[2\,CO(NH_2)_2] \cdot C_2H_2O_4$. Diese beiden Verbindungen haben analytische Bedeutung. Harnstoff ist eine äußerst schwache Base. Seine Salze sind daher weitgehend hydrolytisch gespalten.

Zersetzung von Harnstoff durch salpetrige Säure 336

Becherglas
Harnstofflösung gesättigt, Natriumnitritlösung 10%ig, Salzsäure 10%ig

Durchführung: Man versetzt etwas konzentrierte Harnstofflösung mit 10%iger Natriumnitritlösung und gibt langsam 10%ige Salzsäure hinzu.
Ergebnis: Es findet eine lebhafte Gasentwicklung statt.
Erläuterung:

$$2\,NaNO_2 + 2\,HCl \rightarrow 2\,NaCl + 2\,HNO_2$$
$$CO(NH_2)_2 + 2\,HNO_2 \rightarrow 2\,N_2\uparrow + CO_2\uparrow + 3\,H_2O.$$

Das entweichende Gas besteht aus Stickstoff und Kohlendioxid; das letztere kann mit Barytwasser nachgewiesen werden.

Harnstoffnachweis im Harn 337

Erlenmeyerkolben, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Frischer Harn, gesättigte Bariumhydroxidlösung (Barytwasser), rotes Lackmuspapier

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben versetzt man klaren Harn (frischen Harn!) mit Barytwasser und erwärmt das Gemisch auf dem Asbestdrahtnetz. Dabei hält man einen angefeuchteten Streifen rotes Lackmuspapier in die Kolbenöffnung.
Ergebnis: Das rote Lackmuspapier wird blau gefärbt. Gleichzeitig bildet sich im Harn ein weißer Niederschlag.

Erläuterung: Im Harn ist Harnstoff gelöst. Beim Erhitzen mit Barytwasser wird er hydrolysiert. Entsprechend Versuch 332 entstehen dann Ammoniak und das entsprechende Karbonat (hier Bariumkarbonat), das als weißer Niederschlag ausfällt:

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + Ba(OH)_2 \rightarrow 2\,NH_3\uparrow + BaCO_3\downarrow.$$

338 Bildung von Biuret aus Harnstoff

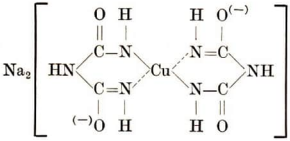
Reagenzglas, Reagenzglashalter, Tropfpipette, Brenner
Harnstoff, Natronlauge 10 %ig, Kupfersulfatlösung 10 %ig, rotes Lackmuspapier

Durchführung: In einem Reagenzglas wird etwas Harnstoff zunächst vorsichtig geschmolzen und die entstandene Schmelze so lange weiter erhitzt, bis Ammoniak entweicht. Zur Feststellung dieses Umstandes prüft man das entstehende Gas durch Geruch und mit rotem, angefeuchtetem Lackmuspapier. Dann führt man die Biuret-Reaktion durch, indem man die Masse (nachdem sie etwas abgekühlt ist) mit 3 ml Wasser aufnimmt, dann 3 ml 10 %ige Natronlauge sowie einige Tropfen Kupfersulfatlösung zusetzt und das Gemisch kräftig schüttelt.
Ergebnis: Das beim Erhitzen von Harnstoff entweichende Gas färbt Lackmuspapier blau. Die Lösung der Schmelze nimmt nach Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat eine violette Färbung an.
Erläuterung: Erhitzt man Harnstoff über die Schmelztemperatur (132 °C), so wird Ammoniak frei, und es entsteht Biuret:

$$\begin{matrix} O{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH\cdot H\end{matrix}\\ O{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\end{matrix} \xrightarrow[(150-160\,^\circ C)]{\text{erhitzen}} \begin{matrix} O{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH\end{matrix}\\ O{=}C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\end{matrix} + NH_3\uparrow$$

Biuret

Biuret bildet in alkalischer Lösung mit Kupfersalzen eine violett gefärbte komplexe Verbindung etwa der Zusammensetzung:



339 Bildung von Zyanamid aus Thioharnstoff

Reagenzglas, Trichter, Filtrierpapier, Abdampfschale, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Thioharnstoff, Quecksilber(II)-oxid

Durchführung: Eine kalt bereitete, nicht ganz gesättigte, wäßrige Lösung von Thioharnstoff wird im Reagenzglas portionsweise mit einer Aufschlämmung von Quecksilber(II)-oxid versetzt.
Ergebnis: Es fällt (schwarzes) Quecksilber(II)-sulfid aus.
Erläuterung:

$$S{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HgO \rightarrow HgS + H_2O + NH_2 - C{\equiv}N.$$

Thioharnstoff Zyanamid

Das entstandene Zyanamid bleibt in der Lösung.
Weiterführung: Die Zyanamidlösung wird vom Quecksilbersulfid abfiltriert. Einen Teil des Filtrats dampft man ein, der Rest wird für Versuch 342 aufgehoben.
Ergebnis: Man erhält Zyanamid als farblose, kristalline Masse, die stark hygroskopisch ist.
Bemerkung: 100 ml kaltes Wasser lösen 9 g Thioharnstoff.

Darstellung von Zyanamid aus Kalkstickstoff und Nachweis als Silberzyanamid 340

Kohlendioxidentwickler, 2 Bechergläser, Trichter, Filtrierpapier, Brenner, Filtrierstativ, Glasstab
Kalkstickstoff, Bariumhydroxidlösung (Barytwasser), Silbernitratlösung 5%ig, Salzsäure 10%ig, Ammoniaklösung 10%ig

Durchführung: In eine wäßrige Aufschlämmung von Kalkstickstoff wird ungefähr 5 min lang ein kräftiger Kohlendioxidstrom geleitet, das Gemisch filtriert und das Filtrat kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt.
Ergebnis: Im Filtrat bildet sich ein flockiger, weißer Niederschlag.
Weiterführung: Der Niederschlag wird abfiltriert. Dann versetzt man ihn mit verdünnter Salzsäure und prüft das entweichende Gas mit einem mit Barytwasser angefeuchteten Glasstab. Das Filtrat wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt.
Ergebnis: Am Glasstab bildet sich eine weiße Trübung von Bariumkarbonat. Damit sind das entweichende Gas als Kohlendioxid und der Niederschlag als Karbonat ($CaCO_3$) identifiziert. Im Filtrat scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag von Silberzyanamid ab.
Erläuterung: Kalkstickstoff enthält das Kalziumsalz des Zyanamids. Da Zyanamid eine sehr schwache Säure ist, wird es bereits durch Kohlensäure aus seinen Verbindungen verdrängt:

$$CaN{-}CN + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + NH_2CN.$$

Dabei bildet sich Kalziumkarbonat, das teilweise in das lösliche Hydrogenkarbonat übergeht:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \underset{\text{Siedehitze}}{\overset{\text{Kälte}}{\rightleftharpoons}} Ca(HCO_3)_2.$$

Dieses wird durch Erhitzen zersetzt, wobei sich wieder Kalziumkarbonat bildet. Durch Zugabe von Silbernitrat wird Zyanamid in ammoniakalischer Lösung als Silberzyanamid nachgewiesen:

$$NH_2{-}CN + 2\,[Ag(NH_3)_2]NO_3 \rightarrow Ag_2N{-}CN\downarrow + 2\,NH_4NO_3 + 2\,NH_3.$$

341 Bildung von Ammoniak aus Kalziumzyanamid

Reagenzglas schwerschmelzbar, Becherglas, Tropfpipette, Brenner, durchbohrter Gummistopfen, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, Stativmaterial
Kalkstickstoff, Sand, Neßlers Reagens

Durchführung: Ein trockenes, schwerschmelzbares Reagenzglas wird ungefähr 2 cm hoch mit trockenem Sand gefüllt. Mit Hilfe einer Tropfpipette feuchtet man den Sand an und achtet darauf, daß kein Wasser an die Wandung des Reagenzglases kommt. Dann wird das Reagenzglas waagerecht an einem Stativ befestigt, mit einem Spatel eine Schicht Kalkstickstoff vor den feuchten Sand gebracht und das Reagenzglas mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch den Stopfen führt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das in ein Becherglas mit NESSLERS Reagens eintaucht. Der Kalkstickstoff wird mit einem Brenner stark erhitzt, dabei entweicht zunächst die erwärmte Luft aus dem Ableitungsrohr. Dann nähert man den Brenner dem feuchten Sand und bringt das Wasser zum Verdampfen. Der Wasserdampf streicht hierbei über den stark erhitzten Kalkstickstoff.
Ergebnis: Die Lösung in der Vorlage färbt sich gelbbraun, später scheiden sich braune Flocken ab.
Erläuterung: Bei erhöhter Temperatur wird das im Kalkstickstoff enthaltene Kalziumzyanamid durch die Einwirkung von Wasser zu Kalziumkarbonat und Ammoniak umgesetzt:

$$CaN{-}CN + 3\,H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\,NH_3\uparrow.$$

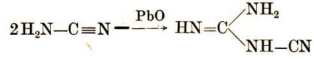
Ammoniak verursacht die Braunfärbung der Lösung in der Vorlage.

342 Polymerisation von Zyanamid zu Dizyandiamid

Reagenzgläser, Becherglas, Trichter mit Rundfilter, Brenner, Reagenzglashalter
Zyanamidlösung (Versuch 339), Blei(II)-oxid, Natronlauge 10 %ig, Lackmuspapier

Durchführung: Zyanamidlösung wird mit etwas Blei(II)-oxid versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dann erhitzt man und läßt längere Zeit sieden, bis die Lösung etwa zur Hälfte eingedampft ist. Das Gemisch wird nun heiß filtriert und das Filtrat gekühlt.
Ergebnis: Es kristallisieren lange, spießartige, farblose Kristalle aus, sofern die entsprechende Konzentration bereits erreicht ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist die Lösung weiter einzuengen.

Erläuterung: Zyanamid polymerisiert in alkalischer Lösung zu Dizyandiamid. Blei(II)-oxid beschleunigt die Reaktion katalytisch:



Zyanamid Dizyandiamid

Bemerkung: Dizyandiamid ist ein Dimerisationsprodukt des Zyanamids, das unter der Handelsbezeichnung „Didi" großtechnisch hergestellt wird. Es wird bei der Herstellung von Klebstoffen und in der Plastindustrie verwendet.

Aromatische Verbindungen

Benzol und Methylbenzol (Toluol)

! Vorsicht beim Arbeiten mit Benzol! Benzoldämpfe sind sehr giftig! Das Einatmen größerer Mengen von Benzoldämpfen kann zu Bewußtlosigkeit und schließlich zum Tode führen. Bei dauerndem Einatmen kleinerer Mengen treten Schädigungen des Knochenmarks und der Lymphdrüsen ein, die sich durch eine Abnahme der weißen Blutkörperchen äußern.
Benzol ist ein feuergefährlicher Stoff! Daher Vorsicht beim Umgang mit Benzol! Vorratsflaschen nach Gebrauch sofort schließen! Benzolversuche werden grundsätzlich unter dem Abzug oder bei geöffnetem Fenster durchgeführt!

343 Destillation von Steinkohlenteer

Weithals-Rundkolben (750 ml), 2fach durchbohrter Stopfen, Thermometer (bis 350 °C), gewinkeltes Gasableitungsrohr (8 mm Außendurchmesser), Glasrohr (80 cm lang, 8,5 bis 9 mm Innendurchmesser), Stativmaterial, 5 kleine Bechergläser, Waage, 2 Brenner, Papier, Siedesteinchen
Steinkohlenteer (möglichst wasserfrei)

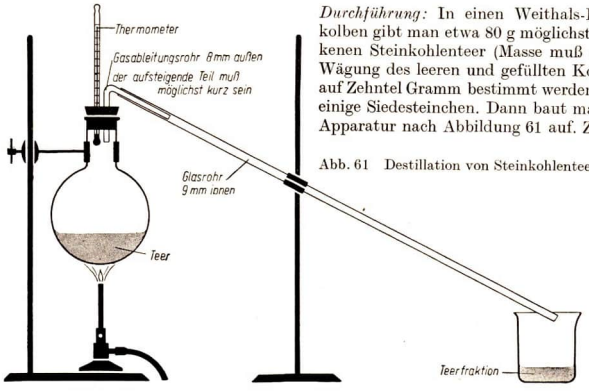


Abb. 61 Destillation von Steinkohlenteer

Durchführung: In einen Weithals-Rundkolben gibt man etwa 80 g möglichst trokkenen Steinkohlenteer (Masse muß durch Wägung des leeren und gefüllten Kolbens auf Zehntel Gramm bestimmt werden) und einige Siedesteinchen. Dann baut man die Apparatur nach Abbildung 61 auf. Zu be-

achten ist die richtige Höhe der Quecksilberkugel des Thermometers. Das lange Glasrohr, das als Kühler dient, wird so weit über das Gasableitungsrohr geschoben, daß es an dessen Krümmung anstößt. Eine Schlauchverbindung an dieser Stelle wäre sinnlos, da Gummi bei den hohen Destillationstemperaturen zersetzt würde. Anschließend wägt man 5 kleine Bechergläser. Nach jeder Wägung schreibt man die Masse auf ein Stück Papier und stellt das betreffende Glas darauf. Nun wird vorsichtig erhitzt, bis der Vorlauf abdestilliert ist. Vorsicht! Am Anfang treten häufig starkes Schäumen und Stoßen auf, so daß Teile des heißen Teers in das Kühlrohr gelangen. Über 120 °C kann dann kräftig erhitzt werden. Beim Erreichen von bestimmten Temperaturgrenzen werden die Bechergläser gewechselt. Falls die einzelnen Fraktionen bereits im Kühlrohr fest werden, so muß das Rohr durch Befächeln mit der Flamme eines zweiten Brenners leicht erwärmt werden.

Vorlauf	bis 120 °C,
Leichtöl	bis 170 °C,
Mittelöl	170 bis 230 °C,
Schweröl	230 bis 270 °C,
Anthracenöl	270 bis 340 °C.

Am Ende der Destillation gießt man sofort das bei dieser Temperatur flüssige Teerpech aus. Durch nochmalige Wägung der Bechergläser werden die Mengen der einzelnen Fraktionen festgestellt und dann auf Prozente umgerechnet.
Ergebnis: Die Zusammensetzung der Steinkohlenteere schwankt nach der Art der verkokten Kohle und der Durchführungsweise der Verkokung.
Menge der Teerfraktionen:

Vorlauf sehr verschieden (hängt vom Wassergehalt des Teeres ab)	
Leichtöl	1 bis 4,5 %
Mittelöl	10 bis 20 %
Schweröl	8 bis 12 %
Anthrazenöl	15 bis 25 %
Rückstand (Teerpech)	etwa 55 %

Erläuterung: Die destillierbaren Bestandteile des Teeres sind unter anderem aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylole, Naphthalin und Anthrazen. In großen Mengen sind ferner sauerstoff-, stickstoff- und schwefelhaltige aromatische und heterozyklische Verbindungen enthalten.

Darstellung von Benzol aus Benzolkarbonsäure (Benzoesäure) 344

Becherglas, Reagenzglas aus schwerschmelzbarem Glas, Kühler (Abb. 62), Brenner, 2 durchbohrte Stopfen, Gasableitungsrohr, Reibschale mit Pistill, Stativmaterial
Benzolkarbonsäure (Benzoesäure), Natriumhydroxid (oder Natronkalk)

Durchführung: Man mischt in einer Reibschale ein Teil Natriumhydroxid (Vorsicht, Schutzbrille benutzen!) oder Natronkalk mit einem Teil Benzoesäure, füllt die Mischung in ein größeres, schwerschmelzbares Reagenzglas, verschließt dieses mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr führt (Abb. 62) und verbindet letzteres mit einem Kühler, dem eine Vorlage angefügt ist. Dann erwärmt man die Mischung mit einem Brenner und destilliert.

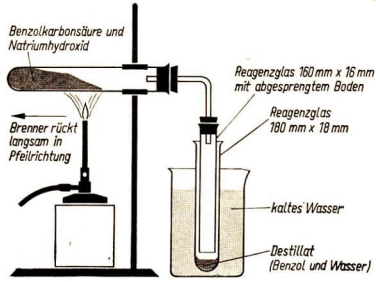


Abb. 62 Darstellung von Benzol aus Benzoesäure

Ergebnis: In der Vorlage sammelt sich Benzol, dessen Siedetemperatur bei 80,1 °C liegt.
Erläuterung:

C_6H_5–COOH + 2 NaOH →
Benzolkarbonsäure

$C_6H_6 + Na_2CO_3 + H_2O$.
Benzol

Bemerkung: An Stelle von Natriumhydroxid kann man auch Natronkalk und an Stelle von Benzolkarbonsäure Kalziumbenzoat verwenden. Die Dekarboxylierung erfolgt in diesem Falle sicherer und schneller.

345 Verbrennung des Benzols und Nachweis der in ihm enthaltenen Elemente

a) Eisenschale
Benzol

b) Standzylinder mit Deckplatte, Holzspan
Benzol, Bariumhydroxidlösung (Barytwasser)

Durchführung a: Man entzündet Benzol in einer Eisenschale.
Ergebnis: Benzol verbrennt mit stark rußender Flamme.
Erläuterung: Damit ist Kohlenstoff im Benzol nachgewiesen. Allgemein brennen Benzol und die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit gesättigter Seitenkette mit stark rußender Flamme ab, desgleichen Äthin C_2H_2, das die gleiche Bruttozusammensetzung wie Benzol besitzt, nämlich C : H = 1 : 1. Bei genügender Durchmischung mit Sauerstoff rußen jedoch derartige Flammen nicht (vgl. Versuch 49). Die stark rußende Flamme ist im allgemeinen ein Hinweis auf ungesättigte Verbindungen.
Durchführung b: Ein trockener Standzylinder, der einige Tropfen Benzol enthält, wird mit einer Deckplatte verschlossen und kräftig geschüttelt. Dann entzündet man das im Zylinder entstandene Gasgemisch durch Annäherung eines brennenden Holzspans.
Ergebnis: An der Zylinderwandung hat sich ein Beschlag von Wassertröpfchen gebildet (Nachweis des Wasserstoffs).
Weiterführung: Man gibt einige Milliliter Barytwasser in den Zylinder, deckt ihn wieder ab und schüttelt kräftig um.
Ergebnis: Das Barytwasser wird durch Karbonatbildung deutlich getrübt.
Erläuterung zu a und b: Im Benzolmolekül sind also die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.

Bemerkung: Auch bei der Verbrennung kleiner Benzolmengen im Standzylinder kommt es oft zur Rußbildung, wodurch die Beobachtung der Wassertröpfchen und die Weiterführung des Versuches sehr gestört werden. Besser ist der Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Erhitzen mit Kupfer(II)-oxid (siehe Versuch 1).

Dichte von Benzol und Verhalten gegen Wasser 346

Reagenzglas, Stopfen, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell
Benzol

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 6 ml Wasser, markiert die Höhe der Flüssigkeit am Glas und versetzt mit etwa 4 ml Benzol. Dann verschließt man das Glas mit einem Stopfen, schüttelt kräftig und läßt anschließend das Glas ungefähr 2 min im Reagenzglasgestell stehen.
Ergebnis: Die beim Schütteln entstandene trübe Emulsion entmischt sich rasch. Benzol schwimmt auf dem Wasser.
Erläuterung: 1000 ml Wasser von 30 °C lösen 2,11 ml Benzol, letzteres ist also in Wasser schwer löslich. Diese Eigenschaft des Benzols ist im Versuch erkennbar: Die Trennungsfläche Benzol Wasser hat sich nicht verschoben.
Die Dichte des Benzols beträgt bei Raumtemperatur 0,879 $g \cdot ml^{-1}$, ist also kleiner als die des Wassers.

Löslichkeit des Benzols in organischen Lösungsmitteln 347

4 Reagenzgläser
Benzol, Äthanol (Äthylalkohol) wasserfrei, Methanol (Methylalkohol), Benzin, Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung: In Reagenzgläsern mischt man Benzol mit

a) wasserfreiem Äthanol,
b) Methanol,
c) Benzin,
d) Äthoxyäthan.

Ergebnis: Benzol ist mit diesen Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar.
Bemerkung: Benzol-Äthanol- und Benzol-Benzin-Äthanol-Gemische dienen als Kraftstoffe für Ottomotoren.

Entzündbarkeit und Schwere der Benzoldämpfe 348

a) Uhrglasschale, Holzspan
Benzol

b) Trichter, Stativmaterial, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, Verbindungsschlauch, Watte
Benzol

Durchführung a: Auf eine Uhrglasschale bringt man einige Tropfen Benzol und nähert diesem einen brennenden Holzspan. Uhrglasschale und Benzol dürfen nicht kalt sein.
Ergebnis: Da sich die entstehenden leicht flüchtigen Benzoldämpfe entzünden, beginnt das Benzol schon vor der unmittelbaren Berührung mit der Flamme zu brennen.

Durchführung b: Man befestigt einen Trichter an einem Stativ (entsprechend Versuch 135) und verbindet das Trichterrohr mit Hilfe eines kurzen Verbindungsschlauches mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr, dessen umgebogenes (kürzeres) Ende zu einer Spitze ausgezogen ist. Nun legt man einen mit Benzol getränkten Wattebausch in den Trichter und prüft nach einiger Zeit, ob brennbare Dämpfe aus dem Glasrohr ausströmen.
Ergebnis: Nach einiger Zeit treten aus dem Glasrohr Benzoldämpfe aus, die man leicht entzünden kann.
Erläuterung: Benzoldämpfe haben eine größere Dichte als Luft und sinken demzufolge nach unten.
Bemerkung: Der Versuch zeigt, wie durch Benzoldämpfe Brände entstehen können. Der Explosionsbereich von Benzol-Luft-Gemischen liegt bei einem Benzolgehalt von 1,4 bis 8,6%. Bei tiefen Temperaturen, unterhalb — 8 °C, sind Benzol-Luft-Gemische jedoch nicht mehr entzündbar.

349 Lösevermögen von Benzol

2 Reagenzgläser, 2 Stopfen, Reagenzglasgestell, Glasstab
Benzol, Fett, Harz (Kolophonium)

Durchführung: Man gibt in ein trockenes Reagenzglas mit Hilfe eines Glasstabes eine Messerspitze Fett und in ein zweites trockenes Glas ein wenig Kolophonium (höchstens halbe Erbsengröße). Dann gießt man in beide Reagenzgläser je 4 ml Benzol, verschließt sie mit Stopfen und schüttelt.
Ergebnis: Fett löst sich schnell, Kolophonium etwas langsamer in Benzol.
Bemerkung: Zu diesem Versuch dürfen Butter oder Margarine nicht verwendet werden, da sie etwa 20% Wasser enthalten, das sich nicht in Benzol löst.

350 Lichtbrechungsvermögen von Benzol

Reagenzglas, Streifen dunkles Papier (0,5 cm breit), Spritzflasche mit Wasser, Stopfen
Benzol

Durchführung: Durch Befeuchten mit Wasser klebt man — vom Boden beginnend — in der Längsrichtung einen Streifen dunkles Papier an ein Reagenzglas. Dann füllt man in das Glas gleiche Anteile Benzol und Wasser, verschließt es mit dem Stopfen und betrachtet die Flüssigkeitssäule so durch das Glas, daß man den Papierstreifen als Hintergrund sieht.
Ergebnis: Der Papierstreifen erscheint bei Betrachtung durch Benzol oder Wasser verschieden breit.
Erläuterung: Benzol und Wasser besitzen verschiedenes Lichtbrechungsvermögen (H_2O : 1,33 335; C_6H_6 : 1,50144).

351 Verhalten von Benzol gegen Bromwasser

Reagenzglas, Stopfen
Benzol z. A., Bromwasser

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 3 ml Benzol z. A. und versetzt mit 6 ml Bromwasser. Dann verschließt man das Glas mit einem Stopfen und schüttelt.
Ergebnis: Das (braune) Bromwasser wird entfärbt, da Brom infolge der besseren Löslichkeit in das Benzol übergeht. Die braune Färbung der Benzolschicht bleibt bestehen.
Erläuterung: Im Benzolmolekül sind keine aktiven Mehrfachbindungen vorhanden, wie sie zum Beispiel für Äthen oder Äthin charakteristisch sind.
Bemerkung: Technisches Benzol eignet sich für diesen Versuch nicht, da es meist durch Stoffe mit aktiven Mehrfachbindungen verunreinigt ist, die Brom rasch addieren.

Verhalten von Benzol gegen BAEYERs Reagens 352

Reagenzglas, Stopfen
Benzol z. A., Baeyers Reagens

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas 4 ml Benzol z. A. und fügt 3 ml BAEYERS Reagens hinzu. Dann verschließt man das Glas mit einem Stopfen und schüttelt kräftig.
Ergebnis: BAEYERS Reagens zeigt keine Veränderung (Verfärbung).
Erläuterung: Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, das heißt solche mit aktiven Mehrfachbindungen, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie

a) Brom addieren und daher Bromwasser entfärben,
b) soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung verfärben, wobei Mangan(IV)-oxidhydrat abgeschieden wird und der frei werdende Sauerstoff die ungesättigten Verbindungen an der Mehrfachbindung angreift (siehe Versuche 43, 44 und 51).

Beim Benzol fallen beide Reaktionen negativ aus. Also enthält Benzol keine aktiven Mehrfachbindungen. Die Doppelbindungen der meist angewendeten Benzolringformel

sind von anderer Art als diejenigen der Alkene (Olefine).
Bemerkung: Technisches Benzol enthält Verunreinigungen mit aktiven Mehrfachbindungen und ist demnach für diesen Versuch nicht geeignet.

Benzolnachweis mit Nickel(II)-zyanid 353

Vorarbeiten:

2 Erlenmeyerkolben (100 ml), Glasschale mit Eisstückchen, Trichter mit Glaswolle, Meßzylinder, Waage
Nickel(II)-sulfat, Kaliumzyanid, Ammoniaklösung 25%ig, Äthansäure (Essigsäure) 60%ig

Durchführung:

Erlenmeyerkolben (50 ml)
Bei den Vorarbeiten hergestelltes Reagens, Benzol

Vorarbeiten: Man gibt in einen Erlenmeyerkolben eine Lösung von 2 g Nickel(II)-sulfat in 8 ml Wasser, fügt in der Kälte eine Lösung von 1 g Kaliumzyanid in 4 ml Wasser und dann 8 ml konzentrierte (25%ige) Ammoniaklösung hinzu. Das Gemisch wird durch Einstellen des Kolbens in eine mit Eisstückchen gefüllte Glasschale gekühlt und nach etwa 20 min durch Glaswolle filtriert. Zum Filtrat gibt man in kleinen Anteilen unter Schütteln so viel 60%ige Äthansäure, bis eine schwache, bleibende Trübung eintritt.
Durchführung: 5 ml des frisch zubereiteten Reagens werden einige Minuten kräftig mit 3 ml Benzol geschüttelt.
Ergebnis: Es entsteht ein bläulicher Niederschlag.
Erläuterung: Der Niederschlag ist spezifisch für Benzol und hat die Zusammensetzung $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$.
Bemerkung: Alle Reste des Reagens und des Niederschlages vom Benzolnachweis müssen sorgfältig vernichtet werden (Weggießen in den Ausguß und gründliches Nachspülen mit Wasser), da sie stark giftig sind.

354 Siedetemperaturbestimmung des Benzols

Fraktionierkolben, Kühler, Vorlage, Brenner, Thermometer (0 bis 100 °C), Stativmaterial, durchbohrter Stopfen, Schlauchverbindungen, Asbestdrahtnetz
Benzol

Durchführung: Man füllt Benzol in einen kleinen Fraktionierkolben und verschließt diesen mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Thermometer mit dem Meßbereich von 0 bis 100 °C so weit eingesetzt wird, daß die Quecksilberkugel sich knapp unterhalb des Ansatzrohres befindet. Man befestigt den Kolben an einem Stativ, verbindet das Ansatzrohr mit einem Kühler und diesen mit einer Vorlage. Nun wird der Fraktionierkolben langsam über dem Asbestdrahtnetz erhitzt und die Siedetemperatur beobachtet.
Ergebnis: Benzol hat eine Siedetemperatur von 80,1 °C.
Bemerkung: Vorsicht! Benzol ist feuergefährlich, und Benzoldampf-Luft-Gemische bestimmter Zusammensetzungen sind explosibel. Es muß daher ein langer MOHRscher oder anderer Kühler verwendet werden, damit die Benzoldämpfe restlos kondensieren. Das Kondensat soll auf die Art aufgefangen werden, wie bei der fraktionierten Destillation des Erdöls beschrieben wurde.

355 Halogenierung des Benzolkerns

Reagenzglas, Brenner, Tropfpipette
Benzol, Eisenfeilspäne, Brom

(Wegen des Entweichens von Bromwasserstoff unter dem Abzug durchführen!)
Durchführung: Im Reagenzglas wird zu wasserfreiem Benzol eine geringe Menge grober Eisenfeilspäne gebracht. Dann läßt man allmählich Brom eintropfen, und zwar insgesamt das halbe Volumen des verwendeten Benzols. Falls das Eintreten der Reaktion länger auf sich warten läßt, erwärmt man das Reagenzglas leicht. Achtung! Schon geringe Mengen von Wasser (Feuchtigkeit) in den Chemikalien oder Gläsern stören die Umsetzung.

Ergebnis: Es entwickelt sich Bromwasserstoff, der entweicht. Im Reagenzglas verbleibt Brombenzol.
Erläuterung: Zunächst bildet sich beim Eintropfen des Broms Eisen(III)-bromid:

$$2\,Fe + 3\,Br_2 \rightarrow 2\,FeBr_3.$$

Eisen(III)-bromid

Dieses bewirkt als Katalysator die Substitutionsreaktion, bei der über Zwischenprodukte Brombenzol entsteht:

$$C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr\uparrow.$$

Brombenzol

Unter Substitutionsreaktionen versteht man den Ersatz von Wasserstoffatomen einer organischen Verbindung durch andere Atome oder Atomgruppen. Im Gegensatz dazu findet bei den Additionsreaktionen nur eine Anlagerung statt. Werden keine Halogenüberträger hinzugesetzt, so löst sich Brom im Benzol auf, und es entsteht allmählich als Additionsverbindung Hexabromzyklohexan. Diese Additionsreaktion verläuft im zerstreuten Tageslicht sehr langsam; durch stärkere Lichteinwirkung wird sie beschleunigt.
Bemerkung: Will man das dargestellte Brombenzol zum Versuch 356 verwenden, dann muß es erst durch Destillation gereinigt werden (Kp: 156,2 °C).

Prüfung der Halogenbenzole auf ihre chemische Beständigkeit 356

2 Erlenmeyerkolben, Scheidetrichter, Fraktionierkolben, Kühler mit Vorlage, Trichter mit Rundfilter, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Thermometer, Stativmaterial
Chlorbenzol, Brombenzol, alkoholische Kalilauge 10 %ig, Kalziumchlorid granuliert (wasserfrei), Salpetersäure 10 %ig, Silbernitratlösung 5 %ig

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben erhitzt man Chlorbenzol beziehungsweise Brombenzol mit dem doppelten Volumen einer 10 %igen alkoholischen Kalilauge über dem Asbestdrahtnetz und verdünnt dann das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser.
Ergebnis: Es findet Entmischung statt. Das ölige Chlorbenzol (bzw. Brombenzol) sondert sich wieder ab.
Weiterführung: Im Scheidetrichter trennt man Chlorbenzol (bzw. Brombenzol) von der wäßrigen Lösung und gibt einige Körnchen wasserfreies Kalziumchlorid zu dem Chlorbenzol (bzw. Brombenzol) zum Trocknen. Dann wird im Fraktionierkolben eine Siedetemperaturbestimmung durchgeführt.
Ergebnis: Die Siedepunkte liegen bei 132 °C (Chlorbenzol) beziehungsweise 156 °C (Brombenzol).
Erläuterung: Damit ist erwiesen, daß die ölige Flüssigkeit aus unverändertem Chlorbenzol (bzw. Brombenzol) besteht.
Weiterführung: Die wäßrige Lösung, die man im Scheidetrichter vom Chlorbenzol getrennt hat, wird filtriert. Das Filtrat säuert man mit Salpetersäure an und gibt Silbernitratlösung hinzu.
Ergebnis: Silberhalogenidniederschlag bleibt aus.

Erläuterung: Damit ist erwiesen, daß kein Halogen aus dem Halogenbenzol durch Kalilauge abgespalten wurde.
In den aromatischen Halogenverbindungen sind die Halogenatome äußerst fest an die Kohlenstoffatome der Ringsysteme gebunden und nur sehr schwer zur Reaktion zu bringen. Dies steht in auffallendem Gegensatz zu den aliphatischen Halogenverbindungen, bei denen das Halogen sehr reaktionsfähig ist und die aus diesem Grunde zu zahlreichen Umsetzungen verwendet wurden (siehe Versuche 58, 64 und 65).

357 Sulfonierung des Benzols

2 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser, Becherglas, Reagenzglasgestell, Brenner, Erlenmeyerkolben (100 ml)
Benzol, Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: In einem Reagenzglas werden etwa 4 ml konzentrierte Schwefelsäure mit 12 Tropfen Benzol versetzt und unter Schütteln vorsichtig erwärmt, bis sich alles Benzol gelöst hat. Vorsicht! Kein kleineres Reagenzglas als angegeben verwenden, da sonst Flüssigkeit herausspritzt. Nach einiger Zeit kühlt man das Reagenzglas durch Eintauchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas und gießt anschließend etwas von der Reaktionsflüssigkeit in ein zweites Reagenzglas, das ungefähr 5 ml Wasser enthält. Entsteht dabei eine klare Lösung, so ist die Sulfonierung beendet. Andernfalls muß noch einige Zeit erwärmt werden. Zum Schluß gießt man den gesamten Inhalt des Reagenzglases in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Erlenmeyerkolben.
Ergebnis: Es bildet sich eine klare Lösung. Auf dem Wasser schwimmt kein Benzol.
Erläuterung: Läßt man konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure in der Wärme auf Benzol einwirken, so wird ein Wasserstoffatom des Benzols durch die Sulfosäuregruppe $-SO_3H$ ersetzt, und es entsteht Benzolsulfonsäure:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Benzolsulfonsäure}}{C_6H_5{-}SO_3H} + H_2O.$$

Im Gegensatz zum Benzol, das sich nur sehr wenig in Wasser löst, ist die Benzolsulfonsäure leichtlöslich in Wasser.
Bemerkung: Die Sulfonierung aromatischer Verbindungen wird oft zu dem Zwecke durchgeführt, wasserunlösliche Stoffe in wasserlösliche umzuwandeln.

358 Darstellung von Natriumbenzolsulfonat

Erlenmeyerkolben, Becherglas, Abdampfschale aus Porzellan, Gefäß mit Wasser, Saugflasche, Tropftrichter, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Glasstab, Filtrierpapier
Benzol, Schwefelsäure rauchend (mit 10 % SO_3), Natriumchlorid, destilliertes Wasser

Durchführung: In einen Erlenmeyerkolben bringt man 10 ml rauchende Schwefelsäure, setzt den Kolben zur ausgiebigen Kühlung in ein größeres Gefäß mit Wasser und gibt vorsichtig und unter anhaltendem Umschütteln insgesamt 5 ml Benzol in kleinen Anteilen von je 0,5 ml hinzu. Das Reaktionsgemisch muß nach jeder Eintragung von Benzol so lange geschüttelt werden, bis sich das zunächst auf der Schwefelsäure schwimmende Benzol in der Schwefelsäure unter Bildung der Sulfonsäure

gelöst hat. Nachdem das gesamte Benzol zugesetzt ist, trocknet man den Kolben außen ab und erwärmt ihn noch etwa 15 min auf dem Asbestdrahtnetz auf 50 °C. Inzwischen stellt man in einem Becherglas das doppelte Volumen gesättigter Natriumchloridlösung her, läßt dann das Reaktionsgemisch langsam unter Umrühren aus einem Tropftrichter eintropfen und erhitzt zum Sieden. Dabei entweichen stechend riechende Chlorwasserstoffdämpfe (Chlorwasserstoffdämpfe sind giftig, man arbeite daher unter dem Abzug!). Während des Siedens ist darauf zu achten, daß das Flüssigkeitsvolumen ungefähr gleichbleibt, das heißt, das verdampfte Wasser muß laufend ersetzt werden.

Ergebnis: Beim Abkühlen scheiden sich, besonders wenn man noch mit einem Glasstab an der Wand des Glases reibt, fettig glänzende, blättchenförmige Kristalle von Natriumbenzolsulfonat ab, die langsam einen dicken Kristallbrei bilden.

Weiterführung: Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn zweimal mit kalter gesättigter Natriumchloridlösung und trocknet ihn schließlich zwischen Filtrierpapier.

Ergebnis: Man erhält Natriumbenzolsulfonat, das aber noch mit Natriumchlorid verunreinigt ist.

Erläuterung: Benzol wird bei Einwirkung warmer, rauchender Schwefelsäure sulfoniert, wobei ein Wasserstoffatom des Benzols mit einem Hydroxyl der Schwefelsäure Wasser bildet:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_5\,H} + HO\,SO_3H \rightarrow \underset{\text{Benzolsulfonsäure}}{C_6H_5{-}SO_3H} + H_2O\,.$$

In den Sulfonsäuren ist also der Schwefel der SO_3H-Gruppe direkt an Kohlenstoff gebunden.

Die reine Benzolmonosulfonsäure schmilzt bei 50 bis 51 °C. Sie ist zunächst mit Schwefelsäure vermischt, da diese bei der Sulfonierung nicht mehr ausgenutzt wird, sobald ihr Gehalt durch das entstehende Wasser auf etwa 65% gesunken ist. Die Abtrennung der Schwefelsäure von der Sulfonsäure geschieht durch gesättigte Natriumchloridlösung (1), wobei die Sulfonsäure in Natriumbenzolsulfonat umgewandelt wird (2):

$$H_2SO_4 + NaCl \rightarrow NaHSO_4 + HCl \qquad (1)$$

$$\underset{\text{Benzolsulfonsäure}}{C_6H_5{-}SO_3H} + NaCl \rightarrow HCl + \underset{\text{Natriumbenzolsulfonat}}{C_6H_5{-}SO_3Na} \qquad (2)$$

Natriumbenzolsulfonat ist in gesättigter Natriumchloridlösung schwerlöslich und fällt aus, während Natriumhydrogensulfat gelöst bleibt.

Bemerkung: Die benötigte gesättigte Natriumchloridlösung wird hergestellt, indem man so lange Salz in siedendes Wasser einträgt, bis sich nichts mehr löst. Dann läßt man abkühlen und filtriert ab oder trennt vom Bodensatz durch vorsichtiges Dekantieren.

Die FRIEDEL-CRAFTSsche Synthese 539

Reagenzglas, Meßzylinder, Waage
Benzol, Trichlormethan (Chloroform), wasserfreies Aluminiumchlorid

Durchführung: In ein völlig trockenes Reagenzglas gibt man zu 1 g wasserfreiem Aluminiumchlorid 5 ml Benzol und fügt eine geringe Menge Trichlormethan tropfenweise hinzu.

Wichtig! Das verwendete Aluminiumchlorid muß völlig wasserfrei sein, und auch die übrigen Reagenzien und Glasgeräte müssen vor Beginn der Reaktion einwandfrei getrocknet werden, wenn die Reaktion glatt ablaufen soll.
Ergebnis: Chlorwasserstoff entweicht, und neben anderen Reaktionsprodukten bildet sich Triphenylmethan.
Erläuterung: Unter der „FRIEDEL-CRAFTSschen Alkylierung" versteht man allgemein eine Reaktion zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenalkanen unter der katalytischen Einwirkung von Aluminiumchlorid, bei der unter Abspaltung von Halogenwasserstoff das Alkyl an den aromatischen Kern gebunden wird. So können alle Halogenatome des Halogenalkans nacheinander gegen den Alkylrest ausgetauscht werden. Der Katalysator $AlCl_3$ bildet zunächst mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff und dem Halogenalkyl Additionsverbindungen, die unter Rückbildung des Katalysators in Halogenwasserstoff und alkylsubstituierte aromatische Systeme zerfallen:

$$3\,C_6H_6 + CHCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{Triphenylmethan}}{(C_6H_5)_3CH} + 3\,HCl.$$

Unter den Versuchsbedingungen erhält man durch die FRIEDEL-CRAFTSsche Alkylierung eine Verbindung mit drei Benzolkernen, die man als Derivat des Methans auffassen kann. Das Triphenylmethan ist die Stammverbindung einer großen Gruppe von Farbstoffen. Im übrigen hängen die Produkte, die bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Synthese entstehen, wesentlich von den Versuchsbedingungen ab.

360 Verhalten von Menthylbenzol (Toluol) gegen Brom (Substitution in der Seitenkette)

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Brenner, Tropfpipette, Stopfen
Methylbenzol (Toluol), Bromwasser, Brom, blaues Lackmuspapier

! *Durchführung a* (Substitution in der Seitenkette durch Hitze): Man gibt in ein Reagenzglas etwa 3 ml Toluol und versetzt mit der gleichen Menge Bromwasser. Anschließend wird vorsichtig erhitzt, wobei man dauernd schüttelt.
Ergebnis: Beim Schütteln geht das Brom infolge besserer Löslichkeit aus dem Bromwasser in das Toluol über und färbt dieses braun. Beim Erhitzen wird die Lösung farblos.
Weiterführung: Nachdem sich die Lösung entfärbt hat, gibt man mit Hilfe einer Tropfpipette zuerst einen Tropfen der oberen Schicht (Toluol und Benzylbromid), dann einen Tropfen der unteren (wäßrigen) Schicht auf blaues Lackmuspapier.
Ergebnis: Die wäßrige Schicht färbt Lackmus rot, reagiert demnach sauer.
Erläuterung: Brom substituiert in der Hitze Wasserstoff in der Seitenkette:

$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5CH_3} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{Benzylbromid}}{C_6H_5{-}CH_2Br} + HBr.$$

Da während des Erhitzens dauernd geschüttelt wurde, blieb das Wasser in inniger Berührung mit dem Toluol-Brom-Gemisch, und der entstehende Bromwasserstoff löste sich in der wäßrigen Schicht, die dadurch sauer reagiert.

Durchführung b (Substitution in der Seitenkette durch Lichteinwirkung): Im Reagenzglas versetzt man 2 ml Toluol mit einigen Tropfen Brom und verschließt mit einem Stopfen. Das Gemisch setzt man sofort in helles Sonnenlicht.
Ergebnis: Die Flüssigkeit wird entfärbt.
Erläuterung: Auch Belichtung beschleunigt die Substitution in der Seitenkette. Je nach der angewendeten Brommenge werden 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome der Methylgruppe substituiert:

$$C_6H_5CH_3 + Br_2 \rightarrow \underset{\text{Benzylbromid}}{C_6H_5CH_2Br} + HBr,$$

$$C_6H_5CH_2Br + Br_2 \rightarrow \underset{\text{Benzalbromid}}{C_6H_5CHBr_2} + HBr,$$

$$C_6H_5CHBr_2 + Br_2 \rightarrow \underset{\text{Benzotribromid}}{C_6H_5CBr_3} + HBr.$$

Darstellung von Benzylchlorid aus Menthylbenzol (Toluol): Substitution in der Seitenkette 361

Chlorentwickler, Rundkolben, Gaswaschflasche, Absorptionsanlage (nach Volhard oder Fresenius), 2 Brenner, 2 Dreifüße, Asbestdrahtnetz, Thermometer, Destillierkolben mit Thermometer, Vorlage, Stativmaterial, 1 doppelt durchbohrter Stopfen, 1 dreifach durchbohrter Stopfen, Gaseinleitungsrohr, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindungen
Methylbenzol (Toluol), Kaliumpermanganat, Salzsäure konzentriert, Schwefelsäure konzentriert, Natronlauge 10%ig

Durchführung: Ein Rundkolben wird mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Thermometer, ein Gaseinleitungsrohr, das fast bis zum Boden des Kolbens reicht, und ein kurzes Gasableitungsrohr geführt sind. Man füllt in den Kolben Toluol und befestigt ihn so an einem Stativ über einem Asbestdrahtnetz, das auf einem Dreifuß liegt, daß zwischen dem Kolben und dem Netz etwas Platz bleibt. Das Gaseinleitungsrohr verbindet man mit einem Chlorentwickler und schaltet eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure dazwischen. An das Gasableitungsrohr schließt man eine mit 10%iger Natronlauge gefüllte Absorptionsanlage an.
Wichtig! Alle Gummiverbindungen müssen sehr kurz gehalten werden; in ihnen muß Glas an Glas stoßen, da Gummi durch Chloreinwirkung sehr schnell brüchig wird. Da Kork- und Gummistopfen in der Siedehitze von Chlor und Toluol stark angegriffen werden, muß man sie vor der Verwendung mit Paraffin überziehen. Am besten benutzt man für diesen Versuch Verbindungen aus PVC-Schlauch oder eine Glasschliffapparatur.
Nun erhitzt man das Toluol bis zum Sieden und leitet einen lebhaften Chlorstrom hindurch. Die Alkalilauge im Endgefäß bindet überschüssiges Chlor und den entstehenden Chlorwasserstoff. Wenn die Temperatur im Kolben auf 150 bis 160 °C gestiegen ist, dann unterbricht man die Chloreinleitung und schließt eine Destillation an, durch die das Benzylchlorid aus dem Gemisch abgetrennt wird.
Ergebnis: Bei 179 bis 180 °C destilliert eine farblose Flüssigkeit über, das Benzylchlorid. Die höher chlorierten Produkte Benzalchlorid und Benzotrichlorid bleiben im Destillierkolben zurück. Während der Destillation findet schon eine gewisse

Zersetzung statt. Daher destilliert man, wenn die Möglichkeit besteht, besser unter vermindertem Druck (Vakuumdestillation).

Erläuterung: Durch Chlorieren (bzw. Bromieren) bei erhöhter Temperatur (Einleiten von Chlor in siedendes Toluol) erfolgt die Substituierung durch Halogen in der Seitenkette. Die Substitution in der Seitenkette durch zwei beziehungsweise drei Chloratome erfolgt nicht auf einmal, sondern stufenweise über die nächstniedrigen Substitutionsprodukte. Fast reines Benzylchlorid erhält man, wenn die Chlorierung abgebrochen wird, sobald die Temperatur des siedenden Gemisches auf 150 °C angestiegen ist. Die erste Phase der Reaktion verläuft wesentlich schneller als die zweite. So wird zunächst fast das gesamte Toluol in Benzylchlorid umgesetzt, bevor die Bildung von Benzalchlorid beginnt. Katalysatoren, zum Beispiel Eisenchlorid oder Aluminiumchlorid, dürfen nicht anwesend sein, da sie zur Kernsubstitution führen.

Bemerkung: Benzylchlorid und die anderen Chlorderivate haben einen unangenehmen Geruch, sie reizen heftig die Schleimhäute der Augen.

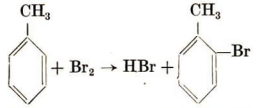
362 Darstellung von Bromtoluol (Beispiel einer Kernsubstitution)

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Tropfpipette, Brenner
Methylbenzol (Toluol), Brom, Eisenfeilspäne

Durchführung (Kernsubstitution bei Gegenwart von Katalysatoren): Im Reagenzglas versetzt man Toluol mit Eisenfeilspänen als Katalysator und fügt einige Tropfen Brom hinzu. Wenn die Reaktion nicht sofort in Gang kommt, wird leicht erwärmt. Zu beachten ist, daß das Reagenzglas völlig trocken sein muß und daß die Chemikalien wasserfrei sein müssen.

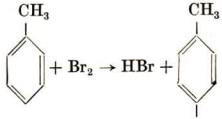
Ergebnis: Die braune Färbung des Reaktionsgemisches verschwindet, und Bromwasserstoff entweicht.

Erläuterung: Zunächst bildet sich Eisen(III)-bromid, das die Reaktion katalytisch beschleunigt. Es findet Kernsubstitution statt:



2-Bromtoluol
(o-Bromtoluol)

und



4-Bromtoluol
(p-Bromtoluol)

Da die im Toluolmolekül vorhandene Methylgruppe ein Substituent erster Ordnung ist — diese Gruppen erleichtern die Substitution und dirigieren neue Substituenten nach ortho- und para-Stellungen —, entstehen bei der Bromierung von Toluol nebeneinander o-Bromtoluol und p-Bromtoluol. Bereits Spuren von Eisen- oder Aluminiumbromid beschleunigen die Kernsubstitution derart, daß selbst durch Belichtung oder Temperatursteigerung eine Seitenkettensubstitution nicht mehr erreicht werden kann.

Oxydation der Seitenkette des Methylbenzols (Toluols) 363

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Methylbenzol (Toluol), Baeyers Reagens

Durchführung: 4 ml Toluol versetzt man in einem Reagenzglas mit der gleichen Menge Baeyers Reagens und erhitzt unter dauerndem Schütteln über kleiner Flamme. Vorsicht! Beim Erhitzen von Toluol entstehen leicht entzündliche Dämpfe!
Ergebnis: Nach einiger Zeit verschwindet der violette Farbton von Baeyers Reagens, und (braunes) Mangan(IV)-oxidhydrat flockt aus.
Erläuterung: Bei dieser Reaktion wird die Seitenkette (— CH_3) des Toluols zu einer Karboxylgruppe (— COOH) oxydiert. Aus Toluol entsteht Benzoesäure, die jedoch im alkalischen Medium zu Kaliumbenzoat neutralisiert wird:

$$C_6H_5{-}CH_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O \rightarrow C_6H_5COOK + 2\,MnO(OH)_2 + KOH.$$

Toluol — Kaliumpermanganat — Kaliumbenzoat — Mangan(IV)-oxidhydrat

Phenole (Hydroxybenzole)

Vorsicht! Phenol ätzt organische Gewebe und ist giftig! Wirkt es auf die menschliche Haut ein, so quillt diese und verfärbt sich weiß. Mit diesen Veränderungen der Haut stellt sich gleichzeitig Gefühllosigkeit ein. Man reinigt die betroffenen Hautstellen am besten durch Abreiben mit Äthanol.

Darstellung von Phenol durch Alkalischmelze aromatischer Sulfonsäuren 364

a) 2 Erlenmeyerkolben, Destillierkolben mit Stopfen, Kühler, Vorlage, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Eisenschale, Wasserbad, Glasstab, Thermometer, Eisenblech, Schutzbrille, Gummihandschuhe
Kaliumbenzolsulfonat, Kaliumhydroxid, Schwefelsäure 10 %ig, Äthoxyäthan (Diäthyläther), Kalziumchlorid wasserfrei

b) 2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Trichter mit Rundfilter, Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell, Brenner
Natriumbenzolsulfonat, Natriumhydroxid (Plätzchen), Schwefelsäure 10 %ig

Durchführung a: In einer Eisenschale übergießt man 19 g Kaliumhydroxid mit 5 ml Wasser und erhitzt auf 250 °C.

Vorsicht! Bei Alkalischmelzen zum Schutz vor Alkalispritzern Schutzbrille und Gummihandschuhe benutzen!

Unter dauerndem Umrühren werden 10 g Kaliumbenzolsulfonat in die Schmelze eingetragen. Die Temperatur wird etwa 1 Stunde lang zwischen 230 und 250 °C gehalten. Dabei darf das Thermometer nur kurz in die Schmelze gehalten werden, da sonst das Glas angegriffen wird. Dann gießt man die Schmelze zum Abkühlen auf ein dünnes Eisenblech, zerbricht den Schmelzkuchen in kleine Stücke und löst ihn in möglichst wenig Wasser auf. Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, hierbei entweicht (stechend riechendes) Schwefeldioxid. Dann wird das Phenol mit Äthoxyäthan extrahiert. Der ätherische Auszug wird mit Kalziumchlorid getrocknet und in einen Destillierkolben gefüllt, aus dem das Äthoxyäthan unter Verwendung eines Wasserbades abdestilliert wird. Vorsicht!

Ergebnis: Man erhält einen bei Raumtemperatur kristallinen farblosen Rückstand von Phenol, das aus Kaliumphenolat durch die Reaktion mit Schwefelsäure gebildet worden ist.

Erläuterung:

$$\underset{\text{Kaliumbenzolsulfonat}}{C_6H_5{-}SO_3K} + 2\,KOH \rightarrow \underset{\text{Kaliumsulfit}}{K_2SO_3} + \underset{\text{Kaliumphenolat}}{C_6H_5{-}OK} + H_2O.$$

$$\underset{\text{Kaliumphenolat}}{C_6H_5{-}OK} + K_2SO_3 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + 3\,KHSO_4 + H_2O + SO_2\uparrow.$$

Bei der Alkalischmelze aromatischer Sulfonsäuren wird der Sulfonsäurerest durch die Hydroxylgruppe substituiert. Je nach den Versuchsbedingungen läuft hierbei eine Reihe von Nebenreaktionen ab, zum Beispiel Oxydationsprozesse, die zur Einführung mehrerer Hydroxylgruppen in den Benzolkern führen, oder die Verknüpfung mehrerer Benzolkerne durch Kondensation.

Durchführung b (stark vereinfachte Versuchsdurchführung): Man gibt 2 Plätzchen Natriumhydroxid in ein trockenes Reagenzglas und fügt eine kleine Spatelspitze Natriumbenzolsulfonat hinzu. Anschließend wird vorsichtig über einer kleinen Flamme erhitzt, bis das Gemisch schmilzt. Dann erhitzt man etwa ein bis zwei Minuten weiter, wobei man das Reagenzglas ein Stück oberhalb der Flamme hält, so daß ein Verkohlen der organischen Substanz weitgehend vermieden wird. Nun läßt man das Glas etwas abkühlen, gibt dann etwa 2 ml Wasser zu, löst die Festsubstanz durch leichtes Erwärmen auf und filtriert, falls sich keine klare Lösung gebildet hat. Zum klaren Filtrat gibt man tropfenweise 10%ige Schwefelsäure.

Ergebnis: Es wird Phenol gebildet, das infolge seiner geringen Wasserlöslichkeit die Flüssigkeit trübt und auch am Geruch erkennbar ist. Bei weiterem Schwefelsäurezusatz wird das entstandene Natriumsulfit zerlegt. Es entweicht Schwefeldioxid (Geruch!).

Erläuterung: Die Umsetzungen verlaufen analog Durchführung a.

365 Säurecharakter des Phenols und Phenolatbildung

a) Reagenzglas
Wäßrige Lösung von Phenol, blaues Lackmuspapier
b) Reagenzglas, Tropfpipette
Phenol, Natronlauge (oder Kalilauge) 10%ig, Salzsäure (oder Schwefelsäure) 10%ig

Durchführung a (Reaktion der Phenollösung mit Lackmuspapier): Man prüft die Reaktion einer wäßrigen Phenollösung mit Lackmuspapier.
Ergebnis: Blaues Lackmuspapier wird schwach gerötet.
Erläuterung: Phenol ist eine sehr schwache Säure, daher wird es auch als Karbolsäure bezeichnet. Der merklich saure Charakter der Hydroxylgruppe bei den Phenolen im Gegensatz zu den Alkoholen ist auf den Einfluß der Phenylgruppe C_6H_5- zurückzuführen.
Durchführung b: Man versetzt wenig Phenol im Reagenzglas mit 5 ml Wasser, so daß eine milchigweiße Emulsion entsteht. Dann gibt man tropfenweise Natronlauge oder Kalilauge hinzu und schüttelt.
Ergebnis: Phenol bildet mit Alkalilaugen sehr leicht wasserlösliche Verbindungen.
Weiterführung: Man säuert die entstandene klare Lösung mit Salzsäure, Schwefelsäure oder durch Einleiten von Kohlendioxid an.
Ergebnis: Phenol scheidet sich in flüssiger Form wieder aus, da es in Wasser wenig löslich ist.
Erläuterung: Phenol bildet als schwache Säure mit Natronlauge das sehr leicht wasserlösliche Natriumphenolat C_6H_5-ONa:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O.$$

Bei Säurezusatz wird das Phenol zurückgebildet:

$$C_6H_5-ONa + HCl \rightarrow C_6H_5-OH + NaCl.$$

Bereits Kohlensäure vermag die Phenolate zu zersetzen. (Die Dissoziationskonstante des Phenols hat die Größenordnung 10^{-10}.) Im Gegensatz dazu kann man die Salze von Karbonsäuren nicht durch Kohlensäure zersetzen. Während Phenol nur mit Alkalihydroxiden lösliche Salze bildet, reagieren die Karbonsäuren mit Natriumkarbonat und mit Alkalihydroxiden. Dies ist ein wichtiges Merkmal zur Unterscheidung der beiden Stoffgruppen.

Versuch zur technischen Gewinnung von Phenol aus Teerfraktionen 366

2 Reagenzgläser, Scheidetrichter (Tropftrichter), Stopfen, Reagenzglasgestell
Phenol, Benzol, Natronlauge 10 %ig, Salzsäure konzentriert

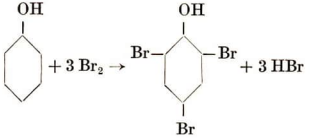
Durchführung: Man löst in einem Reagenzglas etwa 2 g Phenol in etwa 5 ml Benzol. Dieser Flüssigkeit setzt man 5 ml 10%ige Natronlauge zu, verschließt das Glas mit einem Stopfen und schüttelt kräftig etwa eine Minute lang. Anschließend gießt man das Gemisch in einen Scheidetrichter, wartet, bis zwei Schichten entstanden sind, und läßt dann durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes die untere (wäßrige) Schicht in ein Reagenzglas ablaufen. Nun setzt man der wäßrigen Lösung konzentrierte Salzsäure zu.
Ergebnis: Die Lösung trübt sich durch ausgeschiedenes Phenol.
Erläuterung: Durch Auflösen von Phenol in Benzol erhält man eine (meist bräunliche) Flüssigkeit, die im wesentlichen dem Leichtöl der Steinkohlenteerdestillation entspricht. Beim Schütteln dieser Lösung mit Natronlauge bildet sich Natriumphenolat, das auf Grund seiner guten Wasserlöslichkeit in die wäßrige Phase geht.

Bei Zugabe von Salzsäure zur abgetrennten wäßrigen Lösung wird Phenol frei, das die Lösung trübt (vgl. Versuch 365).
Soll sich der Versuch noch stärker dem technischen Verfahren nähern, so setzt man keine Salzsäure zu, sondern leitet Kohlendioxid in die Phenolatlösung.

367 Bromieren von Phenol

2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Trichter mit Rundfilter, Spritzflasche mit Wasser
Phenol, Bromwasser

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas wenig Phenol, versetzt mit 10 ml Wasser, schüttelt und filtriert die Lösung. Das klare Filtrat (wäßrige Phenollösung) wird mit Bromwasser versetzt.
Ergebnis: Ein gelblichweißer Niederschlag setzt sich ab.
Erläuterung: Es ist 2,4,6-Tribromphenol $C_6H_2Br_3OH$ ausgefallen:



Phenol 2,4,6-Tribromphenol

Im Gegensatz zu Benzol reagiert Phenol mit Bromwasser äußerst rasch und quantitativ. Diese Reaktion dient daher zur quantitativen Bestimmung von Phenol. Die Reaktionsfähigkeit des Phenols muß auf den Einfluß, den die Hydroxylgruppe auf den Benzolkern hat, zurückgeführt werden. Die Hydroxylgruppe bewirkt, daß die Wasserstoffatome in ortho- und para-Stellung in ihrer Bindung gelockert und substituierbar werden.

368 Farbreaktionen des Phenols

a) 2 Reagenzgläser
Wäßrige Lösung von Phenol verdünnt, Bromwasser, Ammoniaklösung 10%ig, Eisen(III)-chloridlösung 10%ig
b) Reagenzglas, Becherglas, Brenner, Reagenzglashalter
Phenol, Schwefelsäure konzentriert, Natriumnitrit, Natronlauge 10%ig

Durchführung a: In 2 Reagenzgläsern werden je 5 ml wäßrige Phenollösung mit
a) 2 ml 10%iger Ammoniaklösung und dann mit etwa 4 ml Bromwasser,
b) einigen Tropfen Eisen(III)-chloridlösung versetzt.

Ergebnis:

a) Es entsteht eine blaue Färbung.
b) Die Lösung färbt sich dunkelviolett.

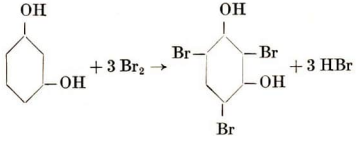
Durchführung b (LIEBERMANNsche Reaktion): In einem trockenen Reagenzglas schmilzt man einen kleinen Kristall von Natriumnitrit mit etwa 0,5 g Phenol über

kleiner Flamme. Nach dem Erkalten der Schmelze gibt man konzentrierte Schwefelsäure hinzu und vermischt das Ganze durch Drehen des Reagenzglases.
Ergebnis: Es bildet sich eine blaugrüne Flüssigkeit.
Weiterführung: Man gießt die schwefelsaure Lösung in Wasser.
Ergebnis: Die Farbe schlägt in Rot um.
Weiterführung: Man macht die schwefelsaure Lösung alkalisch.
Ergebnis: Die Lösung färbt sich blau.
Bemerkung: Die angeführten Farbreaktionen sind nicht unbedingt typisch für alle Phenole (vgl. Versuch 372).

Bildung von 2,4,6-Tribrom-1,3-dihydroxybenzol (Tribromresorzin) 369

3 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell
Bromwasser, 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin), 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon)

Durchführung a: Im Reagenzglas wird eine Resorzinlösung mit Bromwasser versetzt.
Ergebnis: Es bildet sich ein Niederschlag von 2,4,6-Tribromresorzin.
Durchführung b: Der Versuch wird mit Lösungen von Brenzkatechin und Hydrochinon wiederholt.
Ergebnis: Es treten keine Fällungen auf.
Erläuterung:



Resorzin 2,4,6-Tribromresorzin

Die Reaktion mit Brom ist bei den drei Dihydroxybenzolen nur beim Resorzin möglich, da nur bei diesem die aktivierten ortho- und para-Stellungen beider Hydroxylgruppen unbesetzt und damit für eine Substitutionsreaktion zugänglich sind.

Verhalten von Lösungen der Dihydroxybenzole an der Luft 370

3 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell
1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin), 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), Natronlauge 10%ig

Durchführung: Man gibt in 3 Reagenzgläser je eine kleine Spatelspitze
a) Brenzkatechin,
b) Resorzin,
c) Hydrochinon

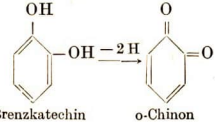
und fügt je 5 ml Wasser und 1 ml 10%iger Natronlauge hinzu. Dann schüttelt man die Flüssigkeiten und läßt sie an der Luft stehen.

Ergebnis: Die Lösungen a und c werden sehr bald braun. Die Färbung vertieft sich beim Stehen.
Erläuterung: Die alkalischen Lösungen von 1,2- und 1,4-Dihydroxybenzol sind Reduktionsmittel. Sie absorbieren Sauerstoff aus der Luft und färben sich unter Zersetzung dunkel. (Siehe auch Erläuterung zu Versuch 371.)

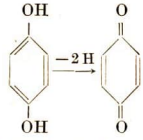
371 Reduktion von FEHLINGscher Lösung durch Dihydroxybenzole

3 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Brenner
1,2 Dihydroxybenzol (Brenzkatechin), 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: Man mischt gleiche Teile FEHLINGsche Lösung I und II (zusammen etwa 12 ml) und verteilt die entstandene tiefblaue Lösung auf 3 Reagenzgläser. Dann fügt man je einige Kristalle
a) Brenzkatechin, b) Resorzin, c) Hydrochinon
hinzu und erhitzt die Flüssigkeiten unter dauerndem Schütteln zum Sieden. Vorsicht! Neigung zum Siedeverzug!
Ergebnis: FEHLINGsche Lösung wird zu Kupfer(I)-oxid reduziert. Die Reduktion erfolgt bei Brenzkatechin und Hydrochinon rascher und leichter, bei Resorzin langsamer und mit wesentlich geringerem Effekt.
Erläuterung: Die leichte Oxydierbarkeit ist jenen zweiwertigen Phenolen gemeinsam, die zwei Hydroxylgruppen in ortho- oder para-Stellung besitzen. Bei der Oxydation gehen 1,2- und 1,4-Dihydroxybenzol in die entsprechenden Chinone über:



Brenzkatechin o-Chinon



Hydrochinon p-Chinon

Setzt man für den kompliziert gebauten Kupfer(II)-tartrat-Komplex der FEHLINGschen Lösung aus Gründen der Vereinfachung in die Reaktionsgleichung Kupfersulfat ein, so ergibt sich für die Reduktion von FEHLINGscher Lösung durch 1,2- (bzw. 1,4-) Dihydroxybenzol folgendes:

$$2\,CuSO_4 + C_6H_4(OH)_2 + 4\,NaOH \rightarrow Cu_2O\downarrow + C_6H_4O_2 + 2\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Brenzkatechin oder Hydrochinon — o-Chinon oder p-Chinon

3 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, 2 Tropfpipetten, Spritzflasche mit Wasser 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin), 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), Eisen(III)-chloridlösung 10%ig, Natriumkarbonatlösung 10%ig

Durchführung: In drei Reagenzgläser werden kleine Mengen von

a) Brenzkatechin,
b) Resorzin,
c) Hydrochinon

gegeben und dann mit je 5 ml Wasser und einigen Tropfen 10%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzt.
Ergebnis: Die Lösungen werden gefärbt:

a) grün,
b) violett,
c) gelb.

Erläuterung: Aromatische Hydroxylverbindungen geben mit Eisen(III)-chloridlösung gefärbte Komplexverbindungen.
Weiterführung: In die grüne Lösung im ersten Reagenzglas (1,2-Dihydroxybenzol) gibt man 2 bis 3 Tropfen 10%ige Natriumkarbonatlösung.
Ergebnis: Die Farbe der Lösung schlägt nach rot um.
Erläuterung: Es ist ein rotes komplexes Eisensalz $Na_3[Fe(C_6H_4O_2)_3]$ entstanden.
Bemerkung: Die Eisen(III)-chloridprobe kann auch mit Phlorogluzin (wird dunkelviolett), Pyrogallol (wird braunrot), Gallussäure (wird tiefblau) und anderen aromatischen Hydroxylverbindungen durchgeführt werden.

Dihydroxybenzole als fotografische Entwickler 373

5 Reagenzgläser, Spatellöffel, Reagenzglasgestell, Glasstab, Spritzflasche mit Wasser Silbernitratlösung 5%ig, Kaliumbromidlösung 10%ig, Natriumkarbonatlösung 10%ig, Natriumsulfit, 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin), 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon)

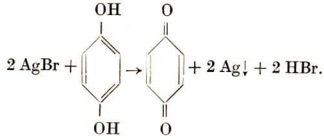
Durchführung: Man fällt in einem Reagenzglas Silberbromid durch Zugabe von 5 ml 10%iger Kaliumbromidlösung zu 7 ml 5%iger Silbernitratlösung, läßt den Niederschlag absetzen und gießt die überstehende Flüssigkeit ab. Dann füllt man das Reagenzglas zu drei Vierteln mit Wasser, schüttelt unter Daumenverschluß, läßt absetzen und trennt wieder durch Dekantieren. Nun gibt man in ein anderes Glas etwa 15 ml 10%ige Natriumkarbonatlösung, versetzt mit einer nicht zu kleinen Spatelspitze Natriumsulfit, löst letzteres durch Schütteln unter Daumenverschluß und verteilt die erhaltene Lösung auf drei Reagenzgläser. Anschließend gibt man in die drei Gläser je eine etwa erbsengroße Menge

a) Brenzkatechin,
b) Resorzin,
c) Hydrochinon.

Zuletzt gibt man in jedes Glas etwas Silberbromid, das man am Anfang des Versuches gefällt hat, und schüttelt.

Ergebnis: Benzkatechin und Hydrochinon reduzieren in alkalischer Lösung belichtetes Silberbromid verhältnismäßig rasch zu metallischem, schwarzem Silber, während das viel schwächer wirkende Resorzin ziemlich lange Zeit zur Reduktion braucht.

Erläuterung: Brenzkatechin und Hydrochinon gehen leicht unter Wasserstoffabgabe in die entsprechenden Chinone über. Deshalb wirken beide Verbindungen kräftig reduzierend, das heißt, sie greifen belichtetes Silberbromid unter Bildung von (schwarzem) Silber an, zum Beispiel:



Hydrochinon p-Chinon

Bei Resorzin besteht keine Möglichkeit, durch Bildung einer entsprechenden chinoiden Verbindung Wasserstoff abzuspalten, weshalb diese Verbindung in der Kälte kaum reduzierend wirkt. Silberbromid wird in diesem Fall nicht durch Ausscheiden von Silber geschwärzt. Die Reduktion von Silberbromid, zum Beispiel durch Hydrochinon, ergibt Bromwasserstoff als Nebenprodukt. Aus Gründen des chemischen Gleichgewichts muß diese Verbindung durch alkalische Zusätze entfernt werden:

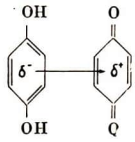
$$2\,HBr + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaBr + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Deshalb wurde Natriumkarbonatlösung zugegeben. Der Zusatz von Natriumsulfit soll verhindern, daß Sauerstoff aus der Luft auf die Dihydroxybenzole einwirkt, wodurch sich die Lösungen oxydieren und schwarzbraun färben würden (vgl. Versuch 370).
Brenzkatechin und Hydrochinon sind Hauptbestandteile einiger fotografischer Entwickler.

374 Darstellung von Chinhydron

Reagenzglas
1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), Eisen(III)-chloridlösung 10 %ig

Durchführung: Man gibt zu einer Eisen(III)-chloridlösung eine konzentrierte wäßrige Hydrochinonlösung (etwa 6,2 g in 100 ml Wasser von 15 °C).
Ergebnis: Nach einiger Zeit scheidet sich ein tiefgrüner Niederschlag ab. Bei starker Abkühlung treten metallisch glänzende Kristalle auf (kristalline Form des Chinhydrons).
Erläuterung: Bei der Oxydation des Hydrochinons durch Eisen(III)-chlorid entsteht p-Chinon. Dieses bildet mit nicht oxydiertem Hydrochinon auf Grund mesomerer beziehungsweise induktiver Effekte ein Addukt, bei denen das eine Ringsystem Elektronenmangel, das andere hingegen Elektronenüberschuß aufweist (Donator-Akzeptor-Komplex):

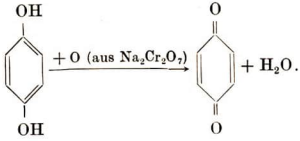


Chinhydron

Darstellung von p-Chinon aus 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon) 375

Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter
1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), Schwefelsäure konzentriert, Natriumdichromat

Durchführung: Eine geringe Menge Hydrochinon wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit etwa der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, gibt tropfenweise gesättigte Natriumdichromatlösung hinzu und erwärmt.
Ergebnis: Es bildet sich p-Chinon, das an seinem stechenden Geruch erkannt werden kann.
Erläuterung:



Hydrochinon p-Chinon

Darstellung von 1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol) 376

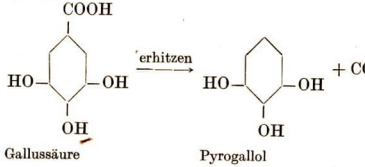
a) Glasstab, Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure) getrocknet, Bariumhydroxidlösung (Barytwasser)
b) Abdampfschale aus Porzellan mit flachem Boden, Uhrglasschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Spritzflasche mit Wasser
3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure)

Durchführung a: Man gibt eine Spatelspitze Gallussäure in ein trockenes Reagenzglas und erhitzt über kleiner Flamme. In die Reagenzglasöffnung hält man einen mit Barytwasser befeuchteten Glasstab.
Ergebnis: Am Glasstab wird eine Trübung sichtbar. Am kalten Teil des Reagenzglases setzt sich eine kristalline Schicht ab.
Durchführung b: Man verteilt eine große Spatelspitze Gallussäure gleichmäßig auf dem flachen Boden einer kleinen Abdampfschale und erhitzt diese langsam auf einem

Asbestdrahtnetz. Wenn sich Rauch bildet, dann bedeckt man die Abdampfschale mit einer Uhrglasschale (Wölbung nach unten) und gibt darauf mit der Spritzflasche etwas Wasser. Nach etwa einer Minute löscht man die Brennerflamme und läßt dann die bedeckte Schale noch einige Zeit ruhig stehen. Anschließend hebt man die Uhrglasschale ab.

Ergebnis: An der Unterseite der Uhrglasschale hat sich ein feinkristalliner Stoff abgeschieden.

Erläuterung: Gallussäure zerfällt beim Erhitzen in 1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol) und Kohlendioxid:



Gallussäure — Pyrogallol

Kohlendioxid wird bei Durchführung a mittels Barytwasser als Bariumkarbonat nachgewiesen. Das entstandene Pyrogallol sublimiert und schlägt sich am kalten Teil des Reagenzglases beziehungsweise an der wassergekühlten Uhrglasschale nieder.

377 1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol) wirkt reduzierend

2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Spritzflasche mit Wasser
1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol), Silbernitratlösung 5 %ig, Ammoniaklösung 10 %ig

Durchführung: Man löst in einem Reagenzglas eine Spatelspitze Pyrogallol in 3 ml Wasser. Dann versetzt man in einem zweiten Reagenzglas 3 ml 5%iger Silbernitratlösung mit so viel Ammoniaklösung, daß sich der anfänglich gebildete Niederschlag eben wieder auflöst, und gießt diese Flüssigkeit in die Pyrogallollösung.

Ergebnis: Die Flüssigkeit wird durch ausgeschiedenes Silber schwarz gefärbt.

Erläuterung: Pyrogallol besitzt auf Grund der benachbarten Hydroxylgruppen stark reduzierende Eigenschaften. Es vermag Silbersalze zu Silber zu reduzieren und dient deshalb auch als fotografischer Entwickler.

Bemerkung: Versetzt man Pyrogallollösung nur mit Silbernitratlösung, so erfolgt auch Reduktion.

378 Absorption von Sauerstoff aus der Luft durch alkalische 1,2,3-Trihydroxybenzol-(Pyrogallol-)lösung

a) Reagenzglas
1,2,3-Trihydroxybenzol-(Pyrogallol-)lösung 5 %ig, Kalilauge (oder Natronlauge) 10 %ig
b) Sauerstoffentwickler, Glasschale, hoher schmaler Standzylinder, kleines Gaseinleitungsrohr
1,2,3-Trihydroxybenzol-(Pyrogallol-)lösung 5 %ig, Natronlauge 10 %ig

Durchführung a: Eine wäßrige Pyrogallollösung wird mit Alkalilauge versetzt. Dann läßt man sie an der Luft stehen.

Ergebnis: Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft von der Oberfläche her braun.

Erläuterung: Die Braunfärbung beruht auf Oxydation durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft.
Durchführung b: Man füllt einen kleinen, schmalen Standzylinder mit Sauerstoff, verdeckt ihn mit einer Glasplatte und stellt ihn dann umgedreht in eine Glasschale, die mit einer alkalischen Pyrogallollösung gefüllt ist. Dann entfernt man die Deckplatte und sorgt durch Umrühren für Durchmischung der Pyrogallollösung.
Ergebnis: Die Pyrogallollösung wird braun gefärbt und steigt langsam im Standzylinder empor.
Bemerkung: Alkalische Pyrogallollösung dient in der Gasanalyse als Absorptionsmittel für Sauerstoff.

Benzaldehyd

Benzaldehyd und FEHLINGsche Lösung 379

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Benzaldehyd, Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: Man mischt in einem Reagenzglas gleiche Mengen FEHLINGscher Lösung I und II (zusammen etwa 4 ml), fügt dann einige Tropfen Benzaldehyd zu und erhitzt unter dauerndem Schütteln zum Sieden. Vorsicht! Neigung zum Siedeverzug! ❗
Ergebnis: Die Lösung bleibt klar, der blaue Farbton ändert sich nicht.
Erläuterung: FEHLINGsche Lösung wird von Benzaldehyd nicht reduziert, da durch die im Reagens enthaltene große Laugenmenge Cannizzaroreaktion eintritt (vgl. Versuche 384, 385).

Reduktion ammoniakalischer Silbernitratlösung durch Benzaldehyd 380

Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter
Benzaldehyd, Silbernitratlösung 5 %ig, Ammoniaklösung 10 %ig, Natronlauge 10 %ig

Durchführung: In einem Reagenzglas gibt man zu 3 ml 5%iger Silbernitratlösung so viel 10%ige Ammoniaklösung, daß sich der anfänglich entstandene Niederschlag eben wieder auflöst, setzt dann noch einige Tropfen Natronlauge und zum Schluß etwas Benzaldehyd zu. Anschließend wird geschüttelt und erwärmt.
Ergebnis: Benzaldehyd reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung zu Silber (teilweise als Silberspiegel) und wird dabei zu Benzoesäure oxydiert, letztere wird in der alkalischen Lösung zum Benzoat umgewandelt:

$$2\,[Ag(NH_3)_2]\,NO_3 + C_6H_5{-}CHO + 3\,NaOH \rightarrow$$

Diammin-silbernitrat — Benzaldehyd

$$2\,Ag\downarrow + C_6H_5\,COONa + 2\,NaNO_3 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

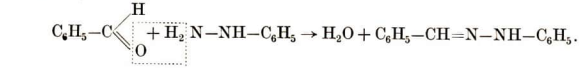
Natriumbenzoat

Benzaldehyd zeigt in diesem Falle ein ähnliches Verhalten wie die aliphatischen Aldehyde.

381 Reaktion von Benzaldehyd mit Phenylhydrazin

2 Reagenzgläser, Brenner, Reagenzglasgestell, Reagenzglashalter
Phenylhydrazin, Benzaldehyd, Äthanol (Äthylalkohol) Brennspiritus, Äthansäure (Essigsäure) konzentriert (Eisessig)

Durchführung: Man löst 1 g Phenylhydrazin in 1 ml konzentrierter Äthansäure und 6 ml Wasser. Dann mischt man in einem Reagenzglas 1 ml Äthanol mit 5 bis 6 Tropfen Benzaldehyd und ebensoviel Phenylhydrazinäthanatlösung. Das Gemisch wird einige Zeit unter beständigem Schütteln erwärmt. Zuletzt läßt man es abkühlen.
Ergebnis: Beim Abkühlen bildet sich ein Niederschlag von Benzaldehydphenylhydrazon.
Erläuterung:



Benzaldehyd Phenylhydrazin Benzaldehydphenylhydrazon

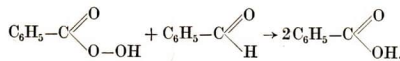
Die Kondensation mit Phenylhydrazin entspricht derjenigen der aliphatischen Aldehyde.
Benzaldehydphenylhydrazon ist eine kristalline Verbindung mit der Schmelztemperatur 156 °C und kann zur Identifizierung des Benzaldehyds dienen.

382 Verhalten von Benzaldehyd an der Luft

Glasplatte, Glasstab
Benzaldehyd

Durchführung: Man streicht auf einer Glasplatte Benzaldehyd zu einem dünnen Film aus und läßt Luft darauf einwirken.
Ergebnis: Nach einigen Stunden haben sich Kristalle von Benzoesäure gebildet.
Erläuterung:

Benzaldehyd Benzoepersäure



Benzoesäure

Bemerkung: Unter Umständen verläuft der Versuch negativ, denn völlig reiner Benzaldehyd zeigt diese Reaktion nicht. Man nimmt an, daß Schwermetallsalze — auch in Spuren — die Oxydation des Benzaldehyds katalytisch beschleunigen. Es empfiehlt sich daher, Spuren von Schwermetallsalzen, zum Beispiel Kupfersulfat, als Katalysator von vornherein hinzuzusetzen.

3 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Tropfpipette, Glastrichter mit Rundfilter, Reagenzglasgestell
Benzaldehyd, Kaliumpermanganatlösung 6 %ig, Natronlauge 10 %ig, Salzsäure 10 %ig

Durchführung a: Man mischt in einem Reagenzglas 10 Tropfen Benzaldehyd mit etwa 8 ml 6%iger Kaliumpermanganatlösung und erhitzt unter dauerndem Schütteln zum Sieden. — Das Eintragen des Benzaldehyds in das Reagenzglas muß mittels einer Tropfpipette so erfolgen, daß nichts von der Substanz an den oberen Teil des Glases geschmiert wird, da dorthin keine Permanganatlösung gelangt.
Ergebnis: Nach kurzer Zeit ist der charakteristische Bittermandelgeruch verschwunden. Im Reagenzglas hat sich ein brauner Niederschlag von Mangan(IV)-oxidhydrat ausgeschieden.
Erläuterung: Benzaldehyd wurde zur (geruchlosen) Benzoesäure oxydiert, die zum Teil als Kaliumbenzoat vorliegt. Das Kaliumpermanganat wurde zum Mangan (IV)-oxidhydrat reduziert:

$$3\,C_6H_5{-}CHO + 2\,KMnO_4 + H_2O \rightarrow C_6H_5{-}COOH + 2\,C_6H_5COOK + 2\,MnO(OH)_2$$

Benzaldehyd — Kalium-permanganat — Benzoesäure — Kalium-benzoat — Mangan(IV)-oxidhydrat

Durchführung b: Man nimmt die gleichen Mengen Benzaldehyd und Kaliumpermanganatlösung wie bei Durchführung a, fügt aber noch etwa 4 ml 10%ige Natronlauge hinzu und erhitzt dann unter dauerndem Schütteln zum Sieden. (Vorsicht! Gefahr des Siedeverzuges!) Dann wird filtriert und dem klaren Filtrat 10%ige Salzsäure in kleinen Anteilen zugesetzt.
Ergebnis: Der Bittermandelgeruch ist verschwunden. Im Reagenzglas hat sich anfangs eine grüne Lösung (Manganatbildung), dann wieder ein brauner Niederschlag (Mangan(IV)-oxidhydrat) gebildet.
Erläuterung: Die Oxydation verläuft wie unter a beschrieben. Die Benzoesäure ist jedoch diesmal vollständig in leichtlösliche Alkalibenzoate übergeführt worden:

$$3\,C_6H_5{-}CHO + 2\,KMnO_4 + NaOH \rightarrow C_6H_5{-}COONa + 2\,C_6H_5{-}COOK + 2\,MnO(OH)_2.$$

Natriumbenzoat — Kaliumbenzoat

Die Alkalibenzoate befinden sich nach der Filtration im (klaren) Filtrat und werden durch den Salzsäurezusatz zerlegt:

$$C_6H_5{-}COONa + 2\,C_6H_5{-}COOK + 3\,HCl \rightarrow 3\,C_6H_5{-}COOH + NaCl + 2\,KCl.$$

Benzoesäure

Benzoesäure wird frei und trübt infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit das Filtrat.
Bemerkung: Die Grünfärbung, die am Anfang der Reaktion im Reagenzglas zu beobachten war, beruht auf der Bildung von (wasserlöslichen, grüngefärbten) Alkalimanganaten:

$$2\,KMnO_4 + C_6H_5{-}CHO + 3\,NaOH \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2MnO_4 + C_6H_5{-}COONa + 2H_2O.$$

Kalium-manganat — Natrium-manganat

Die Manganate werden dann weiter zum Mangan(IV)-oxidhydrat reduziert.

384 Disproportionierung von Benzaldehyd durch alkoholische Kalilauge

2 Erlenmeyerkolben, Destillierkolben, Trichter, Filtrierpapier, Brenner, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial, Stopfen
Benzaldehyd, alkoholische Kalilauge 10%ig, Äthoxyäthan (Diäthyläther), Kalziumchlorid wasserfrei (in Stücken), Salzsäure konzentriert, blaues Lackmuspapier

Die Reaktion erfordert 2 Tage.
Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben werden unter dauerndem Umschütteln 8 g Benzaldehyd in 40 ml 10%iger alkoholischer Kalilauge gelöst. Das Gemisch wird erwärmt. Nach etwa 10 bis 15 min ist eine Emulsion entstanden. Nun verschließt man den Erlenmeyerkolben mit einem Stopfen und läßt ihn über Nacht stehen. Am folgenden Tage gibt man gerade so viel Wasser hinzu, wie nötig ist, um den ausgeschiedenen Kristallbrei zu lösen. Diese Lösung wird mit etwa 10 ml Äthoxyäthan extrahiert. Durch Dekantieren wird die Ätherschicht in einen zweiten Erlenmeyerkolben gebracht und der Rückstand nochmals mit Äther geschüttelt. Beide Ätherauszüge werden durch Zugabe von Kalziumchloridstücken getrocknet. Schließlich filtriert man, bringt das Filtrat in einen kleinen Destillierkolben und destilliert das Äthoxyäthan ab. (Vorsicht!)
Ergebnis: Im Destillierkolben bleibt als Rückstand Benzylalkohol.
Weiterführung: Die wäßrige Lösung, die beim Ausschütteln zurückbleibt, wird mit Salzsäure angesäuert (Prüfung mit Lackmuspapier).
Ergebnis: Es fällt Benzoesäure aus.
Erläuterung: Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge werden aromatische Aldehyde zu Alkohol und Säure disproportioniert (CANNIZZAROsche Reaktion):

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2\,C_6H_5{-}CHO} + KOH \rightarrow \underset{\text{Kaliumbenzoat}}{C_6H_5{-}COOK} + \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5{-}CH_2{-}OH}.$$

Der Benzylalkohol ist leicht löslich in Äthoxyäthan und läßt sich daher mit Hilfe dieses Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch abtrennen. Kaliumbenzoat löst sich gut in Wasser. Durch Zugabe von etwas konzentrierter Salzsäure wird Benzoesäure ausgefällt:

$$\underset{\substack{\text{Kaliumbenzoat}\\(\text{gut wasserlöslich})}}{C_6H_5{-}COOK} + HCl \rightarrow \underset{\substack{\text{Benzoesäure}\\(\text{schlecht wasserlöslich})}}{C_6H_5{-}COOH} + KCl.$$

Unter den aliphatischen Aldehyden zeigt für gewöhnlich nur das Methanal die CANNIZZAROsche Reaktion (Versuch 103). Bei den übrigen aliphatischen Aldehyden verläuft unter diesen Bedingungen die Aldol-Polymerisation mit viel größerer Geschwindigkeit als die Disproportionierung. Beim Benzaldehyd hingegen erfolgt die CANNIZZAROsche Reaktion so schnell, daß zum Beispiel die (alkalische) FEHLINGsche Lösung nicht mehr reduziert werden kann.

385 Disproprotionierung von Benzaldehyd (vereinfachte Versuchsdurchführungen)

a) 2 Reagenzgläser (160 mm × 16 mm), Stopfen, Spritzflasche mit Wasser, Glastrichter mit Rundfilter, Tropfpipette Meßzylinder 10 ml
Benzaldehyd, alkoholische Kalilauge 10%ig, Salzsäure konzentriert

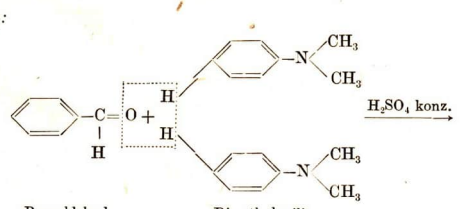
b) 2 Reagenzgläser, Stopfen, Spritzflasche mit Wasser, Glastrichter mit Rundfilter, Tropfpipette, Brenner
Benzaldehyd, Kaliumhydroxid (Plätzchen), Salzsäure konzentriert

Durchführung a: Man gibt in ein Reagenzglas 10 Tropfen Benzaldehyd, setzt 4 ml 10%ige alkoholische Kalilauge zu, verschließt das Glas mit einem Stopfen, schüttelt einige Zeit und stellt es ab. Am nächsten Tag ist die Mischung durch Benzoatbildung fest. Dann löst man mit der doppelten Menge Wasser, filtriert und versetzt das klare Filtrat mit konzentrierter Salzsäure in kleinen Anteilen. Es darf keinesfalls zu viel Salzsäure zugesetzt werden. Wichtig ist, daß für diesen Versuch reiner Benzaldehyd verwendet wird.
Ergebnis: Es fällt ein weißer Niederschlag von Benzoesäure aus.
Durchführung b: Man gibt in ein Reagenzglas 4 Plätzchen Kaliumhydroxid, setzt 15 Tropfen Wasser hinzu und schüttelt, bis Lösung erfolgt ist. Eventuell wird leicht erwärmt. Dann fügt man 20 Tropfen Benzaldehyd zu, schüttelt wieder, verschließt das Glas mit einem Stopfen und stellt es bis zum nächsten Tage ab. Dann wird das inzwischen fest gewordene Reaktionsgemisch mit etwa der doppelten Menge Wasser versetzt, geschüttelt und filtriert. Zum klaren Filtrat gibt man tropfenweise konzentrierte Salzsäure.
Ergebnis: Auch hier fällt ein weißer Niederschlag von Benzoesäure aus.
Erläuterung a und b: Sowohl durch alkoholische Kalilauge als auch durch konzentrierte (wäßrige) Kalilauge erfolgt Disproportionierung des Benzaldehyds (Cannizzarosche Reaktion). Näheres siehe Erläuterungen zu Versuch 384!

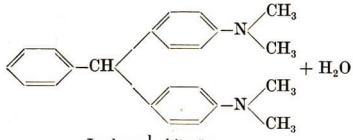
Darstellung von Malachitgrün aus Benzaldehyd 386

Kühlgefäß mit Wasser, Eis, Meßzylinder, Erlenmeyerkolben, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Benzaldehyd, Dimethylanilin, Blei(IV)-oxid, Schwefelsäure konzentriert, Salzsäure konzentriert

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben mischt man 2 ml Benzaldehyd mit 4 ml Dimethylanilin $C_6H_5 \cdot N \cdot (CH_3)_2$ und gibt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Das Gemisch wird vorsichtig mit kleiner Flamme etwa 10 min erwärmt. Beim Erkalten bildet es eine gelbbraune, steife Masse.
Ergebnis: Es hat sich die „Leukoverbindung" das Malachitgrüns gebildet. Sie ist in reinem Zustand farblos, hier jedoch infolge Verunreinigung durch Dimethylanilin gelbbraun.
Erläuterung:



Benzaldehyd Dimethylanilin



Leukomalachitgrün

oder

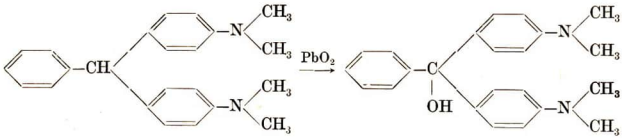
$$C_6H_5{-}CHO + 2\,C_6H_5{-}N(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5{-}CH\begin{cases} C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \\ C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \end{cases} + H_2O$$

Benzaldehyd Dimethylanilin Leukomalachitgrün

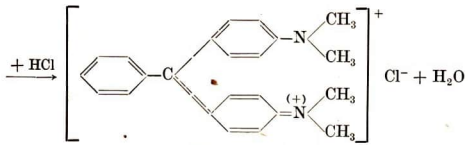
Weiterführung: Man setzt den Kolben in ein Kühlgefäß, das Wasser und Eisstückchen enthält, und gibt unter kräftigem Schütteln 15 ml Wasser und 2 bis 3 ml konzentrierte Salzsäure sowie eine geringe Menge reines Blei(IV)-oxid hinzu.

Ergebnis: Die Lösung wird grün.

Erläuterung: Die Leukoverbindung (Leukomalachitgrün) wird zu dem entsprechenden Karbinol oxydiert, das bei Einwirkung von Salzsäure unter Wasseraustritt das Malachitgrün, ein Farbsalz, bildet:



Leukomalachitgrün (farblos) Malachitgrünbase (farblos)



Malachitgrün (grün)

Darstellung von Nitrobenzol 387

Vorarbeiten:
Erlenmeyerkolben (100 ml), Meßzylinder
Schwefelsäure konzentriert, Salpetersäure konzentriert

Durchführung:
Kühlwasser, Standzylinder, Thermometer (0 bis 100 °C), Brenner, Tropfpipette
Nitriersäure (Vorarbeiten), Benzol

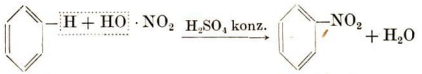
Vorsicht! Nitrobenzoldämpfe sind giftig! Nitrobenzol dringt durch die menschliche Haut ins Körperinnere und schädigt die roten Blutkörperchen. ❗

Vorarbeiten (Herstellung von Nitriersäure): In einem Erlenmeyerkolben werden unter ständigem Umschütteln zu 13 ml konzentrierter Schwefelsäure langsam 10 ml konzentrierte Salpetersäure gegeben. Die Lösung läßt man abkühlen.

Durchführung: In die vorbereitete Nitriersäure läßt man langsam unter Kühlung 9 ml Benzol eintropfen und schüttelt nach jedem Benzolzusatz kräftig um. Während der Reaktion soll die Temperatur des Gemisches nicht über 50 °C ansteigen, da sich sonst ein Gemisch von Mono- und Dinitrobenzol bildet. Ist alles Benzol zugesetzt, so schüttelt man noch einige Minuten und hält dabei die Temperatur durch gelindes Erwärmen auf 50 °C. Anschließend gießt man die Flüssigkeit in den mit Wasser gefüllten Standzylinder.

Ergebnis: Ölige Tropfen sinken zu Boden.

Erläuterung: Salpetersäure reagiert mit Benzol unter Bildung von Nitrobenzol, wobei die konzentrierte Schwefelsäure wasserbindend wirkt:



Benzol — Nitrobenzol

Gießt man das Stoffgemisch nach Beendigung der Reaktion in Wasser, so sinkt Nitrobenzol ($\varrho = 1{,}20$), da es spezifisch schwerer als Wasser ist, als ölige Flüssigkeit zu Boden. Nicht umgesetztes Benzol schwimmt auf dem Wasser. Dekantiert man nun die Hauptmenge des Wassers und rührt die Restflüssigkeit gut um, dann kann man deutlich den Bittermandelgeruch des Nitrobenzols feststellen („falsches Bittermandelöl").

Darstellung von o-Nitrophenol 388

Kühlgefäß, Rundkolben (250 ml), Becherglas als Vorlage, Meßzylinder, Rundkolben (750 ml), Mohrscher oder Liebig-Kühler, Thermometer, 2 Brenner, 2 Asbestdrahtnetze, 2 Dreifüße, Stativmaterial, 2 doppelt durchbohrte Stopfen, Schlauchverbindungen, Glasrohre 8 mm Außendurchmesser, Büchnertrichter, Saugkolben, Filtrierpapier
Phenol, Salpetersäure 28 %ig ($\varrho = 1{,}17$)

Durchführung: 3 g Phenol werden in einem Rundkolben (250 ml) tropfenweise mit so viel Wasser versetzt, daß gerade eine Lösung entsteht. Dann gibt man 18 ml 28 %ige

Salpetersäure ($\varrho = 1{,}17$) langsam und unter Schütteln in kleinen Mengen hinzu; dabei wird der Kolben in Kühlwasser getaucht und die Temperatur zwischen 20 bis 25 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch bleibt nun etwa eine Stunde stehen, wobei öfter umgeschüttelt wird.

Ergebnis: Am Boden des Kolbens sondert sich ein dunkelgefärbtes Öl ab.

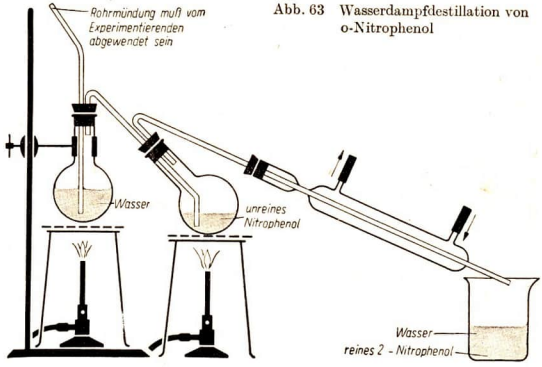


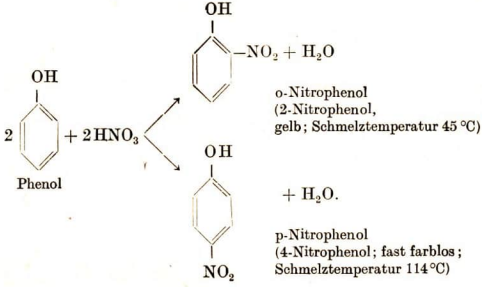
Abb. 63 Wasserdampfdestillation von o-Nitrophenol

Weiterführung: Man versetzt nun mit dem doppelten Volumen Wasser und schüttelt. Dann läßt man absetzen (Bildung von zwei Schichten), gießt die wäßrige Schicht ab und wäscht das Öl noch zweimal mit Wasser. Nach dem Abgießen des Wassers destilliert man das 2-Nitrophenol (o-Nitrophenol) mit Wasserdampf ab. Der Aufbau der Apparatur geschieht nach Abbildung 63. Der Rundkolben (750 ml) wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und erhält ein langes, fast bis zum Boden des Kolbens reichendes Glasrohr, das als Sicherheitsventil dient. Das Dampfzuleitungsrohr zum (schräggestellten) Rundkolben muß die in der Abbildung gezeigte Form haben und ebenfalls fast bis zum Boden des Kolbens reichen. An das Gasableitungsrohr des Kolbens schließt man einen Kühler mit Vorlage an und legt den Kolben schräg, wie es Abbildung 63 zeigt. Nun erhitzt man das Wasser im Stehkolben bis zum Sieden und erwärmt das Öl mit kleingedrehter Flamme bis nahe zur Siedetemperatur, damit sich nicht zu viel Kondenswasser im Kolben sammelt. Während der Wasserdampfdestillation läßt man das Kühlwasser sehr langsam durch den Kühler fließen; er darf nicht kalt werden, da dann das Nitrophenol auskristallisiert und das Kühlrohr verstopft. Sollte sich trotzdem o-Nitrophenol als Festsubstanz im Kühlrohr abscheiden, dann stellt man das Kühlwasser für einige Zeit ab. Das Kühlrohr wird warm, wodurch das o-Nitrophenol schmilzt.

Ergebnis: Bei der Wasserdampfdestillation sammeln sich in dem als Vorlage dienenden Becherglas gelbes, kristallisiertes o-Nitrophenol und viel Wasser an.

Weiterführung: Man saugt die Kristallmasse im Büchnertrichter ab, preßt sie zwischen Filterpapier und läßt an der Luft trocknen.

Erläuterung: Phenol kann viel leichter nitriert werden als Benzol (siehe Versuch 387). Die Nitrierung erfolgt schon bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure ohne Temperaturerhöhung. Da die Hydroxylgruppe des Phenols zu den Substituenten erster Ordnung gehört, entstehen bei der Nitrierung ortho- und para-Nitrophenol. Beide werden durch Wasserdampfdestillation getrennt. Nur das o-Nitrophenol besitzt bei 100 °C einen merklichen Dampfdruck und ist mit Wasserdampf flüchtig. Im Destillationskolben bleibt verunreinigtes p-Nitrophenol zurück, das in reinem Zustand fast farblos ist.

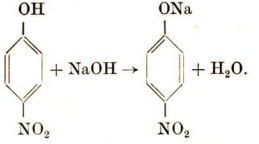


Reagenzglas
p-Nitrophenol, Natronlauge 10 %ig

Durchführung: Man löst eine geringe Menge p-Nitrophenol in verdünnter Alkalilauge.

Ergebnis: Das fast farblose p-Nitrophenol wird von der Alkalilauge mit intensiv gelber Farbe gelöst.

Erläuterung:

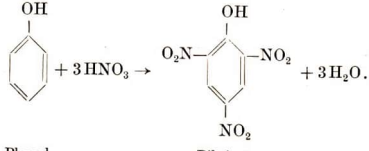


p-Nitrophenol (fast farblos) Natrium-p-nitrophenolat (gelb)

390 Darstellung von 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure)

2 Erlenmeyerkölben, Trichter mit Rundfilter, Kristallisierschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Glasstab, Tropfpipette, Gefäß mit Eiswasser, Meßzylinder (10 ml)
Phenol, Salpetersäure 50%ig

Durchführung: Etwa 2 g Phenol werden im Erlenmeyerkolben durch Zugabe einer ganz geringen Menge Wasser verflüssigt und dann portionenweise unter Schütteln mit 10 ml 50%iger Salpetersäure versetzt. Anschließend wird das Gemisch vorsichtig bis zum Sieden erhitzt, wobei man ständig umrührt. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten.
Ergebnis: Es scheidet sich eine dunkelgefärbte Masse ab.
Weiterführung: Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wird abgetrennt und in siedendem Wasser gelöst. Dann wird noch heiß filtriert und das Gefäß mit dem Filtrat durch Einstellen in Eiswasser gekühlt; Pikrinsäure scheidet sich in Form gelber Blättchen aus.
Erläuterung: Die Hydroxylgruppe erleichtert als Substituent erster Ordnung die Substitution in den beiden o-Stellungen und in der p-Stellung. Die Salpetersäure wirkt bei den vorliegenden Bedingungen nicht nur nitrierend, sondern auch oxydierend, wodurch verschiedene dunkelgefärbte Reaktionsprodukte entstehen:



Phenol — Pikrinsäure

Vorsicht! Pikrinsäure und ihre Salze sind giftig und in trockenem Zustand außerdem explosiv.

391 Reaktion von 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure)

Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglas
2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure), blaues Lackmuspapier

Durchführung: Man löst Pikrinsäure in Wasser und prüft die Reaktion der Lösung mit blauem Lackmuspapier.
Ergebnis: Pikrinsäure löst sich mit gelber Farbe; blaues Lackmuspapier färbt sich rot.
Erläuterung: Pikrinsäure ist im Gegensatz zum Phenol eine verhältnismäßig starke Säure, d. h., sie ist weitgehend dissoziiert. (Die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure beträgt $4{,}2 \cdot 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot l^{-1}}$.) Das in wäßriger Lösung vorliegende Anion bedingt die Gelbfärbung der Lösung.

392 Färbung und Dissoziation von 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure)

2 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser
2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure), Petroläther, Salzsäure konzentriert

Durchführung a: In einem Reagenzglas erwärmt man wenig Pikrinsäure mit Petroläther.
Ergebnis: Es entsteht eine farblose Lösung.
Erläuterung: Pikrinsäure ist in Petroläther nicht dissoziiert und deshalb farblos.
Weiterführung: Man schüttelt das Gemisch mit Wasser.
Ergebnis: Die gelbe Farbe tritt wieder auf.
Erläuterung: Das in wäßriger Lösung auftretende Anion der Pikrinsäure bewirkt die Gelbfärbung der Lösung.
Durchführung b: Eine wäßrige Pikrinsäurelösung wird mit Salzsäure im Überschuß versetzt.
Ergebnis: Die Gelbfärbung der Lösung geht zurück.
Erläuterung: Die Dissoziation der Pikrinsäure wird durch Zusatz von Wasserstoffionen (bzw. Hydroniumionen) der Salzsäure stark herabgesetzt. Für die Dissoziation der Pikrinsäure gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[H^+]\cdot[X^-]}{[HX]} = K, \quad \text{wobei} \quad X^- = O_2N-C_6H_2(O^-)(NO_2)-NO_2 \quad \text{ist.}$$

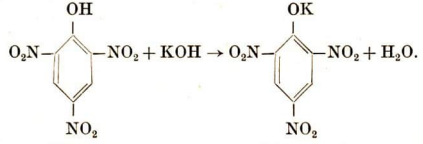
Setzt man Salzsäure hinzu, die vollständig dissoziiert ist, so vermehrt man die Konzentration der Wasserstoffionen (bzw. Hydroniumionen) beträchtlich. Damit der Wert von K erhalten bleibt, muß X^- abnehmen, was durch Bildung von undissoziiertem HX unter entsprechendem Rückgang der Färbung geschieht.

Becherglas, Brenner, Spritzflasche mit Wasser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Glasstab
2,4,6-Trinitrophenol-(Pikrinsäure-)lösung 1%ig, Natурseide weiß, Schafwolle weiß, Ammoniaklösung 10%ig

Durchführung: Man kocht weiße Wolle und weiße Seide längere Zeit in Pikrinsäurelösung.
Ergebnis: Wolle und Seide werden gelb gefärbt.
Weiterführung: Die gelbgefärbten Stoffe werden in verdünnter Ammoniaklösung leicht erwärmt.
Ergebnis: Die gefärbten Stoffe werden entfärbt.
Erläuterung: Pikrinsäure gehört zu den sauren Farbstoffen. Das freie Pikrinsäureanion ist gelb gefärbt. Daher sind wäßrige Lösungen, in denen Pikrinsäure weitgehend dissoziiert ist, stärker gelb gefärbt als die kristallisierte Säure (siehe Versuch 392). Das Anion bindet sich nur locker mit den basischen Gruppen der Eiweißmoleküle tierischer Fasern (Naturseide und Wolle), daher ist diese Verbindung wenig beständig. Technisch spielt die Pikrinsäure als Farbstoff keine Rolle mehr, weil die Färbung weder wasserbeständig noch lichtecht ist.

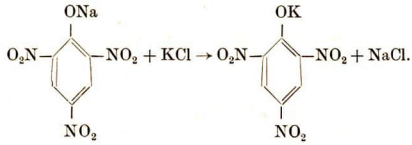
a) 2 Reagenzgläser, Trichter mit Rundfilter, Spritzflasche mit Wasser, Glasrohr 1 m lang, Uhrglasschale, Brenner
2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure), Kalilauge 10%ig, Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Holzspan
b) Reagenzglas
Natriumpikrat, Kaliumchlorid

Durchführung a: Eine konzentrierte alkoholische Pikrinsäurelösung wird mit 10%iger Kalilauge versetzt.
Ergebnis: Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag von Kaliumpikrat, das in Wasser schwer löslich ist.
Weiterführung: Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und anschließend mit Äthanol und trocknet ihn an der Luft. Eine sehr kleine Probe des Niederschlages bringt man mit Hilfe eines Pappstreifens oder Holzspans, den man in das Ende eines etwa 1 m langen Glasrohres gesteckt hat, vorsichtig in die Flamme.
Ergebnis: Kaliumpikrat brennt explosiv ab.
Vorsicht! Trockenes Pikrat darf nicht aufbewahrt werden, da sonst Explosionsgefahr besteht.
Erläuterung:



Pikrinsäure — Kaliumpikrat

Die gut kristallisierenden Salze der Pikrinsäure sind gelb oder rot gefärbt. Sie sind sehr explosiv und zum Teil äußerst stoß- und schlagempfindlich, besonders die Schwermetallsalze, zum Beispiel Silber- und Bleipikrat.
Durchführung b: Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von Natriumpikrat mit einer verdünnten (1- bis 2%igen) Kaliumchloridlösung.
Ergebnis: Es bildet sich ein Niederschlag von Kaliumpikrat.
Erläuterung:



Natriumpikrat — Kaliumpikrat

Kaliumpikrat ist weniger löslich als das Natriumsalz und kristallisiert deshalb aus der Lösung aus.

Vorsicht! Aminobenzol ist ein starkes Blutgift und daher gesundheitsschädlich. Man vermeide das Einatmen von Aminobenzoldämpfen und führe die Versuche nur unter dem Abzug oder bei geöffnetem Fenster durch!

a) 2 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser, Glasstab Nitrobenzol, Salzsäure 10%ig, Natronlauge 30%ig, Eisenfeilspäne

b) Rundkolben (250 ml), durchbohrter Stopfen, Dreifuß, Kühlwassergefäß (z.B. Kristallisierschale), Steigrohr, Wasserbad, Mohrscher Kühler, Becherglas als Vorlage, Scheidetrichter, Einrichtung zur Wasserdampfdestillation nach Abbildung 63 (s.S. 278) Nitrobenzol, Salzsäure konzentriert, Zinkpulver, Äthoxyäthan (Diäthyläther), Natronlauge 50%ig, Lackmuspapier, Kalziumchlorid (wasserfrei)

Durchführung a (Kleinversuch): Man gibt eine Spatelspitze Eisenfeilspäne in ein Reagenzglas, fügt zuerst 10 Tropfen Nitrobenzol und dann 3 ml 10%ige Salzsäure hinzu und schüttelt etwa 8 bis 10 min. Sollte sich aus den Eisenfeilspänen und dem Nitrobenzol ein Klümpchen gebildet haben, so rührt man mit einem Glasstab um.
Ergebnis: Falls beim Eintragen des Nitrobenzols in das Reagenzglas keine Substanz an den oberen Teil des Glases geschmiert wurde, kann man die chemische Umsetzung des Nitrobenzols am Verschwinden des Bittermandelgeruches feststellen.
Weiterführung: Zum Nachweis, daß sich Aminobenzol gebildet hat, führt man die Versuche 303 und 399 durch.
Erläuterung: Eisen reagiert mit Salzsäure unter Bildung von atomarem Wasserstoff, der Nitrobenzol zu Aminobenzol reduziert.

$$3\,Fe + 6\,H^+ \rightarrow 3\,Fe^{2+} + 6\,H,$$

$$C_6H_5{-}NO_2 + 6\,H \rightarrow C_6H_5{-}NH_2 + 2\,H_2O.$$

Das entstandene Aminobenzol setzte sich sofort mit Salzsäure zu Phenylammoniumchlorid um (vgl. Versuch 397).
Durchführung b: In dem Rundkolben werden 6 g Nitrobenzol und 12 g Zinkpulver gemischt. Der Kolben wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein langes Steigrohr führt. Zu diesem Gemisch gibt man durch das Steigrohr konzentrierte Salzsäure in vier Anteilen zu je 8 ml. Nach jedem Zusatz muß sorgfältig umgeschüttelt werden. Wenn sich das Reaktionsgemisch zu stark erwärmt, wird durch Eintauchen des Kolbens in Wasser gekühlt, ohne jedoch dadurch die Reaktion ganz zu unterdrücken. Nachdem sich die Reaktion gemäßigt hat, entfernt man das Steigrohr und setzt den Rundkolben in ein zum Sieden erhitztes Wasserbad, um das überschüssige Nitrobenzol zu vertreiben.
Wenn der Nitrobenzolgeruch nicht mehr wahrnehmbar ist, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit 50%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht (Prüfung mit rotem Lackmuspapier). Um das Aminobenzol zu isolieren, muß man eine Wasserdampfdestillation vornehmen, denn Aminobenzol ist mit Wasserdampf flüchtig (Beschreibung siehe Versuch 388). In der Vorlage sammelt sich ein trübes Destillat an, eine Emulsion aus Aminobenzol und Wasser. Aus diesem setzt sich nach einiger Zeit das Aminobenzol als ölige Schicht ab. Nun schüttelt man es mit Äthoxyäthan im

Scheidetrichter aus, trennt die ätherische Schicht ab, trocknet sie durch Hinzufügen einiger Stückchen Kalziumchlorid und dampft dann das Äthoxyäthan ab (Vorsicht!). *Ergebnis:* Das Aminobenzol bleibt als braune, ölige Flüssigkeit zurück. (Nur im ganz reinen Zustand ist es farblos!) Die Siedetemperatur liegt bei 184 °C.
Erläuterung: Zink reagiert mit Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung:

$$Zn + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\,H.$$

Durch den gebildeten naszierenden Wasserstoff wird Nitrobenzol zu Aminobenzol reduziert:

$$C_6H_5{-}NO_2 + 6\,H \rightarrow C_6H_5{-}NH_2 + 2\,H_2O.$$

Nitrobenzol (in statu nascendi) Aminobenzol

Aminobenzol ist eine schwache Base und bildet daher in der stark salzsauren Lösung ein Salz:

$$C_6H_5{-}NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3]Cl \text{ (siehe Versuch 397).}$$

Phenyl-ammoniumchlorid (Anilinhydrochlorid)

Durch Alkalilauge wird Aminobenzol aus dem Salz freigesetzt:

$$[C_6H_5NH_3]Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5{-}NH_2 + NaCl + H_2O.$$

Bemerkung: Technisch wird die Reduktion nicht mit Zink, sondern mit Eisen durchgeführt.

396 Fällung von Eisen(III)-hydroxid durch Aminobenzol (Anilin)

Reagenzglas, Tropfpipette, Reagenzglashalter, Brenner
Aminobenzol (Anilin), Eisen(III)-chloridlösung 10 %ig, Lackmuspapier

Vorprüfung: Man schüttelt zwei Tropfen Aminobenzol mit etwa 5 ml Wasser im Reagenzglas und prüft die Lösung mit Lackmuspapier.
Ergebnis: Das Lackmuspapier bleibt unverändert: neutrale Reaktion.
Durchführung: Die Lösung wird mit einigen Tropfen Eisen(III)-chloridlösung versetzt und das Gemisch erhitzt.
Ergebnis: Es bildet sich ein brauner Niederschlag von Eisen(III)-hydroxid.
Erläuterung: Die wäßrige Lösung des Aminobenzols reagiert gegen Lackmus noch neutral, da es eine sehr schwache Base ist. Es bildet mit Wasser in geringem Umfang Phenylammoniumhydroxid, das in Ionen dissoziiert (in der Kälte in geringem, beim Erhitzen in verstärktem Maße), so daß Hydroxidionen in der Lösung vorhanden sind:

$$C_6H_5{-}NH_2 + HOH \rightleftarrows [C_6H_5NH_3]^+ + OH^-.$$

Aminobenzol Phenylammoniumhydroxid

Gibt man zu der wäßrigen Lösung von Aminobenzol Eisen(III)-ionen, so reicht die vorhandene Hydroxidionenkonzentration aus, um das Löslichkeitsprodukt von Eisen(III)-hydroxid zu erreichen und dieses auszufällen. Da das Gleichgewicht zwischen Aminobenzol und Phenylammoniumhydroxid durch den Verbrauch an

Hydroxidionen gestört ist, wird es durch Reaktion von weiterem Aminobenzol mit Wasser wiederhergestellt.

Phenylammoniumchlorid (Anilinhydrochlorid) 397

Reagenzglas, Tropfpipette, Becherglas (250 ml, niedrige Form), Spritzflasche mit Wasser, Uhrglasschale (80 mm Durchmesser), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Aminobenzol (Anilin), Salzsäure konzentriert, blaues Lackmuspapier

Durchführung: Man schüttelt 10 Tropfen Aminobenzol mit 3 ml Wasser, gibt zu der entstehenden Emulsion etwa 0,5 ml konzentrierte Salzsäure und schüttelt wieder.
Ergebnis: Die Lösung wird klar.
Weiterführung: Die klare Lösung gießt man auf eine Uhrglasschale, die man auf ein Becherglas mit siedendem Wasser setzt. Nach kurzer Zeit ist das Wasser beziehungsweise die Salzsäure verdampft, und zurück bleibt ein weißer, kristalliner Stoff. Man löst ihn in Wasser und prüft die Reaktion der Lösung mit blauem Lackmuspapier.
Ergebnis: Die Lösung reagiert sauer.
Erläuterung: Aminobenzol ist nur wenig in Wasser löslich. Mit Salzsäure reagiert Aminobenzol unter Bildung eines wasserlöslichen Salzes, des Phenylammoniumchlorids:

$$\underset{\substack{\text{Aminobenzol}\\(=\text{ Phenylderivat des}\\\text{Ammoniaks})}}{C_6H_5{-}NH_2} + HCl \rightarrow \underset{\substack{\text{Phenylammoniumchlorid}\\(\text{Anilinhydrochlorid})}}{[C_6H_5NH_3]^+Cl^-}.$$

Beim Eindampfen (Abrauchen) der klaren Lösung auf dem Wasserbad kristallisiert reines Phenylammoniumchlorid aus. Phenylammoniumchlorid ist das Salz einer starken Säure (Salzsäure) und einer sehr schwachen Base (Aminobenzol). In wäßriger Lösung hydrolysiert es weitgehend:

$$[C_6H_5NH_3]^+Cl^- + H_2O \rightleftarrows [C_6H_5NH_3]OH + H^+ + Cl^-$$

$$[C_6H_5NH_3]OH \rightleftarrows C_6H_5{-}NH_2 + H_2O.$$

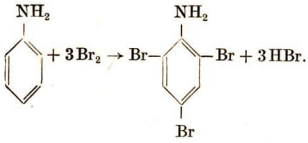
Die Hydrolyse bewirkt demnach einen Zerfall des Phenylammoniumchlorids in Aminobenzol und Salzsäure. Die (starke) Salzsäure ist die Ursache für die saure Reaktion der wäßrigen Lösung des Salzes.

Reaktion von Aminobenzol (Anilin) mit Brom 398

2 Reagenzgläser, Stopfen, Trichter mit Rundfilter, Reagenzglasgestell, Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser
Aminobenzol (Anilin), Bromwasser

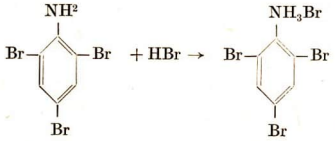
Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas 2 Tropfen Aminobenzol, setzt 10 ml Wasser zu, verschließt das Glas mit einem Stopfen, schüttelt kräftig und filtriert. Das klare Filtrat wird mit Bromwasser versetzt.
Ergebnis: Es fällt ein gelblichweißer Niederschlag aus.
Erläuterung: Die Aminogruppe ist ähnlich wie die Hydroxylgruppe (vgl. Versuch 367) ein Substituent erster Ordnung, weshalb die Wasserstoffatome des Kernes in ortho-

und para-Stellung reaktionsfähiger als in Benzol sind. Bei Zugabe von Bromwasser werden diese Wasserstoffatome leicht substituiert, und es bildet sich primär 2,4,6-Tribrom-aminobenzol:



Aminobenzol — 2,4,6-Tribrom-aminobenzol — Bromwasserstoff

Ein Teil des als Nebenprodukt entstehenden Bromwasserstoffs reagiert mit der Aminogruppe, so daß als Endprodukt ein Niederschlag von 2,4,6-Tribromphenyl-ammoniumbromid ausfällt:



2,4,6-Tribrom-aminobenzol (Tribrom-anilin)

2,4,6-Tribromphenyl-ammoniumbromid (Tribrom-anilinhydrobromid)

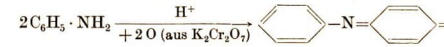
399 Nachweis von Aminobenzol (Anilin) durch Chlorkalk (RUNGEsche Reaktion)

2 Reagenzgläser, Spatellöffel, Tropfpipette, Spritzflasche mit Wasser
Aminobenzol (Anilin), Chlorkalk

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas eine Spatelspitze Chlorkalk, fügt etwa 6 ml Wasser hinzu und schüttelt unter Daumenverschluß, so daß eine weiße Aufschlämmung entsteht. Dann gibt man in ein zweites Reagenzglas einen Tropfen Aminobenzol, versetzt mit 5 ml Wasser und schüttelt. Nun wird etwas von der Aminobenzollösung zur Chlorkalkaufschlämmung gegeben.
Ergebnis: Es entsteht eine violette Färbung, die immer kräftiger wird. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. Bei Zugabe von zu großen Mengen Aminobenzol tritt eine sehr dunkle (manchmal fast schwarze) Färbung auf.
Bemerkung: Die Chlorkalkreaktion gelingt nur mit Aminobenzol selbst, nicht mit seinen Salzen. Liegen Salze des Aminobenzols vor, so muß das Aminobenzol erst durch Zugabe der entsprechenden Menge Natronlauge frei gemacht werden.
An Stelle der Chlorkalkaufschlämmung kann man auch eine Lösung von Natriumhypochlorit verwenden.

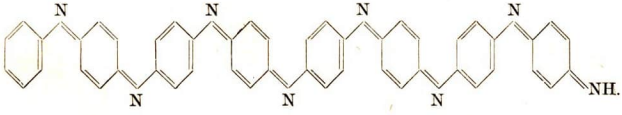
Reagenzglas, Brenner
Aminobenzol (Anilin), Schwefelsäure 10 %ig, Kaliumdichromatlösung 10 %ig, Kupfersulfatlösung 10 %ig

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas zu etwa 4 Tropfen Aminobenzol 3 ml 10%ige Schwefelsäure, fügt 3 ml 10%ige Kaliumdichromatlösung und höchstens 1 ml 10%ige Kupfersulfatlösung zu, mischt durch Schütteln und erwärmt leicht.
Ergebnis: Es bildet sich über farbige (meist grün gefärbte) Zwischenverbindungen ein schwarzer Stoff (Anilinschwarz).
Erläuterung: Durch die Oxydation von Aminobenzol in saurer Lösung entsteht zunächst eine Zwischenverbindung, die aus einem benzoiden und einem chinoiden Ring besteht (Phenylchinondiimin):



Aminobenzol Phenylchinondiimin

Diese Zwischenverbindung polymerisiert unter nachfolgender Dehydrierung weiter es entsteht eine Verbindung mit 8 Ringen (6 benzoiden und 2 chinoiden), das Emeraldin, dessen Salze grün sind. Bei der weiteren Oxydation geht Emeraldin in Pernigranilin über.



Diese Verbindung steht dem technischen Farbstoff Anilinschwarz in ihrem Aufbau sehr nahe.

Großes Reagenzglas, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette
Diphenylamin, Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig vergällt (Brennspiritus), Salzsäure konzentriert

Durchführung: Man löst eine kleine Spatelspitze Diphenylamin in vergälltem 95%igem Äthanol und fügt dann etwas Wasser hinzu. Es entsteht eine Suspension, der man tropfenweise konzentrierte Salzsäure unter Schütteln zusetzt.
Ergebnis: Es entsteht eine klare Lösung von Diphenylammoniumchlorid (Diphenylaminhydrochlorid) $(C_6H_5)_2NH_2Cl$.
Weiterführung: Man verdünnt die entstandene Lösung mit Wasser.
Ergebnis: Diphenylamin wird wieder abgeschieden.
Erläuterung: Diphenylamin bildet mit konzentrierten Mineralsäuren leicht Salze.

Diese hydrolysieren in wäßriger Lösung vollständig, das heißt, Diphenylamin scheidet sich ab:

$$\underset{\text{Diphenylamin}}{C_6H_5{-}NH{-}C_6H_5} + HCl \underset{\text{Hydrolyse}}{\overset{\text{Salzbildung}}{\rightleftharpoons}} [(C_6H_5)_2NH_2]^+ + Cl^-.$$

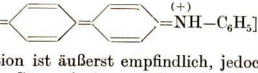
Diphenylamin löst sich daher in verdünnten Mineralsäuren nicht mehr auf. Dies beruht auf dem äußerst schwachen Basencharakter des Diphenylamins. Aromatische Amine, auch schon das Aminobenzol, sind allgemein schwächer basisch als aliphatische; dies beruht auf dem Einfluß der Phenylgruppe, die stets den sauren Charakter einer aromatischen Verbindung gegenüber dem der aliphatischen verstärkt und den basischen Charakter schwächt. Beim Diphenylamin summiert sich der Einfluß beider Phenylgruppen, so daß es kaum noch basisch ist.

402 Nachweis von Salpetersäure und salpetriger Säure durch Diphenylamin

Diese Reaktion hat praktische Bedeutung als einer der empfindlichsten Salpetersäurenachweise und dient unter anderem zum Nachweis von Nitraten in ungechlortem Trinkwasser.

4 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser
Diphenylamin, Schwefelsäure konzentriert z. A., Natriumnitrit, Natriumnitrat

Durchführung: Man löst eine sehr kleine Spatelspitze Diphenylamin in 5 ml salpetersäurefreier, konzentrierter Schwefelsäure und verteilt die Lösung auf 2 Reagenzgläser. Dann löst man je einen kleinen Kristall
a) Natriumnitrit,
b) Natriumnitrat
in je 10 ml destilliertem Wasser. Anschließend versetzt man die Lösungen des Diphenylamins mit kleinen Mengen der Nitrat- beziehungsweise Nitritlösung.
Ergebnis: Es entstehen intensive Blaufärbungen.
Erläuterung: Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ wird durch Oxydationsmittel in schwefelsaurer Lösung in (blaues) Diphenyl-diphenochinon-imoniumsulfat umgesetzt:



Bemerkung: Die Reaktion ist äußerst empfindlich, jedoch nicht spezifisch für Salpetersäure und salpetrige Säure. Andere oxydierende Substanzen, zum Beispiel Selensäure, Vanadate, Chlorsäure, Bromwasser, Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid usw., ergeben die gleiche Reaktion.

403 Aminobenzol (Anilin) und salpetrige Säure

Erlenmeyerkolben, Glasstab, Meßzylinder, Reagenzglas, Thermometer, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Waage
Aminobenzol (Anilin), Salzsäure konzentriert, Natriumnitrit, Eis

Durchführung: Im Erlenmeyerkolben versetzt man 3 ml Aminobenzol mit 7 ml konzentrierter Salzsäure und 5 ml Wasser und kühlt die Lösung durch Eintragen von

Eisstückchen auf 5 °C oder tiefer ab. Diese Temperatur muß während des Reaktionsablaufes beibehalten werden. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung der Zwischenprodukte ein. In die kalte Flüssigkeit gibt man nun in kleinen Anteilen eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser und schüttelt nach jeder Zugabe. Nach etwa 10 min erwärmt man den Kolben auf einem Asbestdrahtnetz.
Ergebnis: Es findet starke Gasentwicklung statt. Hält man einen brennenden Holzspan in den Kolben, so erlischt die Flamme. Außerdem tritt Geruch nach Phenol auf.
Erläuterung: Salze der primären Amine reagieren mit salpetriger Säure unter Bildung von Diazoniumsalzen, die sich in der Wärme in Stickstoff, eine Hydroxylverbindung (Alkohol oder Phenol) und Wasser spalten.

Allgemeiner Reaktionsablauf:

$$\underset{\text{primäres Amin}}{R{-}NH_2} \xrightarrow{+HCl} \underset{\text{Salz des Amins}}{[RNH_3]Cl} \xrightarrow[-2\,H_2O]{+HNO_2} \underset{\text{Diazoniumsalz}}{[RN_2]Cl} \xrightarrow[\text{Wärme}]{+H_2O} \underset{\text{Hydroxylverbindung}}{R{-}OH} + N_2 + HCl.$$

Die als Zwischenprodukte entstehenden Diazoniumsalze $R \cdot N_2Cl$ sind unbeständige Verbindungen. Für den speziellen Fall des Aminobenzols verläuft die Reaktion wie folgt:
Bildung des Diazoniumsalzes:

$$[C_6H_5\overset{(+)}{N}H_3]^+Cl^- + O{=}N{-}OH \rightarrow 2\,H_2O + \underset{\text{Phenyldiazoniumchlorid}}{[C_6H_5\overset{(+)}{N}{\equiv}N]^+Cl^-}.$$

Zerfall des Diazoniumsalzes unter Bildung des Phenols:

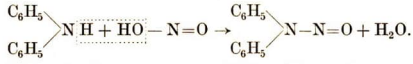
$$[C_6H_5\overset{(+)}{N}{\equiv}N]^+Cl^- + HOH \rightarrow HCl + N_2\uparrow + C_6H_5{-}OH.$$

Diphenylamin und salpetrige Säure 404

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, 2 Bechergläser, Glasschale mit Eis und Wasser, Trichter mit Rundfilter, Filtriergestell, Spritzflasche mit Wasser, Meßzylinder, Brenner, Waage Diphenylamin, Phenol, Schwefelsäure konzentriert, Natriumnitrit, Salzsäure konzentriert, Natronlauge 10 %ig, Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig (Primasprit)

Durchführung: 2 g Diphenylamin werden in einem Becherglas mit Äthanol gelöst und mit 2 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Dann kühlt man die Flüssigkeit durch Einsetzen des Becherglases in ein Gefäß mit Eiswasser und gibt portionenweise eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 4 ml Wasser zu.
Ergebnis: Nach einigen Minuten scheiden sich gelbe Kristalle von Nitrosamin ab.
Weiterführung: Die Kristalle wäscht man nach dem Filtrieren mehrere Male mit Wasser und trocknet sie zwischen Filtrierpapier. Etwa 0,5 g des dargestellten Nitrosamins und 0,5 g Phenol werden in einem trockenen Reagenzglas über sehr kleiner Flamme etwa 20 s geschmolzen und nach dem Abkühlen mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dann erwärmt man das Reaktionsgemisch gelinde und gießt es in Wasser. Zuletzt setzt man Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu.
Ergebnis: Es tritt intensive Blaufärbung ein.

Erläuterung: Allgemein bilden sekundäre Amine $R_2 \cdot NH$ bei Einwirkung von salpetriger Säure leicht gelbe Nitrosamine $R_2N{-}NO$, zum Beispiel:



Diphenylamin — Diphenylnitrosamin

Erwärmt man Nitrosamine aus sekundären aromatischen Aminen mit Phenol und Schwefelsäure, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser und macht dann mit Natronlauge alkalisch, so erhält man eine intensiv blaue Färbung.
Dieses Verhalten des Diphenylamins ist typisch für sekundäre Amine. Durch die verschiedenen Reaktionen mit salpetriger Säure kann man primäre und sekundäre Amine unterscheiden. Tertiäre Amine reagieren meist überhaupt nicht mit salpetriger Säure.

Aromatische Azoverbindungen und verwandte Stoffe

405 Reduktion des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin

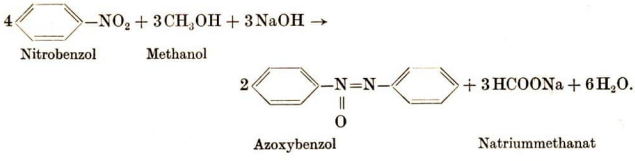
3 Reagenzgläser, Stopfen, Trichter mit Rundfilter, Reagenzglasgestell, Tropfpipette, Becherglas mit kaltem Wasser
Nitrobenzol, Ammoniumchloridlösung 10 %ig, Zinkstaub, Silbernitratlösung 5 %ig, Ammoniaklösung 10 %ig, Natronlauge 10 %ig

Durchführung: Man versetzt 5 Tropfen Nitrobenzol in einem Reagenzglas mit einer Spatelspitze Zinkstaub und 5 ml 10%iger Ammoniumchloridlösung. Dann wird das Glas mit einem Stopfen verschlossen und einige Zeit kräftig geschüttelt, wobei man zwischendurch das Reaktionsgemisch durch Einstellen des Glases in kaltes Wasser kühlt. Anschließend wird filtriert. Dann gibt man in ein weiteres Reagenzglas 3 ml 5%ige Silbernitratlösung und versetzt sie mit so viel 10%iger Ammoniaklösung, daß sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auflöst. Zur entstandenen Lösung des Diamminsilbernitrates fügt man noch einige Tropfen Natronlauge und dann etwa 2 ml vom klaren Filtrat hinzu.
Ergebnis: Es fällt ein schwarzer Niederschlag aus.
Erläuterung: Die Ammoniumchloridlösung reagiert infolge Hydrolyse schwach sauer. In dieser Lösung wird Nitrobenzol durch Zinkpulver zu Phenylhydroxylamin $C_6H_5{-}NHOH$ reduziert. Letzteres besitzt Reduktionsvermögen und wandelt das Silber der komplexen Verbindung von der Oxydationsstufe + 1 zu ± 0 um, das heißt, elementares Silber wird ausgefällt.

406 Reduktion von Nitrobenzol zu Azoxybenzol

Rundkolben, Erlenmeyerkolben, Mohrscher oder Liebig-Kühler, Vorlage, Schale mit Kältemischung, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Wasserbad, Stativmaterial, Glasstab, durchbohrter Stopfen, Glas mit Schlauchverbindung, Meßzylinder, Waage, Watte
Nitrobenzol, Natriumhydroxid, Methanol (Methylalkohol), Salzsäure konzentriert, Lackmuspapier

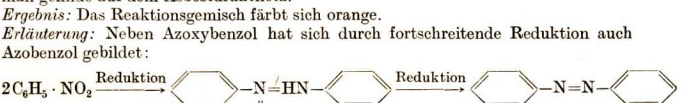
Durchführung: Eine Mischung von 5 g Natriumhydroxid und 4 g Nitrobenzol wird in einem Rundkolben unter dauerndem Umschütteln mit 25 ml Methanol auf dem Wasserbad erwärmt. Der Kolben ist dabei locker mit einem Wattebausch zu verschließen. Dann verbindet man den Kolben mit einem Kühler und destilliert nach einer Reaktionszeit von 40 min das überschüssige Methanol ab. Den Rückstand gießt man in einen Erlenmeyerkolben, in dem sich 60 ml Wasser befinden. Man setzt den Kolben in eine Kältemischung, rührt noch einige Zeit mit einem Glasstab um und säuert mit konzentrierter Salzsäure an.
Ergebnis: Es scheidet sich Azoxybenzol als schweres Öl ab, das beim Rühren und Abkühlen durch eine Kältemischung sehr bald als blaßgelbe Kristallnadeln ausfällt.
Erläuterung: Methylalkoholische Natronlauge reduziert Nitrobenzol zu Azoxybenzol, dabei wird Methanol zu Methansäure oxydiert, die dann mit Natriummethanat bildet:



Die reine, kristallisierte Substanz hat eine Schmelztemperatur von 36°C.

Erlenmeyerkolben (25 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Pinzette, Messer (zum Entrinden des Natriums), Filtrierpapier
Nitrobenzol, Natrium, Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig vergällt (Brennspiritus)

Durchführung: In dem Erlenmeyerkolben löst man einige Tropfen Nitrobenzol in Brennspiritus und gibt eine kleine Menge entrindetes Natrium hinzu. Dann erwärmt man gelinde auf dem Asbestdrahtnetz.
Ergebnis: Das Reaktionsgemisch färbt sich orange.
Erläuterung: Neben Azoxybenzol hat sich durch fortschreitende Reduktion auch Azobenzol gebildet:



Die Reduktion des Nitrobenzols ist hier vereinfacht dargestellt. Azoxybenzol bildet sich im alkalischen Medium durch Kondensation der primären Reduktionsprodukte Nitrosobenzol C_6H_5—NO und Phenylhydroxylamin C_6H_5—NHOH. Bei weiterer Reduktion des Azoxybenzols entsteht Hydrazobenzol. Durch Reaktion des Hydrazobenzols mit noch vorhandenem Nitrobenzol oder Nitrosobenzol bildet sich Azobenzol. Azobenzol ist also kein direktes Reduktionsprodukt des Nitrobenzols.

Das in Wasser fast unlösliche Azobenzol bildet orange Kristalle. Azobenzol mit dem „Chromophor" —N=N— ist der farbtragende Grundkörper vieler Azofarbstoffe. Es ist sehr beständig und zersetzt sich auch nicht beim Destillieren.
Bemerkung: Die chromophore oder farbtragende Gruppe, die die Ursache des Farbstoffcharakters einer Verbindung ist, enthält Doppelbindungen, ist also ungesättigt. Die leichtbeweglichen Elektronen dieser Doppelbindung bewirken die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich.

408 Reduktion von Nitrobenzol zu Hydrazobenzol (1,2-Diphenylhydrazin)

Rundkolben (300 ml), Anschütz-Aufsatz, Mohrscher Kühler, Trichter, Becherglas, Schale mit Kältemischung, Brenner, Dreifuß, Wasserbad, durchbohrter Stopfen, Stopfen, Filtrierpapier
Nitrobenzol, Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Äthoxyäthan (Diäthyläther), Natriumhydroxid, Zinkstaub, 7n Schwefelsäure (etwa 34%ig)

Durchführung: Der Rundkolben wird mit einem ANSCHÜTZ-Aufsatz ausgerüstet, dessen gerades Rohr zum Einführen des Zinkstaubes dient und mit einem Stopfen verschlossen ist. Das seitliche Rohr ist durch ein 5 bis 10 cm langes Schlauchstück mit einem schräggestellten Kühler verbunden, der als Rückflußkühler dient (Abb. 64). Diese Anordnung ermöglicht es, den Kolben nach jedem Zinkzusatz zu schütteln. In dem Rundkolben werden 25 g Natriumhydroxid in 75 ml Wasser gelöst. Dann gießt man in die noch warme Lösung eine Mischung von 20 g Nitrobenzol in 25 ml Äthanol und gibt unter starkem Schütteln insgesamt 60 bis 75 g Zinkstaub in kleinen Portionen von je 2 bis 6 g hinzu. Die Reaktion verläuft ziemlich lebhaft. Die frei werdende Reaktionswärme bringt das Gemisch zum Sieden. (Man setzt den Zinkstaub so hinzu, daß die Flüssigkeit dauernd weitersiedet.)

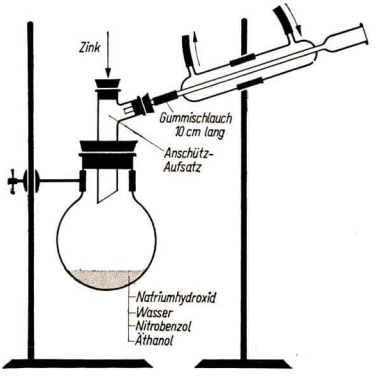


Abb. 64
Reduktion von Nitrobenzol zu Hydrazobenzol

Ergebnis: Zunächst färbt sich der Kolbeninhalt orange (Bildung von Azobenzol) und bei weiterem Zinkzusatz schließlich hellgelb (Bildung von Hydrazobenzol).
Weiterführung: Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man kurze Zeit auf dem Wasserbad. Dann löscht man alle Flammen in der Nähe, bringt das ausgeschiedene Hydrazobenzol durch einen Zusatz von 50 ml Äthanol in Lösung und filtriert das heiße Reaktionsgemisch möglichst rasch. Das Filtrat setzt man in eine Kältemischung.

Ergebnis: Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle ab, die eigentlich farblos sein müßten, aber unter den gegebenen Versuchsbedingungen fast immer infolge Autoxydation leicht gelb gefärbt sind. Schmelztemperatur: 126 bis 127 °C.

Weiterführung (Nachweis des gebildeten Hydrazobenzols): Man löst 1 g Hydrazobenzol in wenig Äthoxyäthan und trägt in die Lösung sehr kalte 7n Schwefelsäure ein.

Ergebnis: Es scheidet sich Benzidinsulfat ab.

Erläuterung: Zinkstaub entwickelt aus alkoholischer Kalilauge naszierenden Wasserstoff:

$$Zn + KOH + 2\,H_2O \rightarrow K[Zn(OH)_3] + 2\,H.$$

Letzterer reduziert als kräftiges Reduktionsmittel Nitrobenzol über Azobenzol zu Hydrazobenzol:

$$2\,C_6H_5NO_2 + 8\,H \rightarrow 4\,H_2O + \text{C}_6\text{H}_5\text{–N=N–C}_6\text{H}_5$$

Nitrobenzol — Azobenzol

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{–N=N–C}_6\text{H}_5 + 2\,H \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{–NH–NH–C}_6\text{H}_5.$$

Hydrazobenzol

Eventuell erfolgt die Reduktion bei ausreichender Wasserstoffentwicklung ohne Zwischenstufe direkt zu Hydrazobenzol:

$$2\,C_6H_5NO_2 + 10\,H \rightarrow 4\,H_2O + \text{C}_6\text{H}_5\text{–NH–NH–C}_6\text{H}_5.$$

Läßt man starke Mineralsäuren auf Hydrazobenzol einwirken, so findet eine Umlagerung im Molekül statt, die als „Benzidinumlagerung" bezeichnet wird und bei der die beiden Benzolkerne einen Stellungswechsel erfahren:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{–NH–NH–C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{H_2SO_4} H_2N\text{–C}_6\text{H}_4\text{–C}_6\text{H}_4\text{–NH}_2.$$

Hydrazobenzol — Benzidin

Es entsteht Benzidin (4,4'-Diamino-diphenyl).

Da die Benzidinumlagerung in stark schwefelsaurer Lösung vorgenommen wird, entsteht das für Benzidin charakteristische, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Benzidinsulfat:

$$\left[H_2N\text{–C}_6\text{H}_4\text{–C}_6\text{H}_4\text{–NH}_3\right] HSO_4.$$

Benzidinsulfat

Bemerkung: Die Reduktion von Nitrobenzol in saurer Lösung führt zum Aminobenzol. Die entstehenden Zwischenprodukte reagieren hier wesentlich schneller, so daß man sie nicht absondern kann. In alkalischer Lösung hingegen kann man je nach der Stärke des angewendeten Reduktionsmittels verschiedene Zwischenstufen der Reduktion trennen.

409 Reduktion von FEHLINGscher Lösung durch Hydrazobenzol (1,2-Diphenylhydrazin)

Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter
Hydrazobenzol (1,2-Diphenylhydrazin), Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: Im Reagenzglas erwärmt man Hydrazobenzol mit FEHLINGscher Lösung.
Ergebnis: Die FEHLINGsche Lösung wird reduziert. Es fällt Kupfer(I)-oxid aus. Die Lösung verfärbt sich orangerot durch die Bildung von Azobenzol.
Erläuterung: Setzt man in die Reaktionsgleichung an Stelle des kompliziert aufgebauten Kupfer(II)-tartratkomplexes Kupfersulfat ein, so ergibt sich folgendes:

$$2\,CuSO_4 + \underset{\text{Hydrazobenzol}}{\bigcirc\!\!-NH-NH-\!\!\bigcirc} + 4\,NaOH \rightarrow$$

$$Cu_2O\downarrow + \underset{\text{Kupfer(I)-oxid}}{} \bigcirc\!\!-N{=}N-\!\!\bigcirc \underset{\text{Azobenzol}}{} + 2\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

410 Diazotierung von Aminobenzol (Anilin)

Becherglas, Reagenzgläser, Thermometer, Reibschale mit Pistill, Glasstab, Meßzylinder, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglashalter, Brenner
Schwefelsäure konzentriert, Aminobenzol (Anilin), Eis, Natriumnitrit, Äthanol (Äthylalkohol) vergällt (Brennspiritus), Kaliumjodidstärkepapier, β-Naphthol, Natronlauge 30 %ig

Durchführung: In einem Becherglas gibt man 5 ml konzentrierte Schwefelsäure in 20 ml Wasser und setzt, ohne abzukühlen, sofort noch 5 ml Aminobenzol hinzu. Die Flüssigkeit kühlt man durch Zugabe von Eisstückchen auf 5 °C ab.
Ergebnis: Es scheidet sich Phenylammoniumhydrogensulfat (schwefelsaures Salz des Anilins) ab.
Weiterführung: In das Becherglas gibt man in kleinen Anteilen (aus einem Reagenzglas) etwa 20 ml einer 25%igen wäßrigen Natriumnitritlösung. Dabei rührt man ständig um und hält die Temperatur durch Zugabe von Eis auf 5 °C oder etwas tiefer. Wenn das ausgefällte Salz des Aminobenzols restlos in Lösung gegangen ist, läßt man die Flüssigkeit mindestens 10 min stehen und prüft dann mit Kaliumjodidstärkepapier auf freie salpetrige Säure (Blaufärbung).
Ergebnis: Tritt sofort Blaufärbung auf, so ist die Diazotierung beendet. (Ist dies nicht der Fall, läßt man noch mehr Natriumnitritlösung hinzufließen und wiederholt dann die Probe.)
Weiterführung: Man verreibt eine kleine Spatelspitze β-Naphthol in einer Reibschale mit etwas Äthanol und 30%iger Natronlauge. Anschließend fügt man einige Milliliter siedendes Wasser hinzu, rührt um und läßt abkühlen. Diese Lösung versetzt man mit einigen Tropfen der Diazoniumsalzlösung.
Ergebnis: Es tritt eine kräftige Rotfärbung auf (Bildung eines Azofarbstoffes).
Erläuterung: Zunächst bildet sich aus Aminobenzol und Schwefelsäure das entsprechende Salz:

$$\underset{\text{Aminobenzol}}{C_6H_5{-}NH_2} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Phenyl-ammoniumhydrogensulfat}}{C_6H_5NH_3HSO_4}.$$

Dieses Salz reagiert mit salpetriger Säure (aus Natriumnitrit und Schwefelsäure entstanden) unter Bildung eines Diazoniumsalzes:

$$C_6H_5NH_3HSO_4 + NHO_2 \rightarrow \underset{\text{Diazoniumsalz}}{[C_6H_5N{\equiv}N]HSO_4} + 2\,H_2O.$$

Dieses Diazoniumsalz setzt sich mit β-Naphthol zu einer roten Azoverbindung $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_{10}H_6{-}OH$ um (Kupplungsreaktion).

Bemerkung: Die Umwandlung eines Salzes eines primären Amins durch salpetrige Säure in ein Diazoniumsalz wird als Diazotierung bezeichnet. Diazoniumsalze isoliert man im allgemeinen nicht, sondern verwendet sie als Zwischenprodukte, zum Beispiel zur Herstellung von Farbstoffen.

Bildung von Diazoaminobenzol 411

Thermometer, 2 Bechergläser, Glasstab, Meßzylinder, Spritzflasche mit Wasser, Waage
Aminobenzol (Anilin), Natriumnitrit, Natriumäthanat (Natriumazetat), Schwefelsäure konzentriert, Eis

Durchführung: In einem Becherglas gibt man 5 ml konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig in 20 ml Wasser, fügt 5 ml Aminobenzol hinzu und kühlt die Flüssigkeit durch Zugabe von Eisstückchen auf 5 °C oder tiefer ab.

Ergebnis: Es scheidet sich (schwerlösliches) Phenylammoniumhydrogensulfat (schwefelsaures Anilin) ab.

Weiterführung: In das Reaktionsgemisch gibt man in kleinen Anteilen und unter dauerndem Umrühren eine Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser und hält die Temperatur des Gemisches durch Zugabe von Eis auf 5 °C. (Bei höheren Temperaturen zersetzt sich das gebildete Diazoniumsalz.) Nach etwa 5 min gibt man eine Lösung von 30 g kristallisiertem Natriumäthanat in 75 ml Wasser in die Reaktionsflüssigkeit.

Ergebnis: Es bildet sich ein gelber Niederschlag von Diazoaminobenzol:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}C_6H_5.$$

Erläuterung: In stark saurer Lösung „kuppelt" das entstehende Diazoniumsalz nicht. Gibt man jedoch reichlich Natriumäthanat hinzu, so wird die anorganische Säure abgestumpft, der pH-Wert steigt auf etwa 5,5 bis 6 und das Phenyldiazoniumsulfat der Lösung reagiert mit dem überschüssigen (nicht diazotierten) Aminobenzol unter Bildung von Diazoaminobenzol (Kupplungsreaktion):

$$[C_6H_5{-}N{\equiv}N]^+\,HSO_4^- + H_2NC_6H_5 \rightarrow H_2SO_4 + \underset{\text{Diazoaminobenzol}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}C_6H_5}.$$

Darstellung des Azofarbstoffes Orange II (Diazotierung und Kupplung) 412

Reagenzglashalter, 2 Bechergläser, Thermometer, Glasstab, Spritzflasche mit Wasser, Spatellöffel, Büchnertrichter mit Rundfilter, Saugkolben, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Uhrglasschale, Meßzylinder, Waage
Sulfanilsaures Natrium, Natriumnitrit, Schwefelsäure 10 %ig, β-Naphthol, Natriumchlorid, Eis, Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig vergällt (Brennspiritus), Natronlauge 30 %ig

Durchführung: Man löst 2,3 g sulfanilsaures Natrium und 0,7 g Natriumnitrit in einem Becherglas in wenig warmem Wasser und kühlt durch Zugabe von Eis. Die erhaltene Lösung gibt man in kleinen Anteilen in 11 ml 10%ige Schwefelsäure, wobei man die Temperatur durch Zugabe von Eisstückchen auf 5 °C oder tiefer hält.

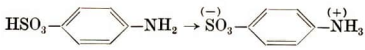
Ergebnis: Es entsteht ein Kristallbrei, der aus dem Diazoniumsalz der Sulfanilsäure besteht.

Weiterführung: Nun verreibt man 1,6 g β-Naphthol mit 2 ml Brennspiritus (wirkt benetzend) und 3 ml 30%iger Natronlauge zu einem Brei, der sich bei Zugabe von wenig siedendem Wasser klar löst; diese Lösung wird in ein Becherglas gegeben und mit Eisstückchen versetzt. Dann trägt man den Kristallbrei (das Diazoniumsalz) in Anteilen unter Rühren ein und läßt das Gemisch etwa 30 min stehen, damit die Kupplung vollständig durchgeführt wird.

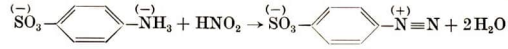
Ergebnis: Es hat sich die tiefrote Lösung eines Azofarbstoffes gebildet.

Weiterführung: Anschließend erhitzt man das Gemisch zum Sieden (nur kurze Zeit sieden lassen, das Flüssigkeitsvolumen darf nicht kleiner werden) und gibt portionsweise 10 g Natriumchlorid zu. Dabei scheidet sich der Farbstoff aus, der dann bei etwa 50 °C im Büchnertrichter abfiltriert, auf einer Uhrglasschale getrocknet und zum Schluß pulverisiert wird.

Erläuterung: $NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_2 + NaHSO_4$



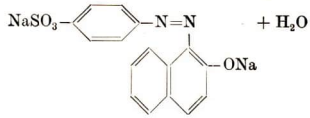
Diazotierung:



Diazoniumsalz der Sulfanilsäure

Kupplung:

Natriumnaphtholat-(2)



Orange II

Bemerkungen: Das sulfanilsaure Natrium wird durch die in der Lösung vorhandene Schwefelsäure in die entsprechende Sulfonsäure umgewandelt, die ein inneres Salz (bzw. Zwitterion) liefert. Diese Verbindung wurde in die Reaktionsgleichung für die

Diazotierung eingesetzt. Bei der Durchführung der Diazotierung ist darauf zu achten, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches keinesfalls über 5 °C ansteigt, da sonst das sehr unbeständige, temperaturempfindliche Diazoniumsalz zersetzt wird.

Substantives Färben mit einem Azofarbstoff 413

Becherglas, Reagenzglas, Glasstab, Meßzylinder, Waage, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Spatellöffel
Kongorot (oder ein anderer substantiver Farbstoff), Natriumchlorid, Natriumkarbonatlösung 10%ig, Seifenlösung 1%ig, weißes Baumwoll- oder Viskosefasergewebe

Durchführung: Man löst 0,2 g Kongorot (oder einen anderen substantiven Farbstoff) in einem Reagenzglas in wenig siedendem Wasser und gießt die Lösung in ein Becherglas, das 100 ml Wasser von etwa 50 °C enthält. Dann werden 15 g Natriumchlorid und 2 ml 10%ige Natriumkarbonatlösung hinzugegeben. Nachdem gut umgerührt wurde, trägt man ein Stück weißes Baumwoll- oder Viskosefasergewebe (etwa 3 g), das mit siedender Seifenlösung gut vorgereinigt wurde, in das Farbbad ein. Anschließend wird zum Sieden erhitzt und 20 bis 30 min bei Siedetemperatur gefärbt, wobei man das Textilmaterial mit einem Glasstab mehrmals wendet. Zum Schluß wird das Gewebe gewaschen und getrocknet.
Ergebnis: Man erhält eine leuchtend rote Färbung.
Erläuterung: Kongorot gehört zu denjenigen Farbstoffen, die in schwach alkalischem Bade Zellulosestoffe anfärben. Man nennt sie direktziehende oder substantive Farbstoffe. Die Zugabe von Natriumchlorid bewirkt ein Aussalzen des Farbstoffes, begünstigt und verstärkt daher das Aufziehen des substantiven Farbstoffes auf das Fasermaterial.
Bemerkung: Die erhaltene rote Farbe ist zwar recht lebhaft im Farbton, zeigt aber nur mäßige Waschechtheit und ist schlecht lichtecht.

Säurefärbung mit Hilfe eines Azofarbstoffes 414

Meßzylinder, Waage, Spatellöffel, Becherglas, Reagenzglas, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Glasstab
Orange II (aus Versuch 412) oder ein anderer Säurefarbstoff, Natriumsulfat kristallisiert (Glaubersalz), Schwefelsäure 10%ig, weiße Schafwolle oder Naturseide

Durchführung: Man gibt in ein Becherglas, das 100 ml Wasser enthält, 3 g Natriumsulfat und 2 ml 10%ige Schwefelsäure. Dann löst man 0,2 g Orange II (oder einen anderen Säurefarbstoff) in einem Reagenzglas in wenig siedendem Wasser auf, gießt die Lösung in das Becherglas und rührt gut um. Anschließend trägt man etwa 3 g weiße Schafwolle (oder Naturseide) in das Farbbad ein, erhitzt zum Sieden und läßt das Textilmaterial 20 bis 30 min in der siedenden Flüssigkeit, wobei man es mehrmals umwendet. Zum Schluß wird das gefärbte Material gewaschen und getrocknet.
Ergebnis: Man erhält eine Färbung mit mäßigen Echtheiten.
Erläuterung: Die Bildung einer derartigen Färbung beruht auf einer salzartigen Bindung der freien Farbsäure an die basischen Gruppen (Aminogruppen) der Eiweißfaserstoffe. Der Zusatz von Schwefelsäure zu dem Farbbad hat den Zweck, die Farb-

säure aus dem Farbstoff (= Natriumsalz der Farbsäure) frei zu machen. Im wesentlichen läßt sich dieser Färbevorgang durch folgendes Schema charakterisieren:

$$\text{Farbstoff} + H_2SO_4 \rightleftarrows \text{Farbsäure} + Na_2SO_4, \quad (1)$$

$$\text{Farbsäure} + \text{Eiweißfaserstoff} \rightleftarrows \text{gefärbter Faserstoff} + H_2O. \quad (2)$$

Der Färbevorgang ist stark vom Gleichgewicht abhängig. Durch Zugabe von Natriumsulfat wird die Bildung der Farbsäure (1) zurückgedrängt, wodurch der eigentliche Färbeprozeß (2) verlangsamt wird. Dieser Umstand wird in der Färbepraxis zum Egalisieren der Färbungen benutzt.

Aromatische Karbonsäuren

415 Löslichkeit der Benzolkarbonsäure (Benzoesäure)

Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser, Meßzylinder, Thermometer (bis 120 °C), Brenner, Waage
Benzolkarbonsäure (Benzoesäure), Äthanol (Äthylalkohol) 95 %ig vergällt (Brennspiritus), Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung a: In Reagenzglasversuchen prüft man die Löslichkeit der Benzoesäure in

a) Äthanol,
b) Äthoxyäthan.

Ergebnis: Benzoesäure ist in Äthanol und Äthoxyäthan leicht löslich.
Durchführung b: In einem Reagenzglas werden 2 ml Wasser mit 2 g Benzoesäure gemischt und gut geschüttelt. Dieses Gemisch wird zunächst langsam und dann stärker erwärmt. Dabei werden die auftretenden Erscheinungen beobachtet, die Temperatur wird mit Hilfe eines Thermometers ständig kontrolliert.
Ergebnis: In kaltem Wasser ist Benzoesäure schwerlöslich (1000 Teile Wasser lösen bei 15 °C 2,6 Teile Benzoesäure).
Erläuterung: Beim Erwärmen wird die Löslichkeit größer. Bei 90 °C schmilzt die Säure unter Wasser, es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, die einen verschieden großen Gehalt an Säure beziehungsweise Wasser aufweisen. Erst bei 117,2 °C wird die Zusammensetzung beider Schichten gleich, das heißt, es entsteht eine homogene Lösung. Beim Abkühlen kristallisiert Benzoesäure aus.

416 Sublimation der Benzolkarbonsäure (Benzoesäure)

Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter
Benzolkarbonsäure (Benzoesäure)

Durchführung: Man erhitzt Benzoesäure vorsichtig in einem nahezu waagerecht gehaltenen Reagenzglas.
Ergebnis: Die Benzoesäure verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen, und setzt sich an den kälteren Teilen des Glases ab (Sublimation).

2 Erlenmeyerkolben (100 ml), Brenner
Benzoylchlorid, Ammoniaklösung 10 %ig

Durchführung: In einem Kolben schüttelt man 10 ml 10%ige Ammoniaklösung mit 1 ml Benzoylchlorid C_6H_5—CO—Cl.
Ergebnis: Innerhalb weniger Minuten kristallisiert Benzamid aus.
Weiterführung: Man wäscht den Kristallbrei mit wenig kaltem Wasser aus, dekantiert die Waschflüssigkeit, nimmt den Rückstand in heißem Wasser auf und kristallisiert ihn um. Reines Benzamid hat eine Schmelztemperatur von 128 °C.
Erläuterung:

$$C_6H_5\text{—}CO\text{—}Cl + 2\,NH_3 \rightarrow C_6H_5\text{—}CO\text{—}NH_2 + NH_4Cl.$$

Benzoylchlorid — Benzamid

Bildung und Eigenschaften von Natriumbenzoat 418

2 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell, Spatellöffel
Benzolkarbonsäure (Benzoesäure), Natronlauge 10 %ig, Salzsäure 10 %ig

Durchführung: Man übergießt in einem Reagenzglas eine Spatelspitze Benzoesäure mit 5 ml Wasser und schüttelt. Dann fügt man in kleinen Anteilen unter dauerndem Schütteln so lange 10%ige Natronlauge hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist. Zu dieser Lösung gießt man etwas 10%ige Salzsäure.
Ergebnis: Es fällt ein weißer Niederschlag aus.
Erläuterung: Benzoesäure ist in kaltem Wasser schwerlöslich. Bei Zugabe von Natronlauge entsteht das in Wasser leichtlösliche Natriumbenzoat:

$$C_6H_5\text{—}COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5\text{—}COONa + H_2O.$$

Benzoesäure — Natriumbenzoat

Natriumbenzoat ist das Salz einer schwachen Säure. Bei Zugabe einer starken Säure (z. B. Salzsäure) wird die (schwache) Benzoesäure aus dem Benzoat verdrängt und fällt als in Wasser schwerlösliche Substanz aus.

Bildung farbiger Benzoate 419

3 Reagenzgläser, Spatellöffel, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell
Benzolkarbonsäure (Benzoesäure), Natronlauge 10 %ig, Kupfersulfatlösung 10 %ig, Eisen-(III)-chloridlösung 10 %ig

Durchführung: Man versetzt in einem Reagenzglas eine 1 cm hohe Schicht von Benzoesäure mit etwa 5 ml Wasser, fügt dann ungefähr 1 ml 10%iger Natronlauge zu und schüttelt. Es muß nach dem Schütteln noch ungelöste Benzoesäure vorhanden sein, damit gesichert ist, daß sich in der Lösung keine Natronlauge befindet. (Sollte sich nach Zugabe der Lauge eine klare Lösung gebildet haben, setzt man noch eine Spatelspitze Benzoesäure zu, um den Laugenüberschuß zu entfernen.) Nun läßt man die ungelöste Benzoesäure absetzen, trennt vom Bodensatz durch Dekantieren und verteilt die klare Lösung (enthält Natriumbenzoat) auf zwei Reagenzgläser. Dann gibt man in das eine Glas einige Tropfen Kupfersulfatlösung, in das andere ein wenig Eisen(III)-chloridlösung.

Ergebnis: Es entstehen schwerlösliche, gefärbte Benzoate.

Erläuterung: $2\,C_6H_5{-}COONa + CuSO_4 \rightarrow (C_6H_5{-}COO)_2Cu + Na_2SO_4$,

Kupfer(II)-benzoat (blau)

$3\,C_6H_5{-}COONa + FeCl_3 \rightarrow (C_6H_5{-}COO)_3\,Fe + 3\,NaCl.$

Eisen(III)-benzoat (gelbbraun)

420 Bildung eines Benzoesäureesters

Reagenzglas, Spatellöffel, Brenner, Reagenzglashalter
Benzolkarbonsäure (Benzoesäure), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Schwefelsäure konzentriert

! *Durchführung:* Man versetzt in einem Reagenzglas eine Spatelspitze Benzoesäure mit etwa 2 ml Äthanol (Primasprit), fügt 2 ml konzentrierte Schwefelsäure zu, schüttelt (Vorsicht! Spritzer!) und erwärmt.

Ergebnis: Es tritt ein pfefferminzähnlicher Geruch auf.

Erläuterung: Es bildet sich Äthylbenzoat (Benzoesäureäthylester), kenntlich an seinem Geruch:

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5{-}COOH} + \underset{\text{Äthanol}}{C_2H_5{-}OH} \rightleftarrows \underset{\text{Äthylbenzoat}}{C_6H_5{-}CO{-}O{-}C_2H_5} + H_2O.$$

Die konzentrierte Schwefelsäure katalysiert die Veresterung und wirkt wasserentziehend; dadurch wird das Gleichgewicht im Sinne der Esterbildung verschoben.
Die Bildung von Äthylbenzoat dient als Nachweis sowohl für Benzoesäure als auch für Äthanol.

421 Die Löslichkeit der Benzoldikarbonsäure-(1,2) (Phthalsäure)

Reagenzgläser, Brenner, Reagenzglashalter
Benzoldikarbonsäure-(1,2) (Phthalsäure), Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Benzol

Durchführung: In Reagenzglasversuchen prüft man die Löslichkeit der Phthalsäure in:

a) kaltem Wasser,
b) heißem Wasser,
c) Äthanol,
d) Benzol.

Ergebnis: In kaltem Wasser ist die Phthalsäure sehr wenig, in heißem Wasser, Äthanol und Benzol hingegen leichtlöslich.

422 Bildung von Phthalsäureanhydrid

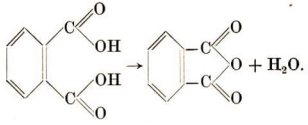
Abdampfschale aus Porzellan mit flachem Boden, Uhrglasschale, Spatellöffel, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Spritzflasche mit Wasser
Benzoldikarbonsäure-(1,2) (Phthalsäure)

Durchführung: Man verteilt einen Spatel voll Phthalsäure gleichmäßig auf dem (flachen) Boden einer kleinen Abdampfschale und erhitzt diese langsam auf einem Asbestdrahtnetz. Wenn sich weißer Rauch bildet, dann bedeckt man die Abdampfschale

mit einer Uhrglasschale (Wölbung nach unten) und gibt darauf mit der Spritzflasche etwas Wasser. Nach etwa 1 min löscht man die Flamme des Brenners und läßt dann die bedeckte Schale noch einige Zeit ruhig stehen. Anschließend hebt man vorsichtig die Uhrglasschale ab.

Ergebnis: An der Unterseite der kalten Uhrglasschale haben sich lange Kristallnadeln gebildet.

Erläuterung: Phthalsäure geht beim Erwärmen auf 230 °C in das Anhydrid über, das leicht sublimiert:



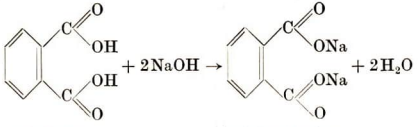
Phthalsäure Phthalsäureanhydrid

2 Reagenzgläser, Spatellöffel, Spritzflasche mit Wasser
Benzoldikarbonsäure-(1,2) (Phthalsäure), Phthalsäureanhydrid, Natronlauge 10%ig, Salzsäure konzentriert, Lackmuspapier

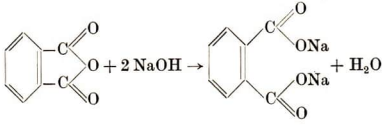
Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Phthalsäure, in ein zweites Glas etwa die gleiche Menge Phthalsäureanhydrid, fügt zu beiden Stoffen je 5 ml Wasser zu und schüttelt. Dann gibt man in beide Gläser je etwa 2 ml 10%ige Natronlauge zu und schüttelt wieder. Die Lösungen müssen alkalisch reagieren und klar sein. Anschließend versetzt man beide Lösungen mit je etwa 1 ml konzentrierter Salzsäure.

Ergebnis: Es fällt in beiden Gläsern ein kristalliner, weißer Niederschlag aus.

Erläuterung: Phthalsäure und Phthalsäureanhydrid gehen in kaltem Wasser nicht merklich in Lösung. Bei Zugabe von Natronlauge bildet sich in beiden Fällen Natriumphthalat, das gut wasserlöslich ist.

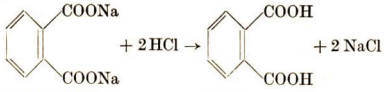


Phthalsäure Natriumphthalat



Phthalsäureanhydrid Natriumphthalat

Säuert man die klaren Lösungen von Natriumphthalat mit Salzsäure an, so wird Phthalsäure frei:



Natriumphthalat Phthalsäure

Da die gebildete Phthalsäure in kaltem Wasser schwerlöslich ist, fällt sie aus.

424 Bildung von Phthalimid

Rundkolben, Brenner, Dreifuß, Sandbad, Thermometer
Phthalsäureanhydrid, Ammoniumkarbonat

Durchführung: In einem Rundkolben werden 12,5 g fein pulverisiertes Phthalsäureanhydrid und 12 g Ammoniumkarbonat vermischt und auf dem Sandbad auf 300 °C erhitzt.

Ergebnis: Unter Gasbildung (Kohlendioxid und Ammoniak) schmilzt die Masse und wird nach längerem Erhitzen wieder fest.

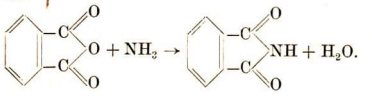
Weiterführung: Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gekocht, um überschüssige Reagenzien zu lösen.

Ergebnis: Man erhält Phthalimid $C_6H_4(CO)_2NH$.

Erläuterung: Beim Erhitzen von Ammoniumkarbonat zerfällt dieses in Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser:

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\text{erhitzen}} 2\,NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Das bei dieser thermischen Zersetzung entstehende Ammoniak reagiert mit dem Phthalsäureanhydrid:



Phthalsäureanhydrid Phthalimid

425 Darstellung des Phenolphthaleins aus Phthalsäureanhydrid

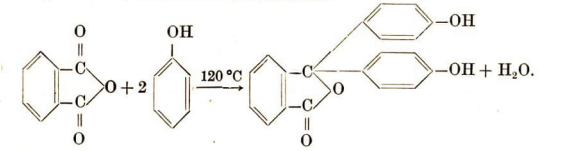
2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner
Phenol, Phthalsäureanhydrid, Zinkchlorid wasserfrei, Schwefelsäure 10 %ig, Natronlauge 10 %ig, Methanol (Methylalkohol)

Durchführung: Man gibt in ein trockenes Reagenzglas eine Spatelspitze Phthalsäureanhydrid und die gleiche Menge Phenol, fügt etwa die doppelte Menge wasserfreies Zinkchlorid hinzu und erhitzt vorsichtig über einer kleinen Flamme, bis eine orange bis braune Schmelze entstanden ist. Dann läßt man das Glas etwas abkühlen, gießt

2 bis 3 ml Methanol auf die inzwischen erstarrte Masse und schüttelt einige Zeit. Anschließend gießt man 0,5 ml der Lösung in ein zweites Reagenzglas, fügt 3 ml Wasser und etwas verdünnte Natronlauge und schließlich zu der gleichen Probe verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zu.

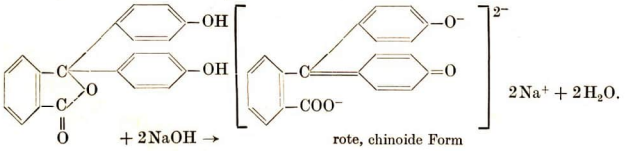
Ergebnis: Es bildet sich zuerst (bei Laugenzusatz) eine karminrot gefärbte Lösung, die beim Ansäuern farblos wird.

Erläuterung: Beim Erhitzen von Phenol und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid (wirkt wasserbindend) bildet sich die farblose Laktonform des Phenolphthaleins, die in Methanol löslich ist:



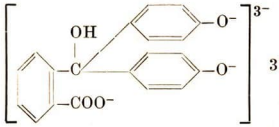
Phthalsäureanhydrid Phenol farblose Laktonform

Bei Laugenzusatz wird der Laktonring gesprengt, es bildet sich die intensiv gefärbte p-Chinonverbindung:



rote, chinoide Form

Die Farbe der roten Form beruht auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von benzoiden und chinoiden Ringen. Bei längerer Einwirkung von Alkalilaugen auf die rote, chinoide Form geht diese in eine farblose Karbinolverbindung über:



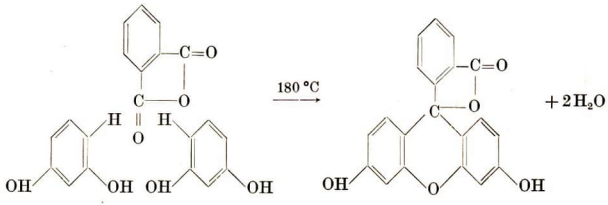
Gibt man zu einer solchen Lösung vorsichtig in kleinen Mengen Säure, so tritt eine Rotfärbung auf (Rückbildung der chinoiden Form). Bei weiterem Säurezusatz wird die Lösung in der üblichen Weise farblos (Bildung der Laktonform).

426 Darstellung von Fluoreszein aus Phthalsäureanhydrid

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Becherglas (3 l), Brenner
Phthalsäureanhydrid, 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), Zinkchlorid wasserfrei, Natronlauge 10%ig

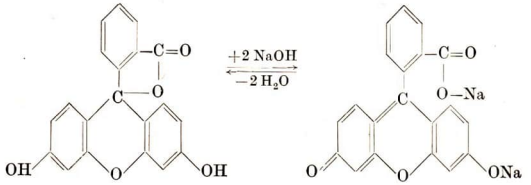
Durchführung: Man gibt in ein trockenes Reagenzglas eine Spatelspitze Phthalsäureanhydrid und die gleiche Menge Resorzin, fügt etwa die doppelte Menge wasserfreies Zinkchlorid hinzu und erhitzt vorsichtig über einer kleinen Flamme, bis eine blutrote Schmelze entstanden ist. Dann läßt man abkühlen, setzt 3 ml 10%ige Natronlauge zu, schüttelt einige Zeit und gießt die erhaltene Lösung aus einem halben Meter Höhe in ein zu vier Fünfteln mit Wasser gefülltes großes Becherglas.
Ergebnis: Es bilden sich im Wasser Wolken von prächtiger gelbgrüner Fluoreszenz.
Erläuterung: Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorzin findet eine Kondensation zu Fluoreszein statt. Das wasserfreie Zinkchlorid bindet das sich bildende Wasser und verschiebt damit das Gleichgewicht im Sinne der Fluoreszeinbildung.

Phthalsäureanhydrid



Resorzin Fluoreszein

Beim Lösen des Fluoreszeins in verdünnter Natronlauge entsteht ein Salz, das intensiver gefärbt ist als das Fluoreszein:



Fluoreszein Natriumsalz des Fluoreszeins

Es hat sich ein chinoider Ring gebildet, so daß benzoide und chinoide Ringe nebeneinander vorliegen.

Bemerkung: Die Fluoreszenz der stark verdünnten Lösung (3-Liter-Becherglas!) ist am besten gegen einen dunklen Hintergrund zu beobachten. Das Fluoreszein absorbiert blaues und violettes Licht. Es sieht daher gegen das Licht betrachtet gelb aus (Komplementärfarbe!) und strahlt nicht blaues, sondern etwas langwelligeres grünes Licht aus.

Aromatische Hydroxykarbonsäuren

Die Löslichkeit der 2-Hydroxybenzolkarbonsäure (Salizylsäure) 427

a) Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner
2-Hydroxybenzolkarbonsäure (Salizylsäure), Äthanol (Äthylalkohol) vergällt (Brennspiritus), Äthoxyäthan (Diäthyläther)

b) Erlenmeyerkolben, Brenner
2-Hydroxybenzolkarbonsäure (Salizylsäure), Lackmuspapier

Durchführung a: In Reagenzglasversuchen prüft man die Löslichkeit der Salizylsäure in

a) kaltem Wasser,
b) heißem Wasser,
c) Äthanol
d) Äthoxyäthan.

Ergebnis: Salizylsäure ist in kaltem Wasser nur wenig, in heißem Wasser wesentlich besser löslich. In Äthoxyäthan und Äthanol ist sie leicht löslich.
Erläuterung: 100 g Wasser von 20 °C lösen etwa 0,2 g Salizylsäure, 100 g siedendes Wasser etwa 8 g.
Durchführung b: Man stellt in einem Erlenmeyerkolben eine heiß gesättigte Salizylsäurelösung her und läßt diese abkühlen.
Ergebnis: Aus der nunmehr übersättigten Lösung kristallisiert die Salizylsäure in langen, weißen Nadeln aus.
Weiterführung: Man prüft die wäßrige Salizylsäurelösung mit blauem Lackmuspapier.
Ergebnis: Lackmuspapier wird stark rot gefärbt. Salizylsäure hat stark saure Eigenschaften.

Sublimation der 2-Hydroxybenzolkarbonsäure (Salizylsäure) 428

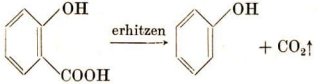
Reagenzglas, Brenner, Stativ
2-Hydroxybenzolkarbonsäure (Salizylsäure)

Durchführung: Man füllt Salizylsäure in ein Reagenzglas und befestigt dieses stark geneigt in einem Stativ. Dann erwärmt man die Substanz mit kleiner Flamme.
Ergebnis: Salizylsäure sublimiert. An der kalten, oberen Glaswand setzt sich ein Überzug von Salizylsäure an.

429 Zersetzung der 2-Hydroxybenzolkarbonsäure (Salizylsäure)

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Brenner
2-Hydroxybenzolkarbonsäure (Salizylsäure)

Durchführung: Etwas Salizylsäure wird in einem trockenen Reagenzglas kräftig erhitzt. Die entweichenden Dämpfe werden auf ihren Geruch geprüft.
Ergebnis: Ein Teil der Salizylsäure sublimiert. Der größere Teil wird zersetzt. Es tritt Phenolgeruch auf.
Erläuterung:

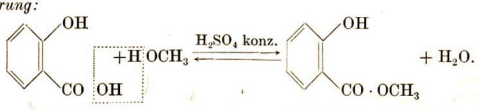


Salizylsäure Phenol

430 Darstellung des Salizylsäuremethylesters

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
2-Hydroxybenzolkarbonsäure (Salizylsäure), Methanol (Methylalkohol), Schwefelsäure konzentriert

Durchführung: In einem Reagenzglas gibt man zu 2 ml Methanol die gleiche Menge konzentrierte Schwefelsäure, fügt etwas Salizylsäure hinzu und erwärmt vorsichtig bis zum Sieden.
Ergebnis: Es bildet sich Salizylsäuremethylester (Wintergrünöl), der an seinem eigentümlichen Geruch erkannt wird.
Erläuterung:



Salizylsäure Salizylsäuremethylester

431 Reaktion der 2-Hydroxybenzolkarbonsäure) (Salizylsäure) mit Eisen(III)-chloridlösung

2 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser
2-Hydroxybenzolkarbonsäure (Salizylsäure), Äthanol (Äthylalkohol) vergällt (Brennspiritus), Eisen(III)-chloridlösung

Durchführung: Man gibt zu einer wäßrigen und einer alkoholischen Salizylsäurelösung je einige Tropfen Eisen(III)-chloridlösung.
Ergebnis: Es tritt Violettfärbung auf.
Erläuterung: Die Färbung wird durch die Bildung eines komplexen Eisen(III)-salzes hervorgerufen.
(Vgl. Versuche 368, 372: Eisen(III)-chloridprobe auf Phenol und Dihydroxybenzole.)

Löslichkeit der 3,4,5-Trihydroxybenzolkarbonsäure (Gallussäure) 432

Reagenzgläser, Brenner, Reagenzglashalter
3,4,5-Trihydroxybenzolkarbonsäure (Gallussäure), Äthanol (Äthylalkohol) vergällt (Brennspiritus)

Durchführung a: In Reagenzglasversuchen prüft man die Löslichkeit der Gallussäure in

a) kaltem Wasser,
b) heißem Wasser,
c) Äthanol.

Ergebnis: Gallussäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. In Äthanol löst sie sich ziemlich leicht.
Erläuterung a: 1 Teil Gallussäure löst sich in 85 Teilen kaltem oder in 3 Teilen siedendem Wasser oder in 4,5 Teilen Äthanol.
Durchführung b: Eine heiß gesättigte Lösung von Gallussäure läßt man erkalten.
Ergebnis: Die Gallussäure kristallisiert in feinen Nadeln aus.

Reduktionswirkung der 3,4,5-Trihydroxybenzolkarbonsäure (Gallussäure) 433

2 Reagenzgläser, Brenner, Spritzflasche mit Wasser
3,4,5-Trihydroxybenzolkarbonsäure (Gallussäure), Silbernitratlösung 5%ig, Ammoniaklösung 10%ig

Durchführung: In einem Reagenzglas löst man eine kleine Spatelspitze Gallussäure in 2 bis 3 ml Wasser. In einem zweiten Reagenzglas versetzt man 3 ml 5%ige Silbernitratlösung mit so viel 10%iger Ammoniaklösung, daß der anfangs gebildete Niederschlag eben wieder gelöst wird. Dann gießt man beide Lösungen zusammen, schüttelt etwas und erwärmt gelinde, falls nicht sofort Reaktion eintritt.
Ergebnis: Die Lösung wird schwarz durch ausgefälltes Silber; unter Umständen bildet sich ein Silberspiegel.
Erläuterung: Die Gallussäure enthält Hydroxylgruppen in ortho-Stellung und ist dadurch in der Lage, unter Abgabe von zwei Wasserstoffatomen (Reduktionswirkung!) leicht in eine ortho-chinoide Verbindung überzugehen.

Reaktion der 3,4,5-Trihydroxybenzolkarbonsäure (Gallussäure) mit Eisen(III)-chloridlösung 434

Reagenzglas, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette
3,4,5-Trihydroxybenzolkarbonsäure (Gallussäure), Eisen(III)-chloridlösung 10%ig

Durchführung: Man löst eine ganz geringe Menge Gallussäure in 5 ml Wasser und versetzt mit einem Tropfen 10%iger Eisen(III)-chloridlösung.
Ergebnis: Die Lösung nimmt eine tiefblaue Farbe an.
Erläuterung: Es hat sich ein Eisen(III)-komplexsalz gebildet (vgl. Versuche 368, 372, 431).

435 Reaktion des Tannins mit Eisen

a) Messer aus gewöhnlichem Stahl
Unreifes Obst, Galläpfel der Eiche
b) Becherglas, Trichter, Abdampfschale aus Porzellan, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Filtrierpapier
Galläpfel, Eisennägel

Durchführung a: Man zerschneidet
a) unreifes Obst,
b) Eichengalläpfel mit dem Messer.

Ergebnis: Das Messer läuft blauschwarz an, besonders stark, wenn man es auf halbierten Galläpfeln hin und her streicht.
Erläuterung: Im unreifen Obst und in noch stärkerem Maße in den Eichengalläpfeln ist Tannin enthalten, ein Gemisch von Estern der Gallussäure und Digallussäure mit Glukose. Tannin bildet mit Eisen(III)-salzen einen blauschwarzen Niederschlag. Am Messer entstehen durch die Säuren des Obstes und der Galläpfel komplexe Eisen(III)-salze. Die europäischen Sorten der Galläpfel enthalten nur geringe Mengen Tannin, mehr dagegen die türkischen, chinesischen und japanischen Galläpfel. Das Tannin wird vorwiegend aus den chinesischen Galläpfeln gewonnen, die bis zu 80% enthalten.
Durchführung b: Man zerkleinert eine Anzahl Galläpfel gründlich, gibt etwa die fünffache Menge Wasser hinzu und kocht das Gemisch etwa 20 min in einem Becherglas. Dann wird filtriert und eine Probe des klaren Filtrats in eine Abdampfschale gegeben. In die Flüssigkeit werden mehrere Eisennägel gebracht.
Ergebnis: Bereits nach einigen Stunden hat sich ein blauschwarzer Niederschlag gebildet.

436 Farbreaktionen mit Tannin

2 Reagenzgläser
Alkoholische Tanninlösung, Eisen(II)-sulfatlösung, Eisen(III)-chloridlösung

Durchführung: In Reagenzgläsern versetzt man eine alkoholische Tanninlösung mit
a) Eisen(II)-sulfatlösung,
b) Eisen(III)-chloridlösung.

Ergebnis: Mit Eisen(II)-salzen entsteht eine blaue, mit Eisen(III)-salzen eine blauschwarze Fällung oder Färbung.

437 Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung durch Tannin

2 Reagenzgläser, Brenner, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell
Tannin, Silbernitratlösung 5%ig, Ammoniaklösung 10%ig

Durchführung: In einem Reagenzglas löst man eine kleine Spatelspitze Tannin in 2 bis 3 ml Wasser. In einem zweiten Reagenzglas versetzt man 3 ml 5%ige Silbernitratlösung mit so viel 10%iger Ammoniaklösung, daß der anfangs gebildete Niederschlag eben wieder gelöst wird. Dann gießt man beide Flüssigkeiten zusammen, schüttelt und erwärmt etwas.
Ergebnis: Es fällt ein schwarzer Niederschlag von Silber aus, gegebenenfalls entsteht auch ein Silberspiegel.

Erläuterung: In wäßriger Lösung zerfällt das Tannin durch Hydrolyse teilweise in Gallussäure, Digallussäure und Glukose. Die Reduktionswirkung der Lösung beruht auf diesen Stoffen.

Reduktion von FEHLINGscher Lösung durch Tannin 438

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell Tannin, Fehlingsche Lösung I und II

Durchführung: In einem Reagenzglas löst man eine kleine Spatelspitze Tannin in 2 bis 3 ml Wasser. Dann mischt man gleiche Teile FEHLINGscher Lösung I und II (zusammen 4 bis 5 ml), versetzt die entstandene tiefblaue Flüssigkeit mit der Tanninlösung und erhitzt unter dauerndem Schütteln zum Sieden. Vorsicht! Neigung zum Siedeverzug!

Ergebnis: Es fällt ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.
Erläuterung: Tanninlösung wirkt reduzierend (vgl. Erläuterung zu Versuch 437).

Aromatische mehrkernige Verbindungen

Sublimation von Naphthalin 439

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Brenner Naphthalin

Durchführung: Man erhitzt eine Spatelspitze Naphthalin in einem trockenen Reagenzglas vorsichtig über kleiner Flamme.
Ergebnis: Naphthalin verdampft und schlägt sich sofort am oberen (kalten) Teil des Reagenzglases als Festsubstanz nieder (Sublimation).

Verbrennung von Naphthalin 440

Schmelztiegel mit Deckel, Tondreieck, Tiegelzange, Dreifuß, Brenner, Spatellöffel Naphthalin

Durchführung: Man erhitzt eine kleine Probe Naphthalin in einem Schmelztiegel und entzündet die entstehenden Dämpfe.
Ergebnis: Naphthalindämpfe brennen mit stark rußender Flamme.
Bemerkung: Man läßt die Naphthalindämpfe wegen der starken Rußbildung nur kurze Zeit brennen. Dann nimmt man den Brenner vom Tiegel weg und deckt letzteren mit dem Deckel zu.

Bildung von Bromnaphthalin 441

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Tropfpipette, Brenner Naphthalin, Brom, Ammoniaklösung 25%ig

Durchführung: Eine Spatelspitze Naphthalin wird in einem Reagenzglas mit etwa 10 Tropfen Brom versetzt und leicht erwärmt. Dann hält man neben die Öffnung des Reagenzglases eine geöffnete Flasche mit 25%iger Ammoniaklösung.

Ergebnis: Es entweicht Bromwasserstoff, der mit Ammoniak weißen Ammoniumbromidrauch bildet.
Erläuterung: Bei Einwirkung von Brom auf trockenes Naphthalin wird Wasserstoff substituiert, und es entstehen 1-Bromnaphthalin und Bromwasserstoff:

$$\underset{\text{Naphthalin}}{C_{10}H_8} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1-Bromnaphthalin}}{C_{10}H\,Br} + HBr.$$

1-Bromnaphthalin (α-Bromnaphthalin) ist flüssig.

442 Sulfonierung von Naphthalin

2 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), Reagenzglas (200 mm × 30 mm), Becherglas mit kaltem Wasser, Brenner, Reagenzglashalter
Naphthalin, Schwefelsäure konzentriert

Vorversuch (Löslichkeit von Naphthalin in Wasser): Man versetzt eine Spatelspitze Naphthalin in einem Reagenzglas mit etwa 4 ml Wasser und schüttelt.
Ergebnis: Naphthalin setzt sich aus der Suspension sofort wieder ab.
Durchführung: Man versetzt in einem trockenen Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Naphthalin mit 3 ml konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt vorsichtig. Nach einiger Zeit kühlt man durch Einstellen des Glases in kaltes Wasser ab und gießt anschließend die Mischung in ein zu zwei Dritteln mit Wasser gefülltes großes Reagenzglas.
Ergebnis: Das Reaktionsgemisch löst sich auf.
Erläuterung: Durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht aus dem (wasserunlöslichen) Naphthalin eine lösliche Sulfonsäure:

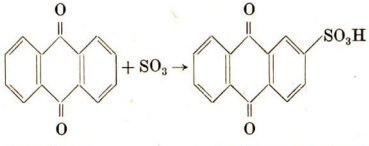
$$\underset{\text{Naphthalin}}{C_{10}H_8} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Naphthalinsulfonsäure}}{C_{10}H_7{-}SO_3H} + H_2O.$$

443 Darstellung von 1,2-Dihydroxyanthrachinon (Alizarin)

Erlenmeyerkolben, 2 Bechergläser, Saugflasche mit Nutsche, Wasserstrahlpumpe, Eisenschale, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Thermometer (bis 300 °C), Filtrierpapier
Anthrachinon, Schwefelsäure rauchend 7 % SO_3, Natronlauge 10 %ig, Natriumhydroxid, Kaliumnitrat, Salzsäure 10 %ig, Lackmuspapier rot

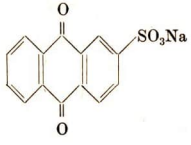
Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben erhitzt man eine Lösung von etwa 2 g Anthrachinon in 8 ml rauchender Schwefelsäure etwa 30 min lang auf 260 °C. Dann läßt man erkalten, gießt die Flüssigkeit in ein Becherglas mit wenig Wasser und neutralisiert mit 10%iger Natronlauge. (Prüfung mit Lackmuspapier!) Den Niederschlag saugt man ab und trocknet ihn anschließend durch Pressen zwischen Filtrierpapier. Das trockene Produkt wird in einer Eisenschale mit etwas Natriumhydroxid und sehr wenig Kaliumnitrat vorsichtig geschmolzen. Man läßt erkalten und löst das Reaktionsprodukt in einem Becherglas in Wasser auf (evtl. unter Erwärmen).
Ergebnis: Die Lösung hat sich violett gefärbt.
Weiterführung: Man gibt zu der Lösung 10%ige Salzsäure.

Ergebnis: Es fällt ein gelbroter Niederschlag aus.
Erläuterung: Bei der Umsetzung von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure bildet sich Anthrachinonsulfonsäure-(2):

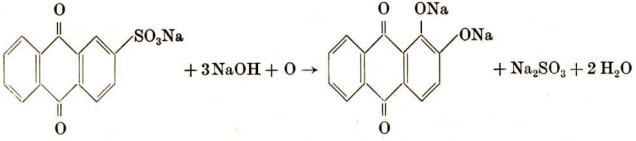


Antrachinon — Anthrachinonsulfonsäure-(2)

Beim Neutralisieren scheidet sich das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz ab:

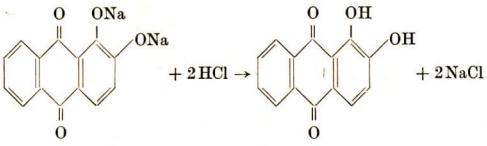


Durch die Alkali-Oxydationsschmelze wird die Sulfonsäuregruppe $-SO_3H$ gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht. Außerdem erfolgt eine Oxydation am benachbarten Kohlenstoffatom Nr. 1:



Natriumsalz der Anthrachinonsulfonsäure-(2) — Natriumsalz des Alizarins

Das entstehende Natriumsalz des Alizarins ist in Wasser leicht löslich, die Lösung ist violett gefärbt. Beim Ansäuern fällt Alizarin aus:



(violett) — Alizarin (gelbrot)

444 Farblackbildung mit 1,2-Dihydroxyanthrachinon (Alizarin)

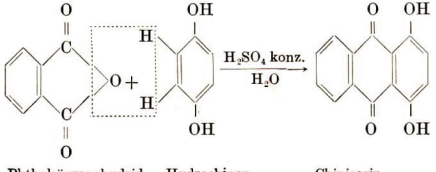
Erlenmeyerkolben, Trichter, Filtrierpapier, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
1,2-Dihydroxyanthrachinon (Alizarin), Aluminiumsulfatlösung 10 %ig, Natriumäthanat-(Natriumazetat-)lösung 10 %ig, Kalkwasser

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben mischt man Aluminiumsulfatlösung mit Natriumäthanatlösung und erhitzt das Gemisch zusammen mit wenig Alizarin und Kalkwasser.
Ergebnis: Es bildet sich ein roter Farblack, den man abfiltriert.
Erläuterung: Beim Erhitzen des Aluminiumsalzes mit Natriumäthanat entsteht ein basisches Aluminiumsalz, das weitgehend hydrolytisch gespalten ist. Alizarin bildet mit dem bei dieser Hydrolyse entstehenden Aluminiumhydroxid (auch mit anderen Hydroxiden und Oxiden, wie zum Beispiel Chromoxid und Eisenoxid) gefärbte Komplexverbindungen, die als „Krapplacke" bezeichnet werden.

445 Darstellung von 1,4-Dihydroxyanthrachinon (Chinizarin)

Reagenzglas, Gefäß mit Eiswasser, Standzylinder, Brenner, Reagenzglashalter, Waage,
Phthalsäureanhydrid, 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), Schwefelsäure konzentriert, Natronlauge 10 %ig, Lackmuspapier

Durchführung: Man erhitzt in einem Reagenzglas etwa 5 min lang ein Gemisch von 1,5 g Phthalsäureanhydrid, 1 g Hydrochinon und etwa 3 ml konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen an der Luft taucht man das Reagenzglas in ein Gefäß mit Eiswasser und gibt zuerst etwas Wasser und dann tropfenweise Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu. (Vorsicht! Gefahr des Spritzens!) Die stark alkalische Lösung gießt man in einen Standzylinder, in dem sich Wasser befindet.
Ergebnis: Es bildet sich eine blauviolette Lösung.
Erläuterung:

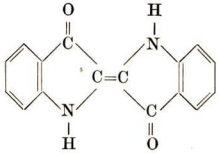


Phthalsäureanhydrid Hydrochinon Chinizarin

Bemerkung: Durch eine entsprechende Reaktion zwischen Phthalsäureanhydrid und Brenzkatechin kann man auch Alizarin herstellen. Diese Methode hat jedoch technisch keinerlei Bedeutung, da Alizarin nur als Zwischenprodukt entsteht und daher die Ausbeute schlecht ist.
Entsprechend den strukturellen Unterschieden in den Ausgangsstoffen (ortho- und para-Stellung) unterscheiden sich auch die Endprodukte der Reaktionen bei den Versuchen 443 und 445. Alizarin und Chinizarin haben zwar gleiche Summenformeln, aber verschiedene Strukturformeln. Beide sind also Isomere.
Aus Chinizarin können ausgezeichnete Wollfarbstoffe hergestellt werden, zum Beispiel Alizarinirisol R.

2 Erlenmeyerkolben, Trichter, Filtrierpapier, Pipette
o-Nitrobenzaldehyd, Propanon (Azeton), Natronlauge 10%ig, Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig (Primasprit), Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben löst man etwas o-Nitrobenzaldehyd in Propanon und verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen. Dann gibt man tropfenweise 10%ige Natronlauge hinzu.
Ergebnis: Die Lösung erwärmt sich, es bildet sich ein blauer Niederschlag.
Bemerkung: Man kann den Niederschlag abfiltrieren und mit Äthanol und Äthoxyäthan auswaschen.
Erläuterung: Aus o-Nitrobenzaldehyd und Propanon hat sich (in Wasser unlöslicher) Indigo gebildet:



Indigo

Die BAEYERsche Indigosynthese hatte wissenschaftliche Bedeutung, da sich die Richtigkeit der Indigostrukturformel bestätigte. Für die chemische Technik ist diese Synthese nicht wichtig, da sie zu kostspielig ist.

Löslichkeit des Indigos 447

Reibschale mit Pistill, Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Spatellöffel, Spritzflasche mit Wasser, Brenner
Indigo, Äthanol (Äthylalkohol) 95%ig vergällt (Brennspiritus), Benzol, Natronlauge 10%ig, Schwefelsäure 10%ig, Nitrobenzol

Durchführung: Indigo wird in einer Reibschale fein pulverisiert. Dann prüft man in Reagenzglasversuchen die Löslichkeit in

a) kaltem Wasser,
b) siedendem Wasser,
c) Äthanol,
d) Benzol,
e) 10%iger Natronlauge,
f) 10%iger Schwefelsäure,
g) siedendem Nitrobenzol.

Ergebnis: In den Lösungsmitteln a bis f ist Indigo unlöslich. In siedendem Nitrobenzol löst sich Indigo und kristallisiert beim langsamen Erkalten der Lösung wieder aus.
Bemerkung: Die Unlöslichkeit des Indigo in den gebräuchlichen Lösungsmitteln macht ein besonderes Färbeverfahren notwendig.

448 Sublimation des Indigos

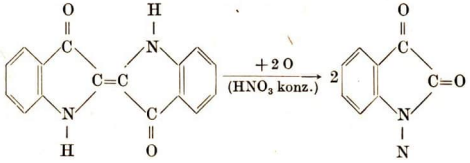
Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter
Indigo

Durchführung: Man erwärmt in einem leicht geneigt gehaltenen Reagenzglas eine geringe Menge Indigopulver.
Ergebnis: Es entstehen violette Indigodämpfe, die sich an den kühleren Glaswänden absetzen. Indigo sublimiert.

449 Oxydation des Indigos zu Isatin

Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter, Waage
Indigo, Schwefelsäure rauchend, Salpetersäure konzentriert

Durchführung: Man löst 0,1 g Indigo in 1 ml rauchender Schwefelsäure, versetzt die entstehende Lösung mit einer geringen Menge konzentrierter Salpetersäure und erwärmt.
Ergebnis: Die blaue Farbe der Lösung geht zurück, zum Schluß bleibt eine blaßgelbe Lösung übrig.
Erläuterung: Durch die konzentrierte Salpetersäure wird das Indigomolekül oxydiert. Es zerfällt dabei in zwei Moleküle Isatin:



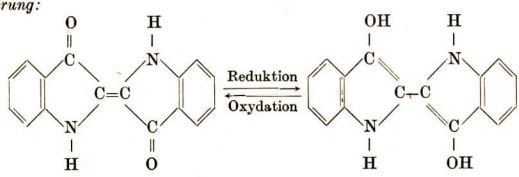
Indigo Isatin

450 Herstellung der Indigoküpe

Reibschale mit Pistill, Becherglas, Thermometer, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Waage, Meßzylinder
Indigopulver, Natriumdithionit, Natronlauge 10%ig, Äthanol (Äthylalkohol) vergällt (Brennspiritus)

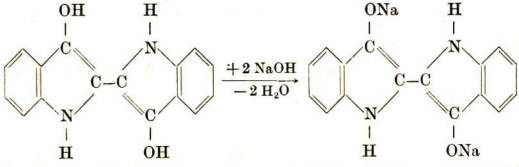
Durchführung: In einer kleinen Reibschale pulverisiert man etwa 0,3 g Indigo möglichst fein, verreibt ihn mit etwas Äthanol und gibt 10 ml Natronlauge hinzu. Dann bringt man die Suspension in ein Becherglas, das 100 ml Wasser von 70 °C enthält und fügt etwa 2 g Natriumdithionit hinzu.
Ergebnis: Nach kurzer Zeit schlägt die blaue Farbe nach Gelb um. Gleichzeitig tritt Lösung des Farbstoffes ein. Es hat sich eine „Indigoküpe" gebildet.

Erläuterung:



Indigo (blau) Indigweiß (fast farblos)

Indigo kann wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und den meisten anderen Lösungsmitteln nicht direkt zum Färben verwendet werden. Durch Reduktion mit Hilfe von Natriumdithionit wird Indigo in eine fast farblose Verbindung, das Indigweiß, umgewandelt, die mit Natronlauge ein wasserlösliches Salz bildet:



Indigweiß Indigweiß-Natrium (wasserlöslich)

Diesen Vorgang nennt man Verküpung. Beim Färben werden die Textilerzeugnisse mit der natronalkalischen Lösung von Indigweiß-Natrium getränkt. Anschließend wird die Ware gewaschen (Entfernung der Lauge), worauf das Indigweiß durch den Luftsauerstoff wieder zum (blauen) Indigo oxydiert wird, der fest auf der Faser haftet.

Organische Werkstoffe

Plaste

451 Phenoplast aus Phenol und Methanal (Formaldehyd)

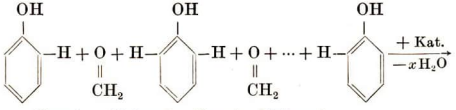
Reagenzglas, Spatellöffel, Tropfpipette, Reagenzglasgestell, Reagenzglashalter, Brenner
Phenol, Methanal-(Formaldehyd-)lösung 35- bis 40%ig (Formalin), Salzsäure konzentriert

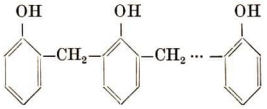
Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 2 cm hoch Phenol (keinesfalls mehr), fügt so viel 35- bis 40%ige Methanallösung hinzu, daß das Phenol eben von der Flüssigkeit bedeckt ist, und erwärmt vorsichtig, bis sich die Festsubstanz gelöst hat. Nun stellt man das Glas mit der noch warmen Lösung in ein Reagenzglasgestell ab und fügt 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu.

Ergebnis: Nach kurzer Zeit setzt die Bildung von Phenoplast ein: Das ursprünglich dünnflüssige, klare Reaktionsgemisch trübt sich und wandelt sich — je nach dem Mischungsverhältnis von Phenol zu Methanal — in ein dickflüssiges bis festes Produkt um. Die Bildung eines Phenoplastes ist eine Polykondensation.

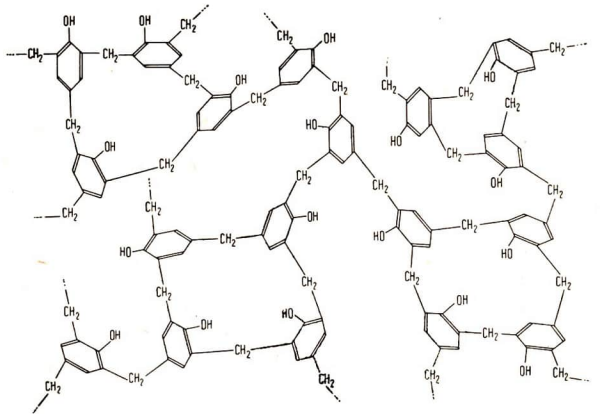
! Vorsicht bei Durchführung des Versuches! Die Bildung eines Phenoplastes ist ein exothermer Vorgang und verläuft meist mit so großer Heftigkeit, daß Teile des Reaktionsgemisches aus dem Reagenzglas herausspritzen. Man darf daher das Glas nicht in der Hand halten, wenn die konzentrierte Salzsäure zugegeben wird. Die Phenolplastbildung muß aus mindestens 1 m Entfernung beobachtet werden. Auf keinen Fall darf sich das Gesicht über der Reagenzglasöffnung befinden. Falls sich der Beginn der Reaktion verzögert, wird das Glas mit einem Reagenzglashalter bei ausgestrecktem Arm gefaßt und kurz erwärmt.

Erläuterung: In Gegenwart eines Katalysators (im Versuch: Salzsäure) kondensieren Phenol und Methanal zu plastischen Massen, die bei längerem Erhitzen gehärtet werden können, zum Beispiel:





Im Prinzip geht die Kondensation so vor sich, daß zwischen je zwei Moleküle Phenol ein Molekül Methanal tritt, dabei wird ein Molekül Wasser frei. Vom Phenol reagieren stets die reaktionsfähigen Wasserstoffatome in ortho -oder para-Stellung. Bei einem Überschuß an Methanal entstehen dreidimensional vernetzte Makromoleküle, zum Beispiel:



Phenoplast aus 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin) und Methanal (Formaldehyd) 452

Reagenzglas, Becherglas (150 ml) mit Wasser, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette, Spatellöffel, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Brenner, Reagenzglashalter
1,3-Dihydroxylbenzol (Resorzin), Methanal-(Formaldehyd-)lösung 35- bis 40%ig (Formalin), Natronlauge 10%ig

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 3 cm hoch Resorzin, setzt ungefähr 3 ml Wasser und 3 ml 35- bis 40%ige Methanallösung hinzu und erwärmt, bis Lösung erfolgt ist. Anschließend gibt man 10 Tropfen 10%ige Natronlauge hinzu, mischt durch Schütteln und stellt das Reagenzglas in ein Becherglas mit siedendem Wasser.
Ergebnis: Nach einiger Zeit setzt die Phenoplastbildung ein; es entsteht eine feste rotbraune Masse.
Erläuterung: Bei dieser Polykondensation wirkt sich die meta-Stellung der Hydroxylgruppen des Resorzins reaktionsfördernd aus.
Die Hydroxidionen der Natronlauge wirken als Katalysator.
Bemerkung: Man läßt das Reagenzglas mit dem Phenoplast einige Tage liegen. Die Masse wird dunkelbraun und fester, außerdem findet eine Volumenverminderung statt, so daß sich dann das Resorzinharz leicht aus dem Glas entfernen läßt.

453 Darstellung eines Phenoplastes aus Phenol und Hexamethylentetramin

2 Reagenzgläser, Spatellöffel, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, 2 Tropfpipetten, Brenner
Phenol, Hexamethylentetramin, Salzsäure 10 %ig, Natronlauge 10 %ig

Durchführung: Man gibt in zwei Reagenzgläser je 1 cm hoch Hexamethylentetramin, darauf etwa 2 cm Phenol, in das eine Glas 10 Tropfen 10%ige Salzsäure und in das andere 10 Tropfen 10%ige Natronlauge. Dann werden die Gläser vorsichtig etwa 5 min über kleiner Flamme erhitzt.
Ergebnis: In beiden Gläsern bilden sich feste Massen (Phenoplaste). Dort, wo Salzsäure zugegeben wurde, ist ein gelblicher Stoff entstanden, im anderen Glas — Zugabe von Natronlauge — ist der Plast fast weiß.
Erläuterung: Beim Erhitzen wird Hexamethylentetramin gespalten, wobei Methanal frei wird, das mit dem Phenol unter Bildung eines Phenoplastes und Wasser reagiert (Polykondensation). Säuren und Laugen wirken dabei als Katalysatoren.
Bemerkung: Gibt man an Stelle der 10%igen Salzsäure die konzentrierte Säure zum Reaktionsgemisch, so verläuft die Phenoplastbildung sehr rasch.

454 Darstellung eines Resols

a) Reagenzglas, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Spatellöffel, Tropfpipette, Brenner
Paraformaldehyd, Phenol, Natronlauge 10 %ig
b) Phenol, Methanal-(Formaldehyd-)lösung 35- bis 40 %ig (Formalin), Natronlauge 50 %ig
Geräte wie bei a)

Durchführung a: In ein Reagenzglas werden zuerst 1,5 cm hoch Paraformaldehyd, dann 3 cm hoch Phenol gegeben. Dann wird leicht erwärmt. Zur entstandenen Flüssigkeit fügt man 3 Tropfen 10%ige Natronlauge hinzu und erwärmt anschließend etwa 3 min weiter.
Ergebnis: Es bildet sich eine klare, viskose, meist farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen fest wird.
Durchführung b: Man versetzt in einem Reagenzglas eine etwa 4 cm hohe Schicht Phenol mit so viel 30- bis 40%iger Methanallösung, daß das Phenol eben bedeckt ist, setzt etwas 50%ige Natronlauge zu, erhitzt und läßt so lange sieden, bis die Lösung viskos wird. Das Erhitzen wird unterbrochen, wenn Blasen einige Zeit auf der Oberfläche der Reaktionsmasse stehenbleiben.
Ergebnis: Je nach der Dauer des Erhitzens erhält man Produkte, die beim Abkühlen flüssig bleiben oder fest werden.
Erläuterung: Läßt man Phenole und Methanal (oder methanalbildende Stoffe, z. B. Paraformaldehyd) unter bestimmten Bedingungen miteinander reagieren, so entstehen Kondensationszwischenprodukte, die Resole, die flüssig oder fest sind. Sie sind aber in jedem Fall löslich und schmelzbar. Falls genügend Methanal vorhanden ist, lassen sich Resole durch Erhitzen in Resitole und weiter in Resite umwandeln. Resite sind die Endprodukte der Polykondensation. Sie sind unlöslich und unschmelzbar.

2 Reagenzgläser, Spritzflasche mit Wasser, Brenner
Reagenzglas mit dem Resol aus Versuch 454, Äthyläthanat (Essigsäureäthylester)

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 3 cm hoch Äthyläthanat und in ein zweites Glas die gleiche Menge Wasser. Dann erwärmt man das Reagenzglas mit dem Resol und verteilt je ein Drittel des geschmolzenen Resols auf die Gläser mit den Flüssigkeiten. Anschließend werden letztere kräftig geschüttelt und eventuell erwärmt.
Ergebnis: Das bei Raumtemperatur feste Resol läßt sich durch Erwärmen verflüssigen. Es ist demnach schmelzbar. Resole sind ferner unlöslich in Wasser, jedoch löslich in bestimmten organischen Lösungsmitteln.

Verwendung von Resolharz 456

Reagenzglas mit dem in Äthyläthanat gelösten Resol aus Versuch 455; glattes Stück Holz, Trockenschrank

Durchführung: Man gießt die Resollösung auf ein glattes Stück Holz (Brettchen), verteilt sie durch Drehen des Holzes und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Dann werden Aussehen und Beschaffenheit der aufgetragenen Lackschicht geprüft. Anschließend wird das lackierte Holz in einem Trockenschrank auf etwa 160 °C erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur belassen.
Ergebnis: Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt auf dem Holz ein dünner Lackfilm zurück, der jedoch klebrig ist. Nach dem Erhitzen klebt der Lack nicht mehr.
Erläuterung: Bei längerem Erhitzen auf 160 °C („Einbrennen" des Lackes) wird das Resol zum Resit umgewandelt. Der Lackfilm ist dann nicht mehr klebrig und außerdem sehr widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit und andere Einflüsse.

Resol — Resit 457

Tropfpipette, Reagenzglashalter, Brenner
Resol aus Versuch 454, Salzsäure 10 %ig

Durchführung: Man erwärmt das Reagenzglas mit dem Rest des Resols und fügt der entstandenen Flüssigkeit einige Tropfen 10 %ige Salzsäure zu.
Ergebnis: Die klare Flüssigkeit wird sehr heiß, dann milchig trübe und schließlich fast schlagartig fest. Vorsicht! Die Reaktion verläuft mitunter mit großer Heftigkeit, so daß Teile der (heißen) Reaktionsmasse aus dem Reagenzglas spritzen.
Erläuterung: Durch Zugabe eines Katalysators (Salzsäure) wird die Umwandlung vom Resol zum Resit stark beschleunigt.

Darstellung eines Aminoplastes aus Harnstoff und Methanal (Formaldehyd 458

Reagenzglas, Spatellöffel, Tropfpipette, Reagenzglasgestell, Reagenzglashalter, Brenner
Harnstoff, Methanal-(Formaldehyd-)lösung 35- 40 %ig (Formalin), Salzsäure konzentriert

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 3 cm hoch Harnstoff und versetzt mit so viel 35- bis 40%iger Methanallösung, daß der Harnstoff eben bedeckt ist. Dann wird erwärmt, bis sich der Harnstoff gelöst hat. Anschließend stellt man das Glas in ein Reagenzglasgestell ab und fügt zur noch warmen Lösung 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu. Vorsicht! Es sind die Hinweise vom Versuch 457 zu beachten!

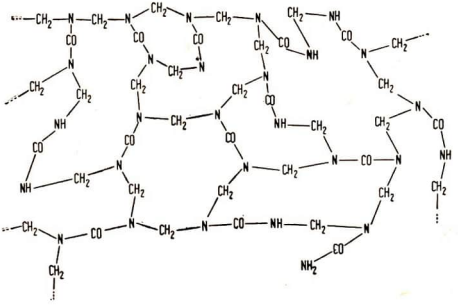
Ergebnis: Nach kurzer Zeit scheidet sich Harnstoffharz (Karbamidharz) als feste, weiße Masse ab. Die Reaktion ist stark exotherm und verläuft manchmal sehr heftig.

Erläuterung: Die Bildung von Aminoplasten ist eine Polykondensation. Man nimmt an, daß als erstes Zwischenprodukt Methylolharnstoff ($NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$) gebildet wird:

$$NH_2{-}CO{-}NH_2 + HCHO \rightarrow NH_2{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}OH.$$

Harnstoff Methanal Methylolharnstoff

Aus dem Methylolharnstoff bilden sich weiter unter Wasseraustritt lange Kettenmoleküle und im weiteren Verlauf der Reaktion dreidimensional vernetzte Makromoleküle:



459 Darstellung von Aminoplastschaum

Reagenzglas, Stopfen, Reagenzglasgestell, Reagenzglashalter, Spatellöffel, Brenner, Glasstab, Tropfpipette

Harnstoff, Methanal-(Formaldehyd-)lösung 35- bis 40%ig (Formalin), Fewa, Salzsäure konzentriert

Durchführung: Man füllt in ein Reagenzglas etwa 3 cm hoch Harnstoff und eine Spatelspitze Fewa-Pulver ein, fügt so viel 35- bis 40%ige Methanallösung hinzu, daß die Flüssigkeit die Festsubstanzen reichlich bedeckt und erwärmt leicht, bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird das Glas mit einem Stopfen verschlossen und so lange kräftig in der Längsrichtung geschüttelt, bis eine hohe Schaumschicht entstanden ist, Nun setzt man 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu, schüttelt das Reagenzglas nochmals kurz, diesmal nur unter Daumenverschluß, und stellt es ab. Vorsicht! Mit ausgestrecktem Arm schütteln, da manchmal etwas herausspritzt.

Ergebnis: Nach kurzer Zeit ist die schaumige Masse fest geworden.

Erläuterung: Durch Polykondensation bildet sich aus Harnstoff und Methanal ein Karbamidharz, das viele kleine, luftgefüllte Hohlräume aufweist. Solche Massen sind spezifisch leicht und isolieren gut gegen Wärme und Schall. Der im VEB Stickstoffwerk Piesteritz hergestellte Aminoplastschaum heißt Piatherm und ist ein vielseitig verwendeter Isolierstoff.
Bemerkung: Sollte die Polykondensation nach Zugabe der Salzsäure nicht sofort einsetzen, dann wird das Reagenzglas unter Schütteln leicht erwärmt.

Kauritleim 460

2 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Tropfpipette, Brenner, Spritzflasche mit Wasser, Spatellöffel, Glasstab, 2 Stückchen Furnierholz, 2 Büroklammern, Schere, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Becherglas
Harnstoff, Methanal-(Formaldehyd-)lösung 35- bis 40%ig (Formalin), Natronlauge 10%ig, Ammoniumchloridlösung, Tischlerleim

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 6 cm hoch Harnstoff, dann so viel 35- bis 40%ige Methanallösung, daß die Festsubstanz eben bedeckt ist, fügt 20 Tropfen 10%iger Natronlauge zu, erhitzt und läßt unter dauerndem Schütteln sieden (Vorsicht! Siedeverzug!), bis die Flüssigkeit leicht viskos wird. Ein Viertel der Reaktionsmasse (Kauritleim) wird in ein zweites Reagenzglas gegeben, mit etwas gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und leicht erwärmt. !
Ergebnis: Die flüssige Masse, der Kauritleim, bindet ab und wird fest.
Weiterführung: Man schneidet aus dünnem Furnierholz oder dem Holz einer Streichholzschachtel gleiche Streifen. Ein Streifen wird möglichst dick mit dem viskosen Zwischenprodukt, dem Kauritleim, bestrichen. Den zweiten Streifen tränkt man mit der gesättigten Ammoniumchloridlösung (dem Härter). Beide Streifen werden aufeinandergelegt und durch zwei Büroklammern zusammengehalten. Zur Verkürzung der Abbindezeit erwärmt man die Holzstreifen vorsichtig (die Temperatur soll etwa 160 °C betragen) auf einem Asbestdrahtnetz.
Ergebnis: Der Kauritleim hat abgebunden. Die Festigkeit der Verleimung kann durch eine Zerreißprobe festgestellt werden.
Weiterführung: Man leimt nun zwei gleich große Streifen von demselben Holz mit gewöhnlichem Tischlerleim (Knochenleim) zusammen. Anschließend legt man beide Proben in ein mit Wasser gefülltes Becherglas und läßt über Nacht liegen.
Ergebnis: Der Knochenleim ist aufgeweicht, die damit verklebten Holzstreifen lösen sich voneinander. Im Gegensatz dazu ist der gehärtete Kauritleim völlig wasserfest. Die betreffenden Holzstreifen kleben auch bei längerer Wassereinwirkung noch fest zusammen.
Erläuterung: Ammoniumchlorid reagiert in wäßriger Lösung infolge Hydrolyse sauer. Es sind demnach Wasserstoffionen (Hydroniumionen) vorhanden, die die Umwandlung des Kauritleims (Zwischenkondensationsprodukt der Resolstufe) zum Endprodukt, einem wasserfesten Aminoplast, katalytisch beschleunigen.

461 Der Einfluß eines Katalysators auf die Polykondensation

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Tropfpipette, Brenner
Harnstoff, Methanal-(Formaldehyd-)lösung 35 bis 40 %ig (Formalin), Salzsäure 10 %ig

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 6 cm hoch Harnstoff und so viel 35- bis 40%ige Methanallösung, daß die Festsubstanz eben bedeckt ist. Dann wird ohne weitere Zugaben erhitzt. Nachdem die Lösung siedet, nimmt man das Reagenzglas von der Flamme und beobachtet das weitere Verhalten der Flüssigkeit im Glas. Zum Schluß gibt man 5 Tropfen 10%ige Salzsäure hinzu und erwärmt erneut.
Ergebnis: Wenn man das Glas mit der siedenden Lösung vom Brenner wegnimmt, dann siedet die Flüssigkeit selbständig weiter, da die bereits einsetzende Polykondensation ein exothermer Vorgang ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch bald ab, und es bildet sich eine noch flüssige (ausgießbare), viskose Masse, die häufig milchig trübe aussieht. Nach Zusatz von Salzsäure erstarrt die Masse rasch.
Erläuterung: Durch Zugabe von Salzsäure werden viel Wasserstoffionen (Hydroniumionen) in das Reaktionsgemisch gebracht. Diese Ionen beschleunigen katalytisch den Polykondensationsprozeß.

462 Darstellung eines Aminoplastes aus Aminobenzol (Anilin) und Methanal (Formaldehyd)

Reagenzglas, Reagenzglasgestell, Spritzflasche mit Wasser, Meßzylinder
Aminobenzol (Anilin), Salzsäure konzentriert, Methanal-(Formaldehyd-)lösung 35- bis 40 %ig (Formalin)

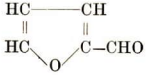
Durchführung: Man versetzt in einem Reagenzglas 2 ml Aminobenzol mit 4 ml Wasser und 3 ml konzentrierter Salzsäure, schüttelt um und kühlt die entstandene Lösung ab. Dann gibt man 6 ml 35- bis 40%ige Methanallösung zu, mischt durch Schütteln und stellt das Glas in ein Reagenzglasgestell ab.
Ergebnis: Die ursprünglich farblose Flüssigkeit wird rotbraun und fest.
Erläuterung: Aus Aminobenzol und Methanal bildet sich unter Abspaltung von Wasser (Kondensationsreaktion) eine Zwischenverbindung $C_6H_5 - N = CH_2$, von der sich mehrere Moleküle zu einer höhermolekularen Verbindung vereinigen. Das Glas mit dem Aminoplast bleibt einige Tage liegen, dann wird es zerschlagen und der Inhalt gewaschen und getrocknet.

463 Darstellung vom Aminoplast aus Harnstoff und Furfural

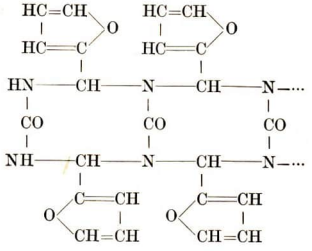
Reagenzglas
Harnstoff, Furfural, Salzsäure 10 %ig

Durchführung: In ein Reagenzglas gibt man 2 cm hoch Harnstoff, dann 4 ml 10%ige Salzsäure und schließlich 4 ml Furfural, mischt durch Schütteln und stellt das Glas in ein Reagenzglasgestell ab. Vorsicht! Die Reaktion verläuft manchmal sehr heftig, so daß Teile des Gemisches herausspritzen.
Ergebnis: Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkel und wird nach einiger Zeit schwarz und fest.

Erläuterung: Furfural ist ein heterozyklischer Aldehyd:



und reagiert mit Harnstoff unter Wasserabspaltung (ähnlich wie Methanal) und Bildung eines Aminoplastes. Der Vorgang ist eine Polykondensation und führt zu kettenförmigen oder dreidimensional vernetzten Makromolekülen; zum Beispiel:



Darstellung eines Polyesters 464

Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Stativmaterial, Brenner, Tropfpipette, Waage, Meßzylinder
Propantriol (Glyzerin), Phthalsäureanhydrid

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas 3 g Phthalsäureanhydrid und 3 ml Propantriol. Das Glas wird nicht ganz lotrecht an einem Stativ befestigt und vorsichtig etwa 20 min über kleiner Flamme erhitzt.
Ergebnis: Die ursprünglich dünnflüssige Masse wird dickflüssig. Beim Abkühlen wird sie fest.
Erläuterung: Aus dem mehrwertigen Alkohol Propantriol und der (zweiwertigen) Phthalsäure oder deren Anhydrid entsteht durch Polykondensation ein Plast aus der Gruppe der Polyester. Wird der Kondensationsprozeß bis zu Ende geführt, so entstehen Kunstharze („Phthaloplaste", „Glyptale", „Glyptalharze"), die von sehr spröder Beschaffenheit sind. Durch Zusatz von Fettsäuren — besonders Linolsäure — erhalten sie jedoch große Elastizität und Haltbarkeit und spielen eine wichtige Rolle in der Lackindustrie als sogenannte „Alkydharze".

Prüfung unbekannter Plaste auf Schmelzbarkeit 465

Tiegelzange, Brenner
Verschiedene Plastproben

Durchführung: Man faßt ein Stück des zu untersuchenden Plastes mit einer Tiegelzange und hält es einige Zentimeter über eine kleine Flamme.

Ergebnis: Schmilzt die Probe, dann liegt ein Thermoplast vor. Tritt Verkohlung ohne vorhergehendes Schmelzen ein, dann gehört die untersuchte Probe zu den Duroplasten

Thermoplaste	**Duroplaste**
Polyvinylchlorid (PVC)	Phenoplaste
Polyvinylazetat (PVA)	Aminoplaste
Polystyrol	Epoxidharze, ausgehärtet
Polyäthylen	Polyester aus ungesättigten Ausgangsstoffen
Polyamide	
Polyester bestimmter Struktur	
Polymethakrylat (Piacryl)	
Zelluloseazetate	
Zelluloid	

Erläuterung: Thermoplaste werden beim Erwärmen weich und beim Erkalten wieder fest. Der Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden, falls man nicht zu stark erhitzt, wodurch die Thermoplaste chemisch zerlegt werden. Im Gegensatz hierzu steht das Verhalten der Duroplaste. Diese Plaste schmelzen beim Erhitzen nicht; bei Temperaturen über 300 °C zersetzen sie sich unter Verkohlung.

466 Erweichungstemperaturen von Thermoplasten

Eisentiegel mit trockenem, feinem Sand gefüllt, Thermometer, Dreifuß, Tondreieck, Brenner
Thermoplaststreifen (10 m × 1 cm, 0,5 bis 1 mm dick), z.B. Hart-PVC, Polyäthylen, Polystyrol, Polymethakrylat, Polyvinylazetat

Durchführung: Man steckt in einen mit Sand gefüllten Tiegel einen geraden Streifen Polyvinylchlorid (kein Weich-PVC verwenden) von den genannten Ausmaßen. Der Tiegel wird schräg auf ein Tondreieck gelegt und an der Bodenseite mit einer kleinen Flamme erwärmt. Unmittelbar neben dem PVC-Streifen wird ein Thermometer in den Sand gesteckt. Das Erwärmen muß so erfolgen, daß die Quecksilbersäule am Thermometer nur ganz langsam steigt und daß der PVC-Streifen nicht von den aufsteigenden heißen Gasen der Brennerflamme getroffen wird.
Ergebnis: Die Erweichungstemperatur von PVC liegt bei 75 bis 77 °C. Bei dieser Temperatur wird der Streifen weich und biegt sich auf Grund seines Eigengewichtes durch.
Weiterführung: In der gleichen Weise werden Polyäthylen, Polystryol, Polymethakrylat und Polyvinylazetat geprüft.
Ergebnis: Die Erweichungstemperaturen dieser Thermoplaste liegen zwischen 80 und 150 °C.

467 Hitzespaltung von PVC

Reagenzglas, Glasstab, Reagenzglashalter, Brenner
Hart-PVC oder Weich-PVC, Ammoniaklösung 25 %ig, blaues Lackmuspapier

Durchführung: Ein Stückchen Hart-PVC oder Weich-PVC wird in einem trockenen Reagenzglas über kleiner Flamme erhitzt. Die entweichenden Dämpfe werden mit angefeuchtetem blauem Lackmuspapier geprüft. Dann hält man über die Reagenzglasöffnung einen Glasstab, an dem ein Tropfen 25%ige Ammoniaklösung hängt, oder man hält eine geöffnete Flasche mit konzentrierter (25%iger) Ammoniaklösung neben die Öffnung des Reagenzglases.

Ergebnis: Beim Erhitzen wird PVC unter Schwarzbraunfärbung zersetzt. Dabei entstehen Dämpfe, die Lackmuspapier röten und mit Ammoniak weißen Rauch bilden. *Erläuterung:* Polyvinylchlorid $(-CH_2-CHCl-)_n$ wird beim Erhitzen unter Bildung von Chlorwasserstoff zersetzt, der mit Ammoniak Ammoniumchloridrauch bildet.

468

Beständigkeit von PVC gegen Chemikalien

8 Reagenzgläser mit Stopfen, Schere, Reagenzglasgestell, Spritzflasche mit Wasser PVC-Folie, Natronlauge 50%ig, Schwefelsäure 50%ig, Salzsäure konzentriert, Benzol, Methylbenzol (Toluol), Zyklohexanon

Durchführung a: Man schneidet aus einer PVC-Folie von etwa 1 mm Stärke acht Streifen von ungefähr 8 mm × 80 mm. Dann füllt man sieben Reagenzgläser zu zwei Dritteln mit Wasser, 50%iger Natronlauge, 50%iger Schwefelsäure, konzentrierter Salzsäure, Benzol, Toluol und Zyklohexanon. Anschließend gibt man in die Flüssigkeiten je einen Streifen PVC, verschließt die Gläser mit Stopfen und stellt die Proben ab. Ein PVC-Streifen wird in einem leeren Reagenzglas aufgehoben. Frühestens nach einer Woche werden die PVC-Streifen aus den Flüssigkeiten genommen, gründlich mit Wasser gespült und dann mit dem nicht behandelten Streifen verglichen.
Ergebnis: Wasser, ferner Säuren und Laugen der verwendeten Konzentrationen greifen PVC bei Raumtemperatur nicht an. Die in Benzol und Toluol gelagerten Streifen sind gequollen. In Zyklohexanon löst sich PVC bei genügend langer Einwirkung auf.
Durchführung b: Man schneidet PVC-Streifen von etwa 8 mm Breite und fast der Länge der Reagenzgläser. Die Streifen werden in die zur Hälfte mit den angeführten Chemikalien gefüllten Reagenzgläser gegeben.
Ergebnis: Nach einigen Tagen zeigen sich starke Quellungserscheinungen an den in Benzol und Toluol eingetauchten Streifenteilen.
Bemerkung: An Stelle von Hart-PVC kann bei diesem Versuch auch Weich-PVC verwendet werden. Die dem PVC zugesetzten Weichmacher setzen die chemische Widerstandsfähigkeit der PVC herab. Besonders deutlich wird der Unterschied bei einem mit starker Natronlauge behandelten Streifen Weich-PVC sichtbar.

Entfernung von Weichmachern aus Weich-PVC 469

Reagenzglas (180 mm × 18 mm), Stopfen, Filtrierpapier, Reagenzglashalter, Schere, Brenner Weich-PVC, Methanol (Methylalkohol)

Durchführung: Man schneidet von altem Weich-PVC (z. B. von einer Tischdecke oder einem Regenumhang) zwei gleich große Streifen, gibt einen Streifen in ein Reagenzglas, füllt das Glas zur Hälfte mit Methanol, erhitzt es bis zum Sieden der Flüssigkeit, verschließt es mit einem Stopfen und schüttelt dann (ohne Erhitzung) noch einige Minuten. Dann wiederholt man die Behandlung mit frischem Methanol. Anschließend quetscht man die Plastprobe zwischen Filtrierpapier ab und läßt sie trocknen.
Ergebnis: Warmes Methanol löst verhältnismäßig rasch die Weichmacher aus der Plastfolie. Wenn die Probe getrocknet ist, kann man feststellen, daß das behandelte Material spröder als der (nicht behandelte) Vergleichsstreifen ist.
Bemerkung: Die Entfernung der Weichmacher ist eine unerläßliche Vorbehandlung, falls bei Plasten die Schmelztemperatur und die chemische Zusammensetzung bestimmt werden sollen.

470 Herstellung von Fäden aus Polykaprolaktam

2 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), Glasstab, Brenner, Schere, Reagenzglashalter
Polykaprolaktam, Stück Dederonstrumpf

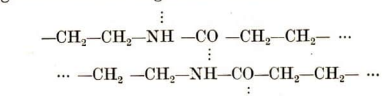
Durchführung a: Man gibt in ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch Polykaprolaktam und erhitzt vorsichtig über kleiner Flamme. Dabei muß das Glas dauernd gedreht werden, um eine lokale Überhitzung des Polykaprolaktams zu vermeiden. Die Substanz muß schmelzen, darf aber nicht braun werden, da dies ein Zeichen für die eintretende Zersetzung des Polyamids ist. Wenn das Polyamid im Reagenzglas geschmolzen ist, entnimmt man mit einem Glasstab eine Probe, tupft mit der Schmelze auf den oberen Teil des Reagenzglases und zieht den Stab rasch weg. Dabei bildet sich ein Faden, der nun mit der Hand gefaßt und weiter von der Schmelze abgezogen wird. Man muß sehr rasch arbeiten, da das geschmolzene Klümpchen am Glasstab nach wenigen Sekunden erstarrt. Der Vorgang wird wiederholt.
Ergebnis: Man erhält farblose Dederonfäden, die deutlich das etwas glasartige Aussehen dieser Chemiefaser erkennen lassen.
Durchführung b: Man zerschneidet ein Stück eines unbrauchbaren Dederonstrumpfes in kleine Schnitzel und gibt sie in ein Reagenzglas. Dann wird das Glas vorsichtig über kleiner Flamme erhitzt, wobei man die Dederonschnitzel mit einem Glasstab fest zusammendrückt. Wenn das Material zu schmelzen beginnt, wird der Glasstab dauernd gedreht. Zum Schluß werden wie bei a Fäden gezogen.
Ergebnis: Da gefärbtes Material verwendet wurde, bildet sich eine dunkelbraune bis dunkelgraue Schmelze. Eine Kontrolle, ob man richtig erhitzt hat, ist daher kaum möglich. Die aus der dunklen Schmelze gezogenen Fäden sind verhältnismäßig hell.
Erläuterung: Die Herstellung von Dederonfäden aus geschmolzenem Polykaprolaktam geschieht in der Technik nach dem sogenannten Rostspinnverfahren, bei welchem Polykaprolaktam bei 270 bis 280 °C geschmolzen wird. Die genaue Einhaltung dieser Temperatur ist unbedingt erforderlich, da bei tieferen Temperaturen die Schmelze zu zäh ist, oberhalb dieser Temperatur jedoch bereits Zersetzung des Polyamids eintritt. Man benutzt zur genauen Einhaltung der Schmelztemperatur ein Gemisch aus Diphenyl $C_6H_5–C_6H_5$ und Diphenyloxid $C_6H_5–O–C_6H_5$ (in der Technik „Dinyl" genannt) als Heizflüssigkeit oder Höchstdruckdampf von 80 atü.

471 Verstreckung von Fäden aus Polykaprolaktam

Rohe Polykaprolaktam-Fäden aus Versuch 470

Durchführung: Man legt einige Fäden aus Versuch 470 nebeneinander, faßt sie in etwa 15 cm Abstand mit beiden Händen und zieht die Fäden langsam auf ungefähr das Doppelte der ursprünglichen Länge auseinander.
Ergebnis: Die Fäden behalten die größere Länge, sie sind durch das Verstrecken dünner und viel fester geworden.
Erläuterung: Die Kaltverstreckung der Polyamidfasern (sie wird auch bei Polyestern, Polyurethanen und anderen Fasern aus linear gebauten Makromolekülen angewendet)

bewirkt eine bessere Parallel-Lagerung der langgestreckten Moleküle, wodurch mehr intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Amid- und Karbonylgruppen nebeneinander liegender Moleküle ausgebildet werden:



Dies hat eine bedeutende Erhöhung der mechanischen Festigkeiten der Polyamidfäden zur Folge.

Darstellung von Polyakrylnitril 472

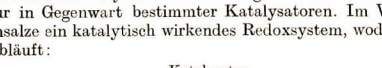
Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Tropfpipette, Spatellöffel, Brenner, Reagenzglashalter
Propennitril (Akrylnitril), Schwefelsäure 10%ig, Kaliumdisulfit (Kaliumpyrosulfit), Kaliumperoxodisulfat

Beim Arbeiten mit Propennitril (Akrylnitril) ist wegen der hohen Giftigkeit des Produktes Vorsicht geboten!

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas 0,5 cm hoch Propennitril, setzt etwa 7 ml Wasser und 1 Tropfen 10%ige Schwefelsäure hinzu und mischt durch Schütteln. Anschließend werden je ein Kristall Kaliumdisulfit und Kaliumperoxodisulfat zugefügt. Dann wird wieder geschüttelt und leicht erwärmt.

Ergebnis: Zunächst wird die Lösung trüb. Nach einiger Zeit erstarrt der Inhalt des Reagenzglases.

Erläuterung: Propennitril enthält eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und ist daher zur Polymerisation befähigt. Die monomeren Moleküle reagieren jedoch nur in Gegenwart bestimmter Katalysatoren. Im Versuch bilden die beiden Kaliumsalze ein katalytisch wirkendes Redoxsystem, wodurch die Polymerisation rasch abläuft:



Darstellung von Fäden aus Polyakrylnitril 473

Injektionsspritze mit verhältnismäßig weiter Kanüle, Gefäße mit Wasser (z. B. großes Becherglas, Topf, Glaswanne), Reagenzglas, Meßzylinder (10 ml), Waage
Polyakrylnitril, Dimethylformamid

Durchführung: Man stellt eine etwa 8%ige Spinnlösung her, indem man ein knappes halbes Gramm Polyakrylnitril in 5 ml Dimethylformamid in einem Reagenzglas löst. Diese Lösung drückt man mit Hilfe einer Injektionsspritze, deren Kanüle nicht zu eng sein darf, in ein wassergefülltes Gefäß.

Ergebnis: Die Lösung erstarrt beim Verlassen der Kanüle zu einem Faden, der gefaßt und vorsichtig abgezogen wird. Da die Versuchsbedingungen erheblich von den Vorschriften des technischen Verfahrens abweichen, hat der Faden nur eine unzureichende Festigkeit. Er läßt sich auch nicht verstrecken.

474 Verhalten von Dederon bei verschiedenen Temperaturen

Becherglas mit Wasser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Fäden, Gewebe oder Gewirke aus Dederon

Durchführung: Man gibt eine Probe Dederon in ein Becherglas, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. Nun wird erhitzt, bis das Wasser siedet. Dann gießt man das heiße Wasser weg, spült kalt und prüft das Dederon auf Aussehen, Griff und Zerreißfestigkeit. Anschließend dreht man eine Dederonprobe zu einem Strähnchen zusammen und nähert es in waagerechter Lage einer Brennerflamme.
Ergebnis: Dederon wird durch siedendes Wasser nicht verändert. Die Faser schmilzt jedoch bei Annäherung an eine Flamme.
Erläuterung: Dederon verträgt Temperaturen bis zu 100 °C ohne Schädigung der Faser. Bei Temperaturen über 180 °C wird Dederon weich, um bei etwa 250 °C zu schmelzen.

475 Verhalten von Piviacid (PC-Faser) im siedenden Wasser

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spritzflasche mit Wasser, Brenner
Piviacid (PC-Faser)

Durchführung: Man gibt in ein Reagenzglas eine Probe Piviacid, fügt reichlich Wasser zu und erhitzt zum Sieden. Anschließend wird kalt gespült und die Faserprobe untersucht.
Ergebnis: Die Probe aus Piviacid ist stark zusammengeschrumpft, zum Teil sogar zusammengeschmolzen.
Erläuterung: Piviacid ist eine sehr wärmeempfindliche Faser, die bereits bei etwa 70 °C erweicht. Piviacid darf daher nur bei höchstens 50 °C gewaschen werden.

476 Verhalten verschiedener Fasern gegenüber Chemikalien

4 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Schere, Glasstab, Meßzylinder 25 ml
Piviacid-Gewebe, Schafwollgewebe, Baumwollgewebe, Natronlauge 50 %ig, Salzsäure konzentriert, Salpetersäure konzentriert

Durchführung: Man gibt in einen Meßzylinder 9 ml konzentrierte Salzsäure und 3 ml konzentrierte Salpetersäure, rührt mit einem Glasstab um und verteilt die Mischung („Königswasser") auf zwei Reagenzgläser. In ein Glas gibt man nun einen Streifen Piviacid-Gewebe, in das andere Glas etwas Baumwollgewebe. Dann gießt man in zwei weitere Gläser je 5 ml 50%ige Natronlauge und fügt der einen Flüssigkeit etwas Piviacid-Gewebe, der anderen Schafwolle hinzu. Die Gläser bleiben einen Tag stehen.
Ergebnis: Schafwolle wird von der Lauge zerstört und aufgelöst. Baumwolle wird vom Königswasser stark geschädigt. Wenn an der Probe keine äußerlichen Veränderungen sichtbar sind, dann gießt man die Säure ab, spült mit Wasser und zeigt mittels der Zerreißprobe eine starke Abnahme der Festigkeit. Piviacid hat sich weder in der Lauge noch in der Säure verändert.
Erläuterung: Schafwolle besteht aus Keratin und ist daher empfindlich gegen Alkalien. Baumwolle wird als Zellulosefaser von konzentrierten Säuren und Oxydations-

mitteln rasch zu Hydrozellulose und Oxyzellulosen umgewandelt, die gegenüber der nativen Zellulose (Baumwolle) nur sehr geringe Festigkeiten besitzen, unter Umständen sogar mürbe Massen bilden. Piviacid hingegen zeigt hohe Beständigkeit gegen Chemikalien und wird deshalb auch zu Filtertüchern, Schutzanzügen für Chemiearbeiter und Laborarbeitsmänteln verarbeitet.

Brenner
Verschiedene Faserproben

Durchführung: Man dreht einige Fäden der zu untersuchenden Probe zusammen und hält sie in waagerechter Lage an den äußeren Flammensaum.

	Faserart	Verbrennungsweise	Geruch	Rückstand
1.	Baumwolle, Flachs, Hanf	leicht entzündlich, brennt ziemlich rasch	nach verbrennendem Papier	weißgrau bis gelblich
2.	Viskose- und Kupferkunstfaser	leicht entzündlich, brennt ziemlich rasch	nach verbrennendem Papier	weißgrau
3.	Azetatkunstfaser	entzündlich, schmilzt beim Erhitzen	stechend sauer	zunächst blasige Kugeln, schließlich weiße Asche
4.	Wolle, Naturseide	weniger leicht entzündlich, brennt langsam	nach verbrannten Haaren	blasig-kohlig
5.	Kasein-Kunstfaser	entzündlich, beim Brennen Knötchenbildung	nach verbrannten Haaren	blasig-kohlig
6.	Dederon	schmilzt zusammen, brennt schwer	schwach amidartig	braun, zusammengeschmolzen
7.	Wolpryla	schmilzt erst zusammen, brennt dann verhältnismäßig rasch mit rußender Flamme	schwach	schwarzbraun, blasig-kohlig
8.	Grisuten	schmilzt zusammen, brennt schwer	süßlich	braun, zusammengeschmolzen
9.	Piviacid	nicht entflammend, schmort zusammen	stechender Geruch	schwarz, zusammengeschmort
10.	Glasfaser	nicht brennbar, bei sehr heißer Brennerflamme schmelzen die Fasern	—	glasig, brüchig

Bemerkung: Die Proben zeigen, daß Dederon nicht feuergefährlich und daß die Piviacid nicht entflammbar ist. Chemiefasern sind in bestimmten Eigenschaften den Naturfasern überlegen.

478 Unterscheidung von natürlichen und Chemiefasern durch ein Färbeverfahren

Reagenzgläser, Becherglas
Verschiedene Faserarten (ungefärbt), Neokarmin W (nach W. Wagner), Ammoniaklösung 10 %ig

Durchführung: Man legt die zu untersuchenden Faserproben (Garn oder Gewebe) 5 min in eine Neokarmin-W-Lösung. Nach dem Herausnehmen spült man zunächst in fließendem Wasser, dann kurz in einem Becherglas in Wasser, dem einige Tropfen Ammoniaklösung zugesetzt wurden, und anschließend wieder in fließendem Wasser. Zum Schluß werden die Faserproben getrocknet.

Ergebnis: Je nach Faserart ergeben sich folgende Färbungen:

a)	Pflanzliche Fasern:	Baumwolle roh	hellblau (rötlich)
		Baumwolle mercerisiert	sattes Blau (rötlich)
		Flachs	tiefblau
b)	Tierische Fasern:	Seide nicht entbastet	schwarzgrün
		Seide entbastet	altgold bis olivgelb
		Tussahseide	grün
		Wolle	gelb
		Wolle gechlort	dunkelbraun
c)	Chemiefasern:	Viskosefaser	violett bis rot
		Kupferkunstfaser	tiefes reines Blau
		Azetatkunstfaser	grünlichgelb
		Kaseinkunstfaser	orange bis altgold
		Piviacid	nahezu farblos
		Dederon	grünlichgelb

ADAMKIEWICZ-Reaktion 233, 234
Addition 255
Äthan, Darstellung 33, 34
—, Nachweis 34
Äthanal, Bildung 67—69, 147—149
—, Darstellung 91—95
—, Eigenschaften 96
—, Reaktionen 68, 69, 96—105, 110
Äthandiol-(1,2) 41, 83, 84
Äthandisäure, Darstellung 125, 136—138
—, Reaktionen 121, 122, 138—140, 164, 165
—, Salze 137, 142—146
Äthanol, absolutes 73, 74
—, Bestimmung 77, 78
—, Darstellung 79—93
—, Eigenschaften 72—77, 81—83
—, Nachweis 77—79, 108
—, Reaktionen 35—38, 59—62, 67 bis 69, 75, 91, 94, 95, 113—115, 127, 133, 134, 158—165, 229, 230, 300
Äthanoylchlorid 131, 163, 164
Äthansäure, Bildung 80, 128, 129
—, Darstellung 127, 128, 130, 131
—, Eigenschaften 131, 132
—, Nachweis 133—135
—, Reaktionen 132—134, 160—162, 186
—, Salze 28, 29, 33, 34 ,105, 106, 129 bis 131, 133—136, 161, 177, 178
Äthen, Darstellung 35—38
—, Eigenschaften 36, 38, 39
—, Reaktionen 39—41, 62, 63
Äther, gemischte 115
Äthin, Darstellung 41, 42
—, Eigenschaften 41, 42
—, Nachweis 45, 46
—, Reaktionen 42—46, 92, 93
Äthoxyäthan 36, 113—120
—, absolutes 115, 116
—, allgemeine Arbeitsregeln 113
—, Darstellung 113—115
—, Eigenschaften 113, 116—120
—, Reaktionen 118, 119
—, Trocknen von 115, 116
Äthyl-äthanat 133, 134, 160, 161, 163, 164, 166, 167
Äthylalkohol s. Äthanol
—-azetat s. —-äthanat
—-benzoat 78, 79, 300
—-bromid s. Monobromäthan
—-butanat 162, 163
—-chlorid s. Monochloräthan
Äthylen s. Äthen
Äthylen-bromid s. 1,2-Dibromäthan
—-glykol s. Äthandiol-(1,2)
Äthyl-hydrogensulfat s. —-schwefelsäure
—-schwefelsäure 36, 114, 115, 158, 159
Akrolein s. Propenal
Akrylnitril s. Propennitril
Albumine 229
Aldehydammoniak 100, 101
Aldol s. 3-Hydroxybutanal
Alizarin 310—312
Alkalischmelze 261, 262
Alkane 27—34, 50
Alkene 35—41, 50
Alkine 41—46
Alkoholate s. Alkoxide
Alkoholyse 114, 115
Alkoxide 75, 116
Alkydharze 323
Aluminium-azetat s. —-äthanat
—-äthanat 125, 136
Ameisensäure s. Methansäure
Aminobenzol s. Anilin
4-Amino-benzolsulfonsäure s. Sulfanilsäure
1-Amino-naphthalin s. α-Naphthylamin
Aminoplaste 319—323
Ammonium-karbamat 238, 239
—-zyanat 240
Amylazetat s. Penthyläthanat
Amylalkohol s. Pentanol
Amylase 217
Amyloid 220
Anilin, allgemeine Arbeitsregeln 283
—, Darstellung 283, 284
—-hydrochlorid s. Phenylammoniumchlorid
—, Nachweis 286
—, Reaktionen 203, 277, 284—289, 294, 295, 322, 323
Anilinschwarz 287
Anthrazen 249
—-öl 249
Anthrachinon 310, 311
—-sulfonsäure-(2) 311
Antiklopfmittel 53
Aussalzen 185
Azetaldehyd s. Äthanal
Azetate s. Äthansäure, Salze
Azeton s. Propanon
Azeton-dikarbonsäure s. 3-Oxopentandisäure
—-peroxid s. Propanonperoxid
Azetylchlorid s. Äthanoylchlorid
Azetylen s. Äthin
Azobenzol 291—294
Azofarbstoffe 292, 295—298
Azoxybenzol 290, 291

Backpulver 152
BAEYERsche Probe 40, 41
BAEYERs Reagens, Herstellung 9
—, Reaktionen 40, 41, 44, 169, 170, 253, 261
Bariumäthylsulfat 153
Beilsteinprobe 24, 25
Benzal-bromid 259
—-chlorid 260
Benzaldehyd, Nachweis 272
—, Reaktionen 110, 111, 271—275
—-phenylhydrazon 272
Benzamid 299
Benzidin 293
—-sulfat 293
—-umlagerung 293
Benzin, Eigenschaften 41—53
—, Gewinnung 48, 49
—, Reaktionen 52
Benzoepersäure 272
Benzoesäure, Bildung 261, 272—275
—, Eigenschaften 298
—, Nachweis 300
—, Reaktionen 78, 79, 249, 250, 299, 300
—, Salze 299, 300
Benzoesäure-äthylester s. Äthylbenzoat
Benzol, allgemeine Arbeitsregeln 248

Benzol, Bildung 44
—, Darstellung 249, 250
—, Eigenschaften 251, 252, 254
—, Nachweis 253, 254
—, Reaktionen 250—258, 277
—-dikarbonsäure s. Phthalsäure
Benzol-karbonsäure s. Benzoesäure
—-sulfonsäure 256, 257
Benzotribromid 259
Benzoylchlorid 78, 79, 299
Benzyl-alkohol 274
—-bromid 258, 259
—-chlorid 259, 260
Berliner Blau 22
Bernsteinsäure s. Butandisäure
Bier 77, 78
Bittermandelöl, falsches 277
Biuret 232, 244
—-reaktion 231, 232
Blei-pikrat 282
—-seifen 173, 184
—-tetraäthyl 53
—-zitrat 156, 157
Bohnenstärke 213
Bonbonzucker 203
Brausepulver 153
Brennprobe 329
Brennpunkt 54
Brennspiritus s. Äthanol
Brenzkatechin 265—268
Brenztraubensäure s. 2-Oxopropansäure
Bromal s. Tribromäthanal
Bromazeton s. Monobrompropanon
Brombenzol 255, 256
Bromnaphthalin 309, 310
(2-)o-Bromtoluol 260, 261
(4-)p-Bromtoluol 260, 261
Butandisäure 146, 147
—-anhydrid 146, 147
Butansäure 162, 163, 171
Butenal-(2,1) 99
Butter 215
Buttersäure s. Butansäure
—-äthylester s. Äthylbutanat

CANNIZZAROsche Reaktion 90, 91, 271, 274, 275
Chinhydron 268, 269
Chinizarin 312
o-Chinon 266
p-Chinon 266, 268, 269
Chloralhydrat s. Trichloräthanalhydrat
Chlorbenzol 255, 256
Chloroform s. Trichlormethan
Chlorzinkjodlösung 9
Chromgerberei 231
Chromophor 292

Dederon 328
Dextrin 212, 217
Diäthyl-äthandiat 164—166
—-äther s. Äthoxyäthan
4,4-Diaminodiphenyl s. Benzidin
Diastase 217, 218
Diazoaminobenzol 295
Diazoniumsalze 289, 295—297
Diazotierung 20, 288, 289, 295—297
Dibenzalazeton s. Dibenzalpropanon
Dibenzalpropanon 111
1,2-Dibromäthan 40, 62, 63
1,2-Dibromäthen 44
9,10-Dibromoktadekansäure 169
Dichlormethan 58
Didi-Masse 247
Dieselöl 49
1,2-Dihydroxyanthrachinon s. Alizarin
1,4-Dihydroxyanthrachinon s. Chinizarin
1,2-Dihydroxybenzol s. Brenzkatechin
1,3-Dihydroxybenzol s. Resorzin
1,4-Dihydroxybenzol s. Hydrochinon
2,3-Dihydroxybutandisäure, Darstellung 150, 151
—, Nachweis 151
—, Reaktionen 151, 153—155
—, Salze 150—155
Dimethylanilin 275, 276
Dinyl 326
Diphenyl 326
—-amin 287—290
—-aminhydrochlorid s. —-ammoniumchlorid
—-ammoniumchlorid 287, 288
—-diphenochinon-imoniumsulfat 288
—-nitrosamin 290
—-oxid 326
Disaccharide 203—211
Dissousgas 42
Dizyandiamid 246, 247
Duroplaste 323, 324

Eisen(II)-äthandiat 143, 144
—-(II)-benzoat 300
—-(II)-oxalat s. —-(II)-äthandiat
Eisessig s. Äthansäure
Eiweiß, Abbau 236
—, Eigenschaften 228, 229
—, Nachweis 230, 232—236
—, Reaktionen 90, 228—231, 233, 234, 281
Elaidinsäure s. trans-Oktadeken-(9)-säure
Elementaranalyse 13—26
—, Aufstellung der Summenformel 17, 18
—, Berechnung der Prozentzahlen 17, 18

Emeraldin 287
Entwickler, fotografische 267, 268
Enzyme 80, 81, 217, 218, 236, 242, 243
Erdöl 48, 49
Erepsin 236
ESBACHsche Probe 230
ESBACHs Reagens, Herstellung 9
—, Reaktion 230
Essigsäure s. Äthansäure
—-äthylester s. Äthyläthanat
essigsaure Tonerde 136
Esterspaltung 114, 115, 159

Färben, substantives 297
—, Säure- 297, 298
Farblack 312
Farbstoffe 195, 275, 276, 281, 287 bis 292, 295—298, 302—305, 310 bis 315, 330
Faserarten 329, 330
FEHLINGsche Lösung, Herstellung 9, 10, 154, 155
—, Reaktion 103, 109, 193, 201, 207, 208, 216, 220, 266, 271, 294, 309
Fermente s. Enzyme
Fettalkohol 189, 190
Fette, Eigenschaften 167, 168, 178, 179, 188
—, Gewinnung 174—176
—, Reaktionen 164—173, 180
Fetthärtung 177, 178
Fewa 186—189
Firnis 173, 174
Flammpunkt 53, 54
Fluoreszein 304, 305
Formaldehyd s. Methanal
Formalin 86
Formiate s. Methansäure, Salze
Formol s. Formalin
Formose 88, 89
fraktionierte Destillation 46—49, 81 bis 83, 248, 249
FRIEDEL-CRAFTSsche Alkylierung 257, 258
Fruchtzucker s. Fruktose
Fruktose, d- 199—201, 204, 206, 209, 210
fuchsinschweflige Säure, Herstellung 10
—, Reaktionen 104, 105, 196, 197
Furfural 202, 203, 322, 323

Gärung, alkoholische 79—81, 218
—, Harnstoff- 242, 243
Galaktose, d- 202
Gallussäure 267, 307
Gasöl 49
Gelatine 237
Gerbsäure 230
Gerbung 230, 231

Globuline 229
Glukonsäure, d- 192, 195, 199
Glukosazon 197, 198
Glukose, Bildung 206, 216—218
—, d- 195, 220
—, Eigenschaften 191, 196, 197, 209, 210
—, Nachweis 197—199
—, Reaktionen 136, 137, 192—201, 204
Glutarsäure s. Pentandisäure
Glutin 237
Glyzerin s. Propantriol-(1,2,3)
—-formiat s. Propantriolmonomethanat
Glykol s. Äthandiol-(1,2)
Glyoxylsäure s. 2-Oxoäthansäure
Glyptale 323
Glyptalharze 323
Glysantin 84
Graukalk 105, 106, 129
GRIESS Reagens, Herstellung 10
—, Reaktion 19, 20
Grünspan 133

Haferstärke 213
HAINEs Reagens, Herstellung 10
—, Reaktionen 103, 104, 193
Halogenalkane 57—69
Halogennachweis 24—26, 61
Halogennachweis durch Beilsteinprobe 24, 25
— durch Salpeterschmelze 26
— nach der Kalkmethode 25
Harnstoff-äthandiat 243
—, Darstellung 240
—, Eigenschaften 241
—, Nachweis 243, 244
—-nitrat 243
—, Reaktionen 241—244, 319-323
Hartspiritus s. Metaldehyd
Hexabromzyklohexan 255
Hexadekansäure 169, 182
Hexamethylentetramin 89, 318
Hirschhornsalz 329
Hydratzellulose 221
Hydrazobenzol 291—294
Hydrozellulose 220
Hydrochinon 265—269, 312
Hydroxybenzole s. Phenole
2-Hydroxybenzolkarbonsäure s. Salizylsäure
3-Hydroxybutanal 99
Hydroxymethylfurfural 199, 200
2-Hydroxypropansäure 147—150
2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) 155—157
Hydroxysäuren 147—157

Indigo 195, 313—315
5,5-Indigodisulfonsäure 195
Indigoküpe 314, 315
Indigweiß 315
Invertzucker 205, 206, 209, 210
Isatin 314
Isoamylalkohol s. Methylbutanol
Isopropylalkohol s. Propanon-(2)

Jodal s. Trijodäthanol
Jod-Kaliumjodidlösung 11
Jodoform s. Trijodmethan
—-probe 67, 68, 108
Jodstärke 214, 215
—-reaktion 214, 215

Kakodyloxid 134
Kalium-antimonyl-2,3-dihydroxybutandiat 154
—-antimonyltartrat s. —-antimonyl-2,3-dihydroxybutandiat
—-benzoat 273, 274
—-benzolsulfonat 262
—-dioxaloferrat-(II) 145, 146
—-hydrogen-2,3-dihydroxybutandiat 150—152
—-hydrogentartrat s. —-hydrogen-2,3-dihydroxybutandiat
—-natrium-2,3-dihydroxybutandiat 153
—-phenolat 262
—-pikrat 282
—-trioxaloferrat-(III) 145, 146
—-zyanat 240
Kalkseife 184, 185
Kalkstickstoff 245, 246
Kalzium-azetat s. -äthanat
—-äthanat 105, 106, 129
—-äthandiat 137, 165, 166
—-alkoholat s. —-alkoxid
—-alkoxid 197, 207
— 2-hydroxypropanat 150
—-karbamat 239
—-laktat s. 2-hydroxypropanat
—-zyanamid 246
Karamelzucker 203
Karbamidharz 320, 321
Karbaminsäure 238
Karbolsäure s. Phenol
Karbonatverfahren 181, 182
Kartoffelstärke 212, 213
Kasein 229
Kauritleim 321
Kernseife 185
Ketone s. Alkanone
Kleesalz 137, 144—146
Knochen 236, 237
Kohlendisulfid 222, 223
Kohlenmonoxid 124
Kohlenstoff, Nachweis 13, 14, 32, 39
—, quantitative Bestimmung 14—19
Kollagene 237
Kollodium 225
—-wolle 225, 226
Kongorot 297
Kracken 49—51
Krapplack 312
Krotonaldehyd s. Butenal-(2,1)
Kunsthonig 201, 207
Kunstseide 221—223
Kuoxam s. Schweizers Reagens
Kupfer-(I)-azetylid 45, 46
—-(II)-benzoat 300
—-kunstseide 222
Kupplung 20, 295, 296

Laktose 208, 209
Leichtbenzin 48, 51
Leichtöl 48, 49, 249, 263
Leim 236, 237
—-seife 180—182, 185
Leuchtöl s. Petroleum
Leukoverbindungen 275, 276
LIEBENsche Reaktion 67, 68, 108
LIEBERMANNsche Reaktion 264, 265
Lignin 227
Linolensäure s. Oktadekatrien-(9,12,15)-säure
Linolsäure s. Oktadekadien-(9,12)-säure
Lösungsmittel 48, 51, 52, 66, 67, 71, 119, 252
Lohgerberei 230
LUGOLsche Lösung s. Jod-Kaliumjodidlösung

Malachitgrün 275, 276
—, Leuko- 276
Maltose 206—208, 217, 218
Malzzucker s. Maltose
Mannit 191
Mannose 191
Margarine 178, 215
Meta s. Metaldehyd
Metaldehyd 98
Metallkitt 85
Methan, Bildung 29—31
—-Chlor-Knallgas 57
—, Darstellung 27--29
—, Eigenschaften 31, 32
—, Reaktionen 32, 33, 57, 58
Methanal, Darstellung 86—88
—, Nachweis 71, 72
—, Reaktionen 88—91, 101—105, 316 319—322
Methanol, Bildung 90, 91, 128, 129
—, Eigenschaften 70, 86—88
—, Nachweis 71, 72

Methanol, Reaktionen 58, 59, 70—72, 75, 159, 306
Methansäure, Bildung 40, 41, 90, 91, 147
—, Darstellung 121, 122
—, Nachweis 65
—, Reaktionen 65, 66, 102, 122—125
—, Salze 65, 68, 69, 122, 124—126
Methoxyäthan 115
Methyl-äthyläther s. Methoxyäthan
—-alkohol s. Methanol
—-benzol s. Toluol
—-butanol 162
—-chlorid s. Monochlormethan
Methylenblau 195
Methylolharnstoff 320
Milch 209
—-säure s. 2-Hydroxypropansäure
—-zucker s. Laktose
Millons Reagens
—, Herstellung 11
—, Reaktion 233
Milwa 188, 189
Mittelöl 49, 249
Molischs Reagens 200
Monobromazeton 111, 112
Monobromäthan 60, 61
Monochloräthan 59, 60
Monochlormethan 58, 59
Monosaccharide 191—204
Motorenbenzin 49

Nachweis von Äthan 34
— — Äthanol 77—79
— — Äthansäure 133, 134
— — Äthin 45, 46
— — Aldehyden 101—105
— — Alkoholen 78, 79
— — Anilin 286
— — Benzoesäure 300
— — Benzol 253, 254
— — C-C-Mehrfachbindungen 40, 41, 44, 55, 56, 168—170
— — 2,3-Dihydroxybutandisäure 151
— — Eiweiß 230, 232—236
— — Fruktose 200, 206
— — Galaktose 202
— — Glukose 197, 198
— — Halogenen 24—26
— — Harnstoff 243, 244
— — Kohlenstoff 13, 14, 32
— — Laktose 209
— — Methanal 71, 72
— — Methanol 71, 72
— — Methansäure 65
— — Propantriol-1,2,3) 84, 174
— — Schwefel 22—24, 228, 229
— — Stärke 214, 215
— — Stickstoff 19—22, 229
— — Wasserstoff 13, 14, 32
Nachweis von Zyanamid 245, 246
Naphthalin 249, 309, 310
—-sulfonsäure 310
β-Naphthol 294, 296
α-Naphthylamin 20
Natrium-äthanat 28, 29, 33, 34, 130, 131, 161
—-äthoxid 75, 116
—-äthylat s. —-äthoxid
—-alkylarylsulfate 188
—-alkylsulfate 187—190
—-alkylsulfonate 188
—-azetat s. —-äthanat
—-benzoat 273, 299
—-benzolsulfonat 256, 257, 262
—-2,3-dihydroxybutandiat 153
—-glukonat 193, 194
—-hexadekanat 183
—-methanat 122, 125, 126, 138
—-methoxid 75
—-methylat s. —-methoxid
—-p-nitrophenolat 279
—-oktadekanat 182
—-oktadekylsulfat 190
—-phenolat 263
—-phthalat 301, 302
—-pikrat 282
—-seife 182
—-tartrat s. —-2,3-dihydroxybutandiat
—-zellulosexanthogenat 222, 223
Neokarmin-W 330
Nernstscher Verteilungssatz 119
Nesslers Reagens 11
Nickelmethanat 177
-oNitrobenzaldehyd 313
Nitrobenzol, Darstellung 277
—, Reaktionen 283, 284, 290—293
(2-)o-Nitrophenol 277, 278
(4-)p-Nitrophenol 279
Nitrosobenzol 291
Nitrozellulose 224
Nonanal 171
Nylanders Reagens, Herstellung 11
—, Reaktion 104, 194, 195

Oberflächenaktive Stoffe 187
Oktadekadien-(9,12)-säure 170, 173
Oktadekanol 190
Oktadekansäure 169, 181
Oktadekatrien-(9,12,15)-säure 170, 173
Oktadeken-(9)-säure
Oktadekensäure, zis- 169—171, 176, 178
—, trans- 176, 178
Oktadekylschwefelsäure 190
Öle, fette, s. Fette
—, nichttrocknende 172, 173
—, trocknende 172—174
Ölsäure s. Oktadeken-(9)-säure, zisoptische Aktivität 209—211
Orange II 295—297
Orthoameisensäuretriäthylester s. Triäthoxymethan
Osazone 198
Oxalsäure s. Äthandisäure
—-diäthylester s. Diäthyläthandiat
2-Oxoäthansäure 233
9-Oxononansäure 171
3-Oxopentandisäure 176
2-Oxopropansäure 151
Oxysäuren s. Hydroxysäuren

Palmitinsäure s. Hexadekansäure
Paraffin 55
—-öl 46, 47, 49—51, 53, 56
Paraformaldehyd 88, 318
Paraldehyd 96, 97
Pentandisäure 147
Pentanol 161, 162
Pentosane 202, 203
Pentyläthanat 161, 162
Pepsin 236
Peptidbindung 231, 232
Peptide 231, 236
Pergamentpapier 219
Petroläther 48
Petroleum 49, 51, 53
Phenol, allgemeine Arbeitsregeln 261
—, Darstellung 261, 262, 289, 306
—, Eigenschaften 262, 263
—, Gewinnung 263, 264
—, Reaktionen 149, 150, 263—265, 277—280, 302, 303, 316—318
Phenolphthalein 302, 303
Phenoplaste 316—318
Phenyl-alanin 232
—-ammoniumchlorid 203, 227, 283 bis 285
—-ammoniumhydrogensulfat 294, 295
—-chinondiimin 287
—-diazoniumchlorid 289
—-diazoniumhydrogensulfat 295
—-hydrazin 197, 198, 272
—-hydroxylamin 290, 291
Phlorogluzin 227, 267
Phosgen 63, 64, 66
Phthalimid 302
Phthaloplaste 323
Phthalsäure 300—302
—-anhydrid 300—304, 312, 323
Piatherm 321
Pikraminsäure 194
Pikrinsäure 193, 194, 280—282
Piviacid 328, 329
Polarimeter 209—211
Poly-äthylen 324
—-akrylnitril 327
—-ester 323

Poly-kaprolaktam 326, 327
—-kondensation 317, 318, 320—322
—-merisationsreaktionen 88, 89, 99,
—-methakrylat 324 [100
—-sacharide 212—227
—-styrol 324
—-vinylazetat 324
—-vinylchlorid 324, 325
Propanol-(2) 106
Propanon, Bildung 129, 156
—, Darstellung 105, 106
—, Eigenschaften 106, 107
—, Nachweis 107, 108
—-peroxid 109
—, Reaktionen 67, 108—112, 313
Propantriol-(1,2,3) 83—85, 121, 174, 181, 323
—-monomethanat 121, 122
Propenal 84, 174
Propenitril 327
Ptyalin 217
PVC s. Polyvinylchlorid
Pyrogallol 267, 269—271

Ranzigwerden 171
Resit 318, 319
Resitol 318
Resol 318, 319
Resorzin 149, 151, 200, 265—268, 304,
Rohrzucker s. Sacharose [317
—-inversion 205, 206
Rostfleckentfernung 144, 145
RUNGEsche Reaktion 286

Sacharose 136, 137, 203—210
Säurefärbung 297, 298
Säuregrad 172
Säureraffination 49
Säurezahl 172
Salizylsäure 305, 306
—-methylester 306
SCHIFFsche Probe 104, 105, 196, 197
SCHIFFs Reagens s. fuchsinschweflige
Schleimsäure 202 [Säure
Schmelztemperaturbestimmung 55
Schmieröl 49, 54, 56
Schwefelnachweis 22—24, 228, 229
SCHWEIZERs Reagens, Herstellung 12
— —, Reaktion 221
Schwerbenzin 49, 51
Schweröl 49, 249
Seide 281 [189
Seife, Eigenschaften 182, 186, 188,
—, Herstellung 180—182
—, Kern- 185
—, Leim- 180, 181
—, Reaktionen 182—186
—, Schmier- 181
Seignettesalz s. Kalium-natrium-2,3-dihydroxybutandiat
SELIWANOWsche Reaktion 200
Silber-äthanat 134, 135
—-äthandiat 144
—-azetat s. -äthanat
—-azetylid 45
—-oxalat s. —-äthandiat
—-pikrat 282
—-spiegel 102, 153, 192
—-zyanamid 245, 246
Soxhletapparat 175
spezifische Drehung 211
Stadtgas 55, 56
Stärke, Eigenschaften 212—214
—, Gewinnung 214
—, Nachweis 214, 215
—, Reaktionen 214—218
Stearinsäure s. Oktadekansäure
Steinkohlenteer 248, 249
Stickstoffnachweis 19—22, 229
— nach LASSAIGNE 21, 22
— — ROSENTHALER 20—21
Substituenten erster Ordnung 261, 285
Substitution 255, 258—262
Sulfanilsäure 20, 295, 296
Sulfonierung 256
Sumpfgas s. Methan

Tannin 230, 308, 309
Teerpech 249
1,1,2,2-Tetrabromäthan 44
Tetrachlorkohlenstoff s. Tetrachlormethan
Tetrachlormethan 66, 67, 174—176
Thermoplaste 323, 324
Thioharnstoff 244, 245
Toluol 248, 249, 258—261
Tränengas 112
Traubenzucker s. Glukose
Triäthoxymethan 65
Triäthylborat 159
2,4,6-Tribromaminobenzol s. Tribrom-
Tribromanilin 286 [anilin
—-hydrobromid 286
2,4,6-Tribrom-1,3-dihydroxybenzol s. Tribromresorzin
2,4,6-Tribromphenol 264
2,4,6-Tribromphenylammonium-
Tribromresorzin 265 [bromid 286
Trichloräthanalhydrat 63
Trichlormethan, Bildung 58
—, Darstellung 63, 108
—, Eigenschaften 63, 64
—, Eigenschaften 63, 64
—, Reaktionen 63—66, 257, 258
1,1,1-Trichlorpropanon 108
3,4,5-Trihydroxybenzoesäure s. Gallussäure
1,2,3-Trihydroxybenzol s. Pyrogallol
1,3,5-Trihydroxybenzol s. Phloroglu-
Trijodäthanal 67—69 [zin
Trijodazetaldehyd s. Trijodäthanal
Trijodazeton s. 1,1,-1-Trijodpropanon
Trijodmethan 67—69, 108
1,1,1,-Trijodpropanon 67, 108
Trikalziumsacharat 207
Trikalziumzitrat 155
Trimethylborat 159, 160
2,4,6-Trinitrophenol s. Pikrinsäure
Triphenylmethan 258
Trockendestillation von Graukalk
— — Holz 128, 129 [105, 106
TROMMERsche Probe 196, 216
Trypsin 236
Tryptophan 232, 233
Tyrosin 232

Urease 242, 243
Urotropin s. Hexamethylentetramin

Veresterung 58, 59, 78, 79, 158, 160, 161, 300
Vergaserkraftstoff 53, 56, 77
Verküpung 325
Verseifung 122, 159, 165—167, 180,
Verstreckung 326, 327 [181
Viskose 223
—-seide 222, 223

Waschmittel 187
Wasserdampfdestillation 278, 283
Wasserhärte 185
Wasserstoff, Nachweis 13, 14, 32
–, quantitative Bestimmung 14—18
Weichmacher 325 [säure
Weinsäure s. 2,3-Dihydroxybutandi-
Weinstein s. Kaliumhydrogen-2,3-Dihydroxybutandiat
Weißgerberei 231
Weizenstärke 213
Wintergrünöl 306
Wolle 235, 236, 281, 328

Xanthoproteinreaktion 232, 233
Xylol 243

Zellulose 218—224, 226, 227, 236, 328,
—-dinitrat 225, 226 [329
—-gärung 31
—-triazetat 223, 224
—-trinitrat 224, 225
Zitronensäure s. 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3)
Zucker-kohle 204
—-kulör 203
—-säure, d- 198, 199
—-synthese 88, 89
Zyanamid 244—247
Zymase 80
Zystein 229
Zystin 229

Kurzwort: 03 21 24 Chem. Schulvers. T3
EVP: 9,50