

Lösungen zu den Aufgaben

1. Themen: Strukturformeln, Isomerie, Reaktion mit Na als Nachweis einer funktionellen Gruppe

Definition von **Isomeren**: Isomere sind Verbindungen mit der gleichen Summenformel, aber unterschiedlichen Eigenschaften und somit auch unterschiedlicher Summenformel.

Von C_3H_8O gibt es drei Isomere:

- a) 1-Propanol $CH_3-CH_2-CH_2-OH$
- b) 2-Propanol $CH_3-CHOH-CH_3$
- c) Ethyl-Methyl-Ether $CH_3-CH_2-O-CH_3$

Von den drei Verbindungen können nur die mit einem aktiven H-Atom mit Natrium reagieren. Aktive H-Atome sind solche, die an Sauerstoff gebunden sind, durch die Polarität der Bindung (Größe der Elektronegativitätsdifferenz) wird die Ablösung infolge der Reaktion mit einem Alkalimetall-Atom begünstigt. Die Ursache liegt in der energetisch besonders stabilen Situation des Alkoholat-Anions bzw. des Alkalimetall-Kations.

Ether besitzen nur an C-Atome gebundene H-Atome, können also nicht mit Alkalimetallen reagieren.

Siehe dazu auch im Buch (Chemie heute: Grundlagen der organischen Chemie):

S. 46: Ethanol und seine Eigenschaften, Versuch 3 und 6;

S. 48: Kap. 1.2.: Homologe Reihe der Alkanole

S. 50: Kap. 1.3.: Isomerie bei Alkanolen

2. Themen: Oxidation von 1-Propanol, Oxidationszahlen

Siehe dazu: „Übungen zur Ermittlung der Oxidationszahl organischer Verbindungen“ und „Oxidationszahlen organischer Oxo-Verbindungen“ bei:

<http://www.hamm-chemie.de/j11/j11texte/oxidzahlregeln.htm>

Primäre Alkohole besitzen an dem die Hydroxylgruppe tragenden C-Atom die Oxidationszahl -1, während das Carbonyl-C-Atom des Alkanals die Oxidationszahl +1 besitzt. Das bedeutet eine Änderung um 2 Einheiten, i.e.S. eine Oxidation, also Elektronenabgabe von 2 Elektronen.

Kaliumdichromat, in Wasser dissoziiert in $2 K^+(aq)$ und $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ - Ionen, besitzt im Chrom des Chromat-Ions die Oxidationszahl +6. Wechselt das orangefarbene Dichromat in schwefelsaurer Lösung die Farbe nach grün, entsteht das Cr^{3+} -Ion mit der Oxidationszahl +3. Der Wechsel von +6 nach +3 bedeutet eine Elektronenaufnahme von 3 Elektronen, also eine Reduktion.



Gesamtgleichung:



Stoffgleichung:



Ergebnis: In saurer Lösung werden Propanol-Moleküle durch $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen zu Propanal-Molekülen oxidiert. Die $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen werden dabei zu Cr^{3+} -Ionen reduziert. Die Angabe (aq) zur Verdeutlichung des gelösten Zustandes wurde aus Vereinfachungsgründen weggelassen.

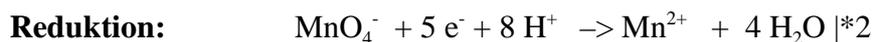
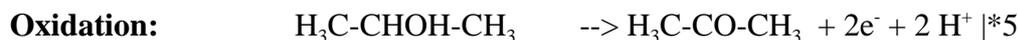
Siehe dazu auch im Buch (Chemie heute: Grundlagen der organischen Chemie):
 S. 56: Kap. 2.1.: Aldehyde, Struktur und Eigenschaften
 S. 56: linker Seitenrand: Oxidationszahlen

3. Themen: Oxidation von 2-Propanol, Oxidationszahlen,

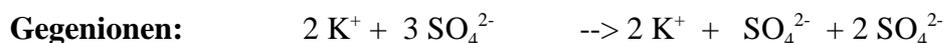
Siehe dazu: „Übungen zur Ermittlung der Oxidationszahl organischer Verbindungen“ und „Oxidationszahlen organischer Oxo-Verbindungen“ bei <http://www.hamm-chemie.de/j11/j11texte/oxidzahlregeln.htm>

Sekundäre Alkohole besitzen an dem die Hydroxylgruppe tragenden C-Atom die Oxidationszahl 0, während das C-Atom der Keto-Gruppe im Oxidationsprodukt Keton die Oxidationszahl +2 besitzt. Das bedeutet eine Änderung um 2 Einheiten, i.e.S. eine Oxidation, also Elektronenabgabe von 2 Elektronen.

Kaliumpermanganat in Wasser dissoziiert in ein $\text{K}^+(\text{aq})$ - und ein $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ -Ion, besitzt im Mangan des Permanganat-Ions die Oxidationszahl +7. Wechselt das violette Permanganat-Ion in schwefelsaurer Lösung die Farbe nach farblos, entsteht das Mn^{2+} -Ion mit der Oxidationszahl +2. Der Wechsel von +7 nach +2 bedeutet eine Elektronenaufnahme von 5 Elektronen, also eine Reduktion.



Gesamtgleichung:



Stoffgleichung:



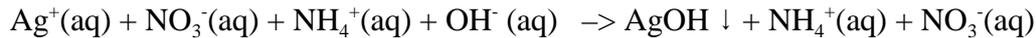
Die Angabe (aq) zur Verdeutlichung des gelösten Zustandes wurde aus Vereinfachungsgründen weggelassen.

Siehe dazu auch im Buch (Chemie heute: Grundlagen der organischen Chemie):
 S. 60: Kap. 2.3.: Aceton, das einfachste Keton
 S. 60: linker Seitenrand: Aufgabe 1: Oxidationszahlen;

4. Themen: Oxidation von Acetaldehyd, Reaktion mit Silberionen als Nachweis einer funktionellen Gruppe, Oxidationszahlen

Bei der tropfenweisen Zugabe von Ammoniak-Lösung zu Silbernitrat-Lösung bildet sich

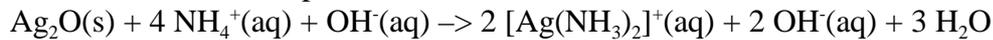
zunächst ein gelblichbrauner Niederschlag von Silberhydroxid bzw. Silberoxid:



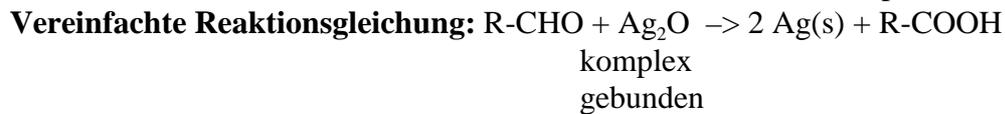
Im nächsten Schritt spaltet das Silberhydroxid Silberoxid ab:



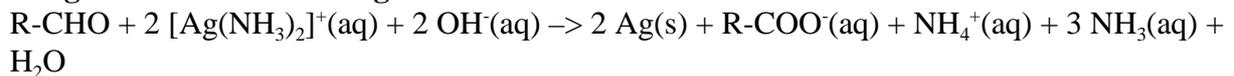
Im Überschuß von Ammoniak löst sich das Silberhydroxid bzw. das Silberoxid unter Bildung des Silberdiamin-Komplexes wieder auf:



Wird eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung mit einem wasserlöslichen Alkanal erwärmt, so scheidet sich elementares Silber ab (sog. Silberspiegel-Reaktion oder Tollens-Probe). Silber-Ionen werden zu metallischem Silber reduziert, das Alkanal zur entsprechenden Säure oxidiert.

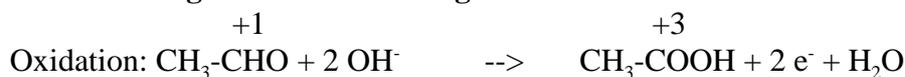


Die **genauere Formulierung** könnte so aussehen:

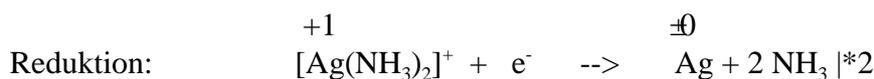


Bei dieser Formulierung bildet die Essigsäure mit dem Ammoniak das stabilere Acetat-Ion und ein Ammonium-Ion.

Formulierung unter Verwendung von Oxidationszahlen:



Im Acetaldehyd besitzt das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe die Oxidationszahl +1, in der Säure dagegen das C-Atom der Carboxylgruppe die Oxidationszahl +3. Es werden also in der Oxidationsreaktion = Elektronenabgabe drei Elektronen frei.



Gesamtgleichung:



Die Bildung eines Silberspiegels durch Reduktion der Diamminsilber(I)-Ionen zu metallischem Silber wird zum Nachweis von Aldehyd-Gruppen verwendet.

Siehe dazu auch im Buch (Chemie heute: Grundlagen der organischen Chemie):

S. 57: Versuch 1: Silberspiegel nach Tollens

S. 56: linker Seitenrand: Oxidationszahlen;

5. Themen: Siedepunktunterschiede von Oxoverbindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Bindung, Van-der-Waals-Kräfte

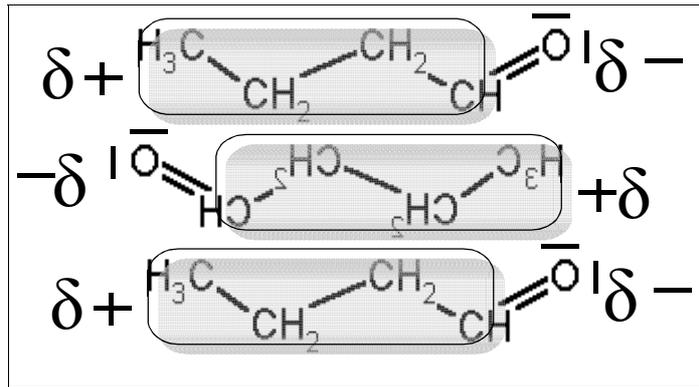
Siedepunkte von 1-Butanol: 118 °, von Butanal: 74,8 °C und Buttersäure: 164 °C.

Den niedrigsten Siedepunkt besitzt das Butanal, weil es als Alkanal nur die vergleichsweise schwächeren Dipol-Dipol-Kräfte als zwischenmolekulare Bindungskraft ausbilden kann. Zusätzlich trägt als zweite zwischenmolekulare Bindungskraft die Van-der-Waals-Kraft bei,

aufgrund der geringen Größe des Kohlenwasserstoffrestes ist ihr Bindungsanteil eher gering.

Weil es bei Aldehyden keine aktiven H-Atome gibt, können sie auch keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.

Die Skizze zeigt die Wirkungsweise der Dipol-Dipol-Kräfte:

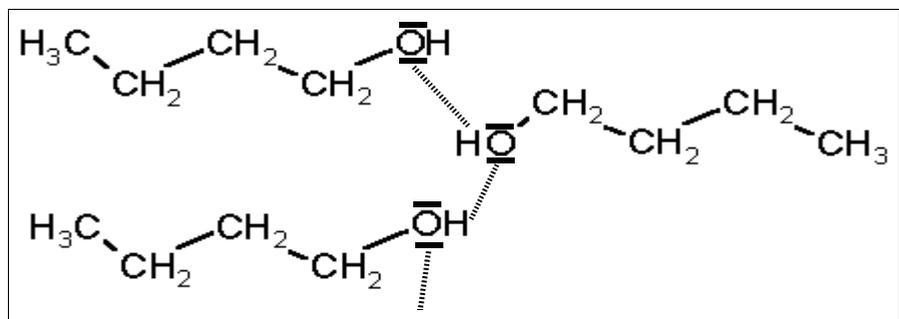


Den nächst höheren Siedepunkt zeigt 1-Butanol: aufgrund des aktiven H-Atoms der Hydroxylgruppe kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen WBB zwischen diesen Gruppen.

Wirkungsweise der WBB: (nach M. Tausch: Bindung und Struktur, Paderborn 1981, S. 112, leicht abgewandelt):

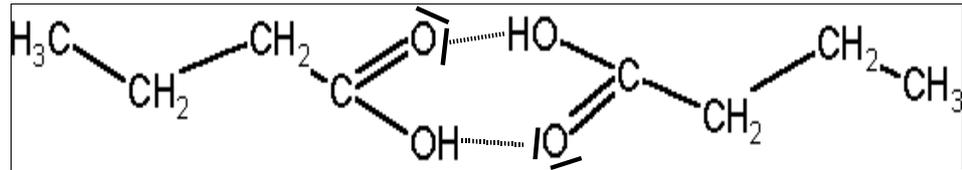
„Einem Wasserstoffatom, das an einer kovalenten Bindung mit einem stark el-

ektronegativen Element wie z.B. F, O oder N beteiligt ist, wird sein einziges Elektron stark weggezogen. Es bleibt ein fast ‚fast‘ nacktes Proton übrig, das sehr stark bestrebt ist, sich an einem Platz mit großer Elektronendichte zu ‚verkriechen‘. In der -O-H-Bindung der Hydroxylgruppe werden die beiden bindenden Elektronen zwischen Sauerstoff und Wasserstoff vom stark elektronegativen Sauerstoff-Atom angezogen. Das elektronenarme H-Atom, dem es sein kleines Volumen erlaubt, nähert sich einer anderen Hydroxylgruppe, und zwar von der Seite, an der sich das elektronenreiche Sauerstoffatom befindet. Diese Annäherung erfolgt so weit, dass das H-Atom des einen Moleküls sogar in die Elektronenhülle des Sauerstoffatoms eines anderen Moleküls eindringt. Es hat sich somit zwischen den beiden Molekülen eine Wasserstoffbrücke gebildet. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den beiden auf diese Weise aneinandergeschlossenen Molekülen sind größer als die Van-der-Waals-Kräfte und größer als Dipol-Dipol-Kräfte. Damit WBB zustande kommen können, muss Wasserstoff an eines der drei stark elektronegativen Elemente N, O und F gebunden sein [daher der Name ‚NOF-Regel‘, J.H.] und es muß ein Atom mit kleinem Radius und nicht an Bindungen beteiligten Elektronen [sogenannte freie nichtbindende Elektronenpaare, J.H.] vorhanden sein.“



Im Prinzip handelt es sich also um einen Ladungsausgleich: Sauerstoff mit seinen beiden nichtbindenden freien Elektronenpaaren stellt einen Schwerpunkt negativer Ladung dar, das an ein Sauerstoff-Atom gebundene Wasserstoffatom wegen der Polarität der Ladung einen Schwerpunkt positiver Ladung. Zusätzlich bietet das H-Atom aufgrund der Struktur seiner Elektronenhülle Platz für negative Ladung. Also bildet die WBB eine Art Ladungsausgleich: negative und positive Ladung verteilen sich auf ein größeres Volumen, verbunden damit ist eine Absenkung des energetischen Niveaus der Teilchen.

Den höchsten Siedepunkt zeigt die Buttersäure. Hier bilden sich wie bei allen niederen und mitt-



leren Carbonsäuren sogenannte Dimere, d.h. zwei Carbonsäuren verbinden sich über WBB miteinander, sie dimerisieren. Diese Dimere bleiben bis zum Siedepunkt erhalten.

Abbildung:

Die Dimerisierung ist also nichts anderes als ein Spezialfall der Wasserstoffbrückenbindung. Sie hat zu Folge, dass am Siedepunkt der Buttersäure nicht Buttersäure siedet, sondern ein doppelt so schweres Molekül. Das bedeutet, dass sich der Faktor Molare Masse der Verbindung sehr stark auf den Siedepunkt auswirkt. Beim Vergleich der Siedepunkte der Alkanole mit den Carbonsäuren zeigt sich denn auch, dass die Alkanole mit der doppelten Anzahl an C-Atomen in etwa vergleichbare Siedepunkte zu den Carbonsäuren mit der einfachen Anzahl der C-Atome haben. (Vergleiche bei j11/j11diagramme/Alkanole_Alkansaeuren) .

Siehe dazu auch im Buch (Chemie heute: Grundlagen der organischen Chemie):

S. 49: Dipolmoleküle und Wasserstoffbrückenbindungen

S. 48: linker Seitenrand: Aufgabe 1;

S. 50: linker Seitenrand: Aufgabe 1;

S. 56: linker Seitenrand: Aufgabe 2;

S. 63: Kap. 3.2.: Homologe Reihe der Monocarbonsäuren

S. 62: linker Seitenrand: Versuch 1;

6. Themen: Wasserlöslichkeit von Oxoverbindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte

Die Wasserlöslichkeit der drei Verbindungen beträgt bei:

1- Propanol: unendlich

Propanal: 16 g/100 g Wasser

Propansäure: unendlich

Die Ursache liegt in der Art der Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen und dem polaren Lösungsmittel Wasser. Im einzelnen handelt es sich um folgende Wechselwirkungen:

1-Propanal kann mit Wasser Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Der kurze Alkylrest wirkt sich noch nicht negativ auf die Wasserlöslichkeit aus. Für die Ausbildung der WBB tragen sowohl das Sauerstoffatom wie auch das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe bei.

Propansäure: es handelt sich um dieselbe Art der Wechselwirkung: Ausbildung von WBB. Aufgrund der zwei Sauerstoffatome und des stark positiv polarisierten H-Atoms sind die Möglichkeiten zur Ausbildung von WBB noch stärker als beim Alkohol. Zusätzlich trägt die wenn auch geringe Dissoziation der Säure dazu bei, dass auch das Carboxylat-Ion WBB bilden kann. Der hydrophobe Alkylrest wirkt sich nicht negativ aus.

Propanal: kann ebenfalls mit Wasser Wasserstoffbrückenbindungen bilden, allerdings eingeschränkt, da nur der Sauerstoff der Carbonylgruppe mit dem Wasserstoff des Wassers diese Bindung ausbilden kann, nicht jedoch der Wasserstoff der Carbonylgruppe. Die beiden Methylgruppen dürften in ihrer hydrophoben Wirkung keine große Rolle spielen.

Siehe dazu auch im Buch (Chemie heute: Grundlagen der organischen Chemie):

S. 49: Dipolmoleküle und Wasserstoffbrückenbindungen

S. 48: linker Seitenrand: Versuch 1;

S. 50: linker Seitenrand: Aufgabe 1;

S. 56: linker Seitenrand: Aufgabe 2;

S. 60: Kap. 2.3.: Aceton, das einfachste Keton

7. Themen: Positiver Induktiver Effekt

+I-Effekt am Beispiel der ersten vier Carbonsäuren:

Die berechneten pH-Werte der Säuren mit der Konzentration $c(\text{Säure}) = 1 \text{ mol/l}$ lauten:

Ameisensäure: 1,89; Essigsäure: 2,38; Propionsäure: 2,44; Buttersäure: 2,41;

Aufgrund der Ladungsverteilung in der Carboxylgruppe infolge der unterschiedlichen Elektronegativitäten und Bindungen (Einfach- und Doppelbindung) existiert an dem Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe eine starke positive Partialladung. Diese wirkt sich über den Sauerstoff der Hydroxylgruppe auf die Bindung zwischen dem Wasserstoff- und Sauerstoffatom verstärkend so aus, dass diese stark in Richtung Sauerstoffatom verschoben ist. Durch den Elektronegativitätsunterschied zwischen Sauerstoff und Wasserstoff handelt es sich ja eh schon um eine stark polare Atombindung.

Die Polarisierung der Bindung erleichtert die Ablösung des Protons durch eine Base (Wasser), verbunden damit ist ein Energiegewinn, der durch die Ausbildung des Carboxylations eintritt. Dieses ist nämlich durch die Verteilung der negativen Ladung und die Verteilung der Bindungselektronen über drei Atome (O-C-O) besonders energiearm. Man nennt diesen Effekt auch Mesomerie (Resonanz) und die damit verbundene energetische Absenkung auch Mesomerie oder Resonanzstabilisierung.

Sitzt nun am C-Atom der Carboxylgruppe ein Substituent (CH_3 -, andere Alkylgruppen), der - verglichen mit Wasserstoff - elektronenliefernd wirkt und damit negative Ladung in Richtung des positiv polarisierten C-Atoms trägt, dann wird die Stabilität des Anions verringert (Erhöhung der Ladungsdichte), infolgedessen wird die Ablösung des Protons erschwert und die Dissoziation der Säure nimmt ab, also steigt der pH-Wert.

Der +I-Effekte nimmt nun in der Reihe CH_3 -, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ - zu. Gleichzeitig ist beim Vergleich Propionsäure-Buttersäure deutlich, dass infolge der zunehmenden Entfernung der Alkylgruppen vom Carboxyl-C-Atom der +I-Effekt rasch abnimmt bzw. keinen großen Einfluss mehr hat.

Siehe dazu auch im Buch (Chemie heute: Grundlagen der organischen Chemie):

S. 62: Kap. 3.1.: Essigsäure, eine Monocarbonsäure

S. 62: Kasten unten

S. 70: Versuch 1: Vergleich verschiedener Säuren

8. Themen: Negativer Induktiver Effekt

-I-Effekt am Beispiel der Chloressigsäuren:

pH-Wert der Essigsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$: 2,38

pH-Wert einer Monochloressigsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$: 1,42

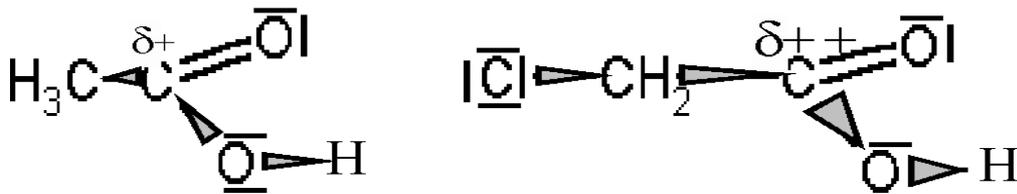
pH-Wert einer Dichloressigsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$: 0,78

pH-Wert einer Trichloressigsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$: 0,44

Aufgrund der großen Elektronegativität von Chlor (EN-Wert nach Pauling: 3,0) zieht das Chloratom Ladung in seine Richtung. Das ohnehin schon positiv polarisierte C-Atom der Carboxylgruppe wird noch stärker positiv polarisiert. Dies wiederum bewirkt eine noch stärkere Ladungsverschiebung der Bindung zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, so dass das H-Atom noch leichter von einer Base wie Wasser abgelöst werden kann. Gleichzeitig wird der Ladungsüberschuss des Carboxylat-Ions verringert, so dass der Elektronenzug des Chloratoms eine Stabilisierung des Carboxylat-Anions bewirkt.

Drei Cl-Atome verstärken diesen -I-Effekt, die Auswirkungen zeigen sich in der drastischen Senkung des pH-Werts und damit in einer Steigerung der H^+ -Ionenkonzentration.

Abbildung 4:
Vergleich des Elektronenzugs von Essigsäure mit Chloressigsäure



Siehe dazu auch:

*Arbeitsblätter: „Säurestärke einiger Carbonsäuren I und II“,
„Zusammenfassung induktiver und mesomerer Effekte (korrigierte Version)“*

9. Themen: Grundlagen der Brönstedtschen Säure-Basen-Theorie, pH-Wert

10. Themen: Oxidation und Reduktion organischer Oxo-Verbindungen in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe und der Art des C-Atoms

siehe: *Arbeitsblatt „Fragen und Übungsaufgaben zu den Alkanolen und Alkanalen“*

11. Themen: Isomerie der Pentanole und Kennzeichnung der Art der C-Atome

siehe: Datenblatt Alkohole

12. Themen: Oxidation von Pentanolen: Abhängigkeit des Oxidationsprodukts von der funktionellen Gruppe und der Art des C-Atoms

siehe: Aufgabe 10