

II.C.52

Vielfalt organischer Verbindungen

Oxalsäure – Maßanalyse, Estersynthesen und komplexe Verbindungen

Hubert Giar



© AnnSteer/iStock/Getty Images Plus

In dieser Unterrichtseinheit für den chemischen Grundstufenunterricht beschäftigen sich Ihre Schülerinnen und Schüler mit der Chemie der Oxalsäure. Die Oxalsäure ist ein Inhaltsstoff vieler Pflanzen, auch solcher, die als Gemüse Verwendung finden. Die Redoxreaktion mit Kaliumpermanganat wird für die Bestimmung der Oxalsäure auch in Pflanzenmaterialien genutzt. In einem Gemisch aus Oxalsäure und Ethanol entsteht bei Zugabe eines Katalysators der Oxalsäurediethylester. Oxalat-Anionen treten als Liganden in komplexen Verbindungen auf. Ein bestimmter Eisen-Oxalat-Komplex zerfällt bei Einwirkung von Licht. Diese photochemische Reaktion ist die Basis zur Erstellung von Blaupausen. Wegen der Vielfalt der Reaktionen ist Oxalsäure in besonderem Maße für den projektorientierten Unterricht geeignet.

KOMPETENZPROFIL

Klassenstufe: 11/12 (G8), 11/13 (G9)

Dauer: 14 Unterrichtsstunden

Kompetenzen: 1. Fachkompetenz; 2. Erkenntnisgewinnungskompetenz;
3. Kommunikationskompetenz

Inhalt: Protonenübergänge und Elektronenübergänge, Veresterungen, chemisches Gleichgewicht, photochemische Reaktionen, Oxalsäure, Redoxtitration, Manganometrie, Carbonsäuren, Komplexeverbindungen, Ligandenaustauschreaktionen

Auf einen Blick

Vorbemerkungen

Die GBU zu den verschiedenen Versuchen finden Sie als Download.

1./2. Doppelstunde

Thema: Oxalsäure – kristallin und gelöst

M 1 Oxalsäure – Säure mit Redoxpotential

Dauer: **Vorbereitung:** 20 min, **Durchführung:** 20 min

Chemikalien:

- ☐ Oxalsäure
- ☐ Kaliumhydrogenoxalat
- ☐ pH-Papier (1–14)
- ☐ Titens-Reagenz (ammoniakalische Silbernitrat-Lösung)

Geräte:

- ☐ 3 Reagenzgläser im Reagenzglas-
ständer
- ☐ 2 Messpipetten (5 ml)
- ☐ Becherglas (50 ml)
- ☐ Gasbrenner und Feuerzeug
- ☐ Schutzbrille pro Person

M 2 Neutralisationstitation

Dauer: **Vorbereitung:** 30 min, **Durchführung:** 20 min

Chemikalien:

- ☐ Oxalsäure-Dihydrat
- ☐ Natronlauge ($c = 0,2 \text{ mol/l}$)
- ☐ Lösung aus Oxalsäure und
Wasser, bei Raumtemperatur ge-
sättigt (Lösung A)
- ☐ Phenolphthalein-Lösung (etha-
nolisch, 0,1%ig)

Geräte:

- ☐ 1 Messkolben (100 ml)
- ☐ Waage
- ☐ Messzylinder (50 ml)
- ☐ Messkolben (250 ml)
- ☐ 2 Erlenmeyerkolben (250 ml)
- ☐ Bürette (50 ml) mit Stativ
- ☐ Bürette mit Stativ
- ☐ Schutzbrille pro Person
- ☐ 2 Voltmeter

3./4. Stunde

Thema: Manganometrie

M 3 Redox titrationen

Dauer: **Vorbereitung:** 30 min, **Durchführung:** 40 min

Chemikalien:

- ☐ Lösung aus Oxalsäure und
Wasser, bei Raumtemperatur ge-
sättigt (Lösung A)
- ☐ Kaliumpermanganat-Lösung
($c = 0,02 \text{ mol/l}$)
- ☐ Kaliumoxalat-Monohydrat
- ☐ Schwefelsäure (10%ig)

- Geräte:**
- ☐ 2 Messkolben (100 ml)
 - ☐ Messzylinder (50 ml)
 - ☐ 2 Erlenmeyerkolben (250 ml)
 - ☐ Bürette (25 ml) mit Stativ
 - ☐ 2 Vollpipetten (10 ml)
 - ☐ Heiz-Magnetrührer mit Rührfisch
 - ☐ Thermometer
 - ☐ Waage
 - ☐ Schutzbrille pro Person

M 4 Oxalsäure in Pflanzen

Dauer: **Vorbereitung:** 30 min, **Durchführung:** 40 min

- Chemikalien:**
- ☐ getrocknete zerkleinerte Blätter und Stiele von Rhabarber, Sauerampfer oder Spinat
 - ☐ Acetat-Puffer (1 ml Essigsäure und 2,3 g Natriumacetat-Trihydrat in 20 ml Wasser lösen)
 - ☐ Calciumacetat-Lösung (10%ig)
 - ☐ Kaliumpermanganat-Lösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$)
 - ☐ Schwefelsäure (20%ig)

- Geräte:**
- ☐ Waage
 - ☐ 2 Messzylinder (50 ml, 100 ml)
 - ☐ 2 Erlenmeyerkolben (250 ml) mit Uhrglas
 - ☐ Trichter mit Filterpapier
 - ☐ 3 Messpipetten (5 ml, 10 ml, 20 ml)
 - ☐ Zentrifuge
 - ☐ Gummiwischer
 - ☐ Bürette (25 ml) mit Stativ
 - ☐ Heiz-Magnetrührer mit Rührfisch
 - ☐ Thermometer
 - ☐ Schutzbrille pro Person

5./6. Stunde

Thema: Esterbildung

M 5 Thermische Zersetzung der Oxalsäure

Dauer: **Vorbereitung:** 40 min, **Durchführung:** 40 min

- Chemikalien:**
- ☐ Oxalsäure
 - ☐ Glycerin
 - ☐ Calciumhydroxid-Lösung
 - ☐ pH-Wertpapier (1–14)
 - ☐ Tollens-Reagenz (ammoniakalische Silbernitrat-Lösung)
 - ☐ Siedesteinchen

- Geräte:**
- ☐ 2 Reagenzglasröhrer im Reagenzglasständer
 - ☐ Waage
 - ☐ gebogenes Glasrohr (120°) mit Stopfen
 - ☐ Becherglas (50 ml)
 - ☐ 2 Messpipetten (2 ml, 5 ml)
 - ☐ Bunsenbrenner mit Feuerzeug
 - ☐ 2 Stative mit Muffen und Klemmen
 - ☐ Rundkolben (100 ml)
 - ☐ Heiz-Rührgerät mit Rührfisch und Glycerinbad
 - ☐ Thermometer
 - ☐ Erlenmeyerkolben (50 ml)
 - ☐ Destillieraufsatz mit Thermometer
 - ☐ Liebigkühler mit Wasser-schläuchen und Vorstoß
 - ☐ Erlenmeyerkolben (250 ml)
 - ☐ Schutzbrille pro Person

**M 6****Oxalsäureester****Dauer:****Vorbereitung:** 30 min, **Durchführung:** 40 min**Chemikalien:**

- | | |
|--|---|
| ☐ Oxalsäure-Dihydrat | ☐ Phenolphthalein-Lösung (ethanolisch, 0,1%ig) |
| ☐ Ethanol (absolut) | ☐ Siedesteinchen |
| ☐ Natronlauge ($c = 0,2 \text{ mol/l}$) | |

Geräte:

- | | |
|--|---|
| ☐ Rundkolben (100 ml) | ☐ Messzylinder (50 ml) |
| ☐ Rückflusskühler mit Wasser-schläuchen | ☐ Tropfpipette (5 ml) |
| ☐ Heizpilz | ☐ Erlenmeyerkolben (50 ml) |
| ☐ Stativ mit Muffen und Klemmen | ☐ Bürette (25 ml) mit Stativ |
| ☐ Waage | ☐ Thermometer |
| | ☐ Schutzbrille pro Person |

7. Doppelstunde**Thema:****photochemische Reaktion****M 7****Cyanotypie****Dauer:****Vorbereitung:** 30 min, **Durchführung:** 40 min**Chemikalien:**

- | | |
|--|--|
| ☐ Lösung A: 2,4 g Kaliumhexacyanid-ferrat(III) in 20 ml Wasser lösen | ☐ Lösung C: 0,5 g Ammonium-eisen(II)sulfat in 5 ml Wasser lösen |
| ☐ Lösung B: 3,6 g Ammonium-eisen(III)sulfat und 3,6 g Oxalsäure in 20 ml Wasser lösen. Alternativ 5 g Ammoniumtrioxalatoferrat(III) in 20 ml Wasser lösen | |

Geräte:

- | | |
|--|--|
| ☐ 3 Reagenzgläser im Reagenzglas-stand | ☐ Filterpapiere (rund $\approx 11 \text{ cm}$) |
| ☐ 3 Kunststoffpipetten (3 ml) | ☐ kleine Gegenstände und Schablonen |
| ☐ Messzylinder (50 ml) | ☐ Pinzette |
| ☐ 2 Kristallisationsschalen ($\approx 15 \text{ cm}$) | ☐ UV-Lampe |
| | ☐ Schutzbrille pro Person |

Oxalsäure – Säure mit Redoxpotential

M 1

Oxalsäure ist die einfachste Dicarbonsäure, deren systematischer Name „Ethandisäure“ lautet. Der Name stammt vom griechischen Wort „oxys“, was „sauer“ oder „scharf“ bedeutet. Früher wurde sie als „Kleesäure“ bezeichnet, da sie ursprünglich in Sauerklee (Oxalis) entdeckt wurde. Oxalsäure ist ein bei Raumtemperatur weißer, kristalliner Feststoff und kann als Säure, Reduktionsmittel und Komplexbildner reagieren. Oxalsäure kommt, ebenso wie ihre Kalium-, Natrium- und Calciumsalze, als sekundärer Inhaltsstoff in vielen Pflanzen vor. In Gemüsesorten wie Möhren, Bohnen oder Sellerie liegt der Gehalt bei etwa 0,1 g bis 0,5 g pro Kilogramm Pflanzenmaterial; während in Rhabarber, Spinat und Mangold Werte von bis zu 5 g pro Kilogramm erreicht werden können. Besonders hohe Konzentrationen finden sich im Sauerampfer, der mehr als doppelt so viel Oxalsäure enthält.

Die durchschnittliche tägliche Aufnahme von Oxalsäure eines Menschen in Deutschland liegt zwischen 20 mg und 200 mg. Oxalsäure und ihre Kalium- und Natriumsalze (Kalium- und Natriumoxalate) reagieren mit Calcium- und Magnesium-Ionen, wodurch schwer lösliche Magnesium- und Calciumoxalate gebildet werden. Eine hohe Aufnahme von Oxalsäure kann daher die Verfügbarkeit von Magnesium- und Calcium-Ionen im Organismus verringern und möglicherweise zur Bildung von Nierensteinen, insbesondere aus Calciumoxalat, führen.

Schülerversuche: Stoffeigenschaften von Oxalsäure

Vorbereitung: 20 min, **Durchführung:** 20 min



Chemikalien	Geräte
☐ Oxalsäure	☐ 1 Reagenzglasständer
☐ Kaliumhydrogenoxalat	☐ 2 Messpipetten (5 ml)
☐ Tollens-Reagenz (ammoniakalische Silbernitrat-Lösung)	☐ Becherglas (50 ml)
☐ pH-Papier (1–14)	☐ Bunsenbrenner und Feuerzeug
	☐ Schutzbrille pro Person
Entsorgung: neutrale Lösungen in den Abfluss	

Durchführung:

Versuch 1: Eine Spatelspitze Oxalsäure wird in einem Reagenzglas in 5 ml Wasser gelöst. Mit einem pH-Papier wird der pH-Wert der Lösung festgestellt. Der Versuch wird mit Kaliumhydrogenoxalat anstelle der Oxalsäure wiederholt.

Versuch 2: Eine Spatelspitze Oxalsäure wird in einem Reagenzglas in 5 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 2 ml Tollens-Reagenz versetzt. Der pH-Wert des Reagenzglasinhaltes wird mit einem pH-Papier überprüft. Sollte der pH-Wert nicht im alkalischen Bereich liegen ($\text{pH} > 7$), wird nach und nach weiteres Tollens-Reagenz zugefügt, bis der pH-Wert im basischen Bereich liegt. Nach dem Schmelzen wird das Reagenzglas vorsichtig über dem Bunsenbrenner erwärmt.

Aufgaben

- Beschreiben Sie die Ergebnisse zum Versuch 1. Geben Sie die festgestellten pH-Werte an.
- Beschreiben Sie die Ergebnisse zum Versuch 2. **Formulieren** Sie die Reaktionsgleichung zur Reaktion der Oxalsäure mit dem Tollens-Reagenz. In der Reaktionsgleichung kann das Tollens-Reagenz verkürzt mit Ag^+ -Ionen und OH^- -Ionen beschrieben werden. Als Produkt kann Kohlenstoffdioxid angegeben werden, auch wenn es in der alkalischen Lösung zu Carbonat-Ionen (CO_3^{2-}) umgesetzt wird.

M 7

Cyanotypie

Die Cyanotypie ist eine einfache Färbetechnik und eine Methode zur Herstellung von Blaupausen. Sie wurde Ende des 19. Jh. entwickelt und auch zur Kopie von Konstruktionsplänen eingesetzt. Heute findet sie vor allem Verwendung bei der Erschaffung kleiner und großer Kunstwerke.

Die Basis dieser Technik ist eine Lösung aus Kaliumhexacyanoferrat(III), Ammoniumeisen(III)-sulfat und Oxalsäure. Beim Zusammengießen der Ammoniumeisen(III)-sulfat-Lösung und der Oxalsäure-Lösung bildet sich eine wasserlösliche komplexe Verbindung, das Ammoniumtrioxalatoferat(III). In Kombination mit der Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung entsteht eine gelblich-grüne Lösung. Papiere oder Textilien werden mit diesem Gemisch getränkt und anschließend nur an bestimmten Stellen mit UV-haltigem Licht belichtet. Nur an den belichteten Stellen werden die Eisen(III)-Ionen aus dem Ammoniumtrioxalatoferat(III) mit einem Teil der Oxalat-Ionen zu Eisen(II)-Ionen und Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Diese Eisen(II)-Ionen reagieren mit den Anionen aus der Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung zu einer intensiv blauen, in Wasser schwerlöslichen Verbindung (Berliner Blau).



Das Kiefernblatt wird auf das Fotopapier gelegt und mit einer Glasscheibe angepresst. Mit einer UV-Taschenlampe wird belichtet und schließlich mit Wasser gespült.

Hubert Giar



Schülerversuch: Fotopapier und Blaupause

Vorbereitung: 30 min, **Durchführung:** 20 min

Chemikalien	Geräte
☐ Lösung A: 2,4 g Kaliumhexacyanoferrat(III)   in 20 ml Wasser lösen ☐ Lösung B: 3,6 g Ammoniumeisen(III)sulfat  , 3,6 g Oxalsäure   in 20 ml Wasser lösen. Alternativ 5 g Ammoniumtrioxalatoferat(III)  in 20 ml Wasser lösen ☐ Lösung C: 0,5 g Ammoniumeisen(II)sulfat  in 5 ml Wasser lösen	☐ 3 Reagenzgläser im Reagenzglasständer ☐ 2 Kunststoffpipetten (3 ml) ☐ Messzylinder (50 ml) ☐ 2 Kristallisationsschalen (ø 15 cm) ☐ Filterpapiere (rund, ø 11 cm) ☐ kleine Gegenstände und Schablonen ☐ Pinzette ☐ UV-Lampe ☐ Schutzbrille pro Person
Entsorgung: neutrale Lösungen in den Abfluss	

Durchführung:

Versuch 1: In einem Reagenzglas wird 1 ml der Lösung A mit wenigen Tropfen der Lösung C versetzt. Das Gemisch wird kurz geschüttelt.

Versuch 2: In einem Reagenzglas werden 2 ml der Lösung A und 2 ml der Lösung B gemischt. Anschließend wird das Gemisch wieder gleichmäßig auf beide Reagenzgläser verteilt. Ein Reagenzglas wird in einem dunklen Schrank deponiert, das zweite wird dem Sonnenlicht oder einem künstlichen UV-haltigen Licht ausgesetzt.

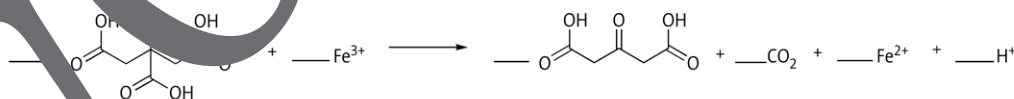
Der Versuch ist beendet, sobald in der Lösung im zweiten Reagenzglas eine deutliche Farbänderung auftritt. Das kann je nach Intensität des verwendeten Lichtes unterschiedlich lang dauern. Die Farbe der Lösung in dem ersten Reagenzglas wird vergleichend herangezogen.

Versuch 3: In einem abgedunkelten Raum werden aus den Filterpapieren Fotopapiere erstellt. Dazu werden gleiche Volumina der Lösungen A und B in einer Kristallisationsschale gemischt. Mehrere Filterpapiere werden nacheinander jeweils etwa eine halbe Minute in diese Lösung eingelegt. Anschließend werden sie mit der Pinzette entnommen und zum Trocknen in einem dunklen Schrank deponiert. Die trockenen Fotopapiere können mehrere Tage in lichtundurchlässigen Umschlägen aufbewahrt werden.

Auf die trockenen Fotopapiere werden unterschiedliche kleine Gegenstände wie Münzen, Ringe oder Knöpfe gelegt. Das Belegen mit Schablonen oder kleinen Pflanzenteilen ist ebenfalls möglich. Die so vorbereiteten Papiere werden einige Minuten mit Sonnenlicht oder der UV-Lampe belichtet. Die Belichtungszeit hängt von der Intensität der Strahlung ab. Die Papiere sollen an den freien Stellen eine blaue Färbung annehmen. Nach dem Ende der Belichtung werden die Papiere unter fließendem Wasser gewaschen und noch einmal kurz in eine Kristallisationsschale mit Wasser eingelegt. Anschließend wird das entwickelte Fotopapier zum Trocknen aufgehängt.

Aufgaben

- Beschreiben** Sie das Ergebnis des Versuchs 1.
 - Formulieren** Sie die Reaktionsgleichung zur Reaktion der Eisen(II)-Ionen aus der Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung mit der Hexacyanidoferrat(III)-Lösung ($3 \text{ K}^+_{(\text{aq})} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{(\text{aq})}$) zu den blauen Farbpigmenten (Berliner Blau, $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$).
- Beschreiben** Sie das Ergebnis des Versuchs 2.
 - Formulieren** Sie die Reaktionsgleichung zur Reaktion der Eisen(III)-Ionen mit Oxalsäure zu Trioxalatoferrat(III)-Anionen ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$).
 - Formulieren** Sie die Reaktionsgleichung zur Umsetzung der komplexen Verbindung aus b) unter Einwirkung von Lichtenergie zu Eisen(II)-Ionen, Kohlenstoffdioxid und Oxalat-Anionen.
 - Formulieren** Sie die Reaktionsgleichung zur Reaktion der Eisen(II)-Ionen mit den Anionen aus der Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung zu Berliner Blau.
- Beschreiben** Sie die Ergebnisse des Versuchs 3. Beurteilen Sie die angewandte Fototechnik.
- In der Cyanotypie kann anstelle von Oxalsäure auch Citronensäure eingesetzt werden. Bei Belichtung reagiert die Citronensäure analog mit Eisen(III)-Ionen. Aus der Citronensäure wird nach Abspaltung von Kohlenstoffdioxid und H^+ -Ionen die Acetondicarbonsäure (β -Keto-Glutaronsäure) gebildet.



RAABE, erstellt mit ChemDraw

Ergänzen Sie in den beiden großen Molekülen die Oxidationszahlen der C-Atome, ebenso beim Kohlenstoffdioxid und bei beiden Eisen-Ionen. **Ergänzen** Sie in der Reaktionsgleichung die Stoffmengen.

Mehr Materialien für Ihren Unterricht mit RAAbits Online

Unterricht abwechslungsreicher, aktueller sowie nach Lehrplan gestalten – und dabei Zeit sparen.

Fertig ausgearbeitet für über 20 verschiedene Fächer, von der Grundschule bis zum Abitur: Mit RAAbits Online stehen redaktionell geprüfte, hochwertige Materialien zur Verfügung, die sofort einsetz- und editierbar sind.

- ✓ Zugriff auf bis zu **400 Unterrichtseinheiten** pro Fach
- ✓ Didaktisch-methodisch und **fachlich geprüfte Unterrichtseinheiten**
- ✓ Materialien als **PDF oder Word** herunterladen und individuell anpassen
- ✓ Interaktive und multimediale Lerneinheiten
- ✓ Fortlaufend **neues Material** zu aktuellen Themen



Testen Sie RAAbits Online
14 Tage lang kostenlos!

www.raabits.de

