

Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse

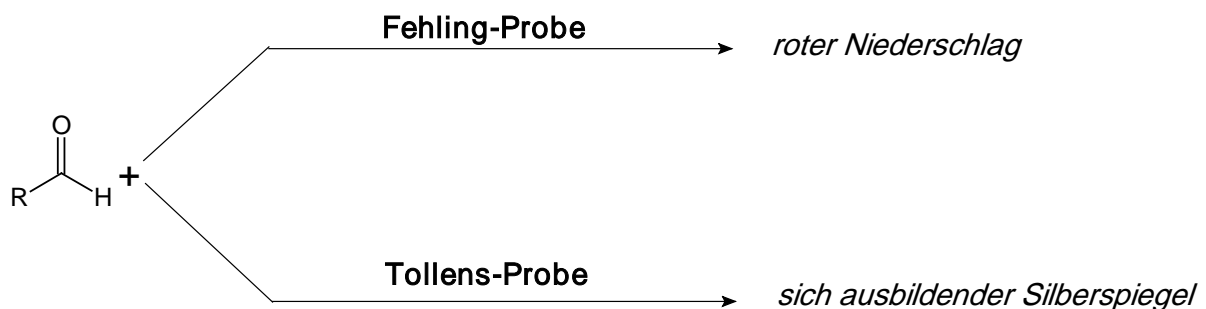
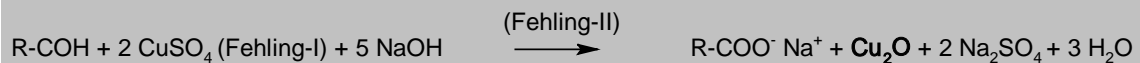
Leitung: Dr. P. Reiß

WS 2008/09

Assistentin: Beate Abé

Schulversuch (Gruppe 7/Selbst): Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen

Mit der Fehling- und der Tollens-(Silberspiegel-)Probe wird eine Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen durchgeführt.

Reaktionsgleichungen**Chemikalien und eingesetzte Substanzen**

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrenkennzeichnung / Bemerkung	Schuleinsatz (Soester Liste u. HessGiss)
Aceton (Propanon)	CH ₃ COCH ₃	2 mL	11-36-66-67	9-16-26	F, Xi	SI
Formaldehyd (Methanal)	HCHO * H ₂ O	2 mL	23/24/25-34-40-43	26-36/37/39-45-51	T	SI, besondere Hinweise beachten
Glucose-Lsg. (Spatelspitze in 2 mL Wasser)	C ₆ H ₁₂ O ₆ * H ₂ O	2 mL	-	-	-	-
Fehling-I-Lsg. (7 g CuSO ₄ in 100 mL H ₂ O)	CuSO ₄ * H ₂ O	15 mL	-	-	-	-
Fehling-II-Lsg. (Kaliumna-)	KNa(C ₄ H ₃ O ₆) in NaOH	15 mL	35	26-27-37/39	C	SI

triumtartrat (Seignette-Salz) mit 1 g Natriumhydroxid in 100 mL H ₂ O)						
Ammoniak-Lsg.	NH ₃ * H ₂ O	wenige Tropfen	36-37-38	26-36/37/39-45	Xi	
Silbernitrat-Lsg. (0,02 %)	AgNO ₃ * H ₂ O	15 mL	34-50/53	26-45-60-61	C, N	SI
Natronlauge (w=32%)	NaOH * H ₂ O	1,5 mL	35	26-37/39-45	C	SI

Geräte und Materialien

Reagenzgläser 6x (davon 3x unbenutzte Reagenzgläser für die Tollens-Probe)
 Reagenzglasständer
 Bechergläser
 Magnetrührer mit Heizplatte, Wasserbad

Versuchsaufbau

~

Durchführung und Beobachtung

Die Nachweise wurden mit Aceton, Formaldehyd sowie Glucose(-Lösung) durchgeführt.

Tollens-Probe

15 mL Silbernitrat-Lösung wurden mit 1,5 mL Natronlauge versetzt. Nun folgte eine Zugabe von wenigen Tropfen Ammoniak-Lösung bis zur Auflösung des entstandenen Niederschlages. Es erfolgte eine Aufteilung in 3 unbenutzte (saubere) Reagenzgläser. Nachdem 1 mL der entsprechenden o.g. Substanzen zugeführt worden waren, erfolgte eine kurzzeitige Erhitzung im Wasserbad.

Fehling-Probe (Aldehydnachweis)

15 mL Fehling-I- und 15 mL Fehling-II-Lösung wurden gemischt und in 3 Reagenzgläser aufgeteilt. Den beschrifteten Reagenzgläsern wurde nun 1 mL der entsprechenden o.g. Substanzen zugeführt.



Abb. 1: Ansätze vor Zugabe der Prüfsubstanzen (links: Silberspiegel-Probe, rechts: Fehling-Probe)

Bei der Glucose und beim Formaldehyd fielen die Tollens- und die Fehling-Probe positiv aus. Im ersten Fall zeigte sich ein ausgeprägter Silberspiegel am Rand der Reagenzgläser (daher auch der Name Silberspiegel-Probe), der durch die milde Erwärmung im Wasserbad (Anmerkung: im Vergleich zur Erwärmung mit der Bunsenbrennerflamme) sehr schön ausfiel (s. Abb. 2 / Abb. 3). Die positive Fehling-Probe zeigte sich durch die Bildung einer Rotfärbung bzw. eines rötlichen Niederschlages in den beiden Ansätzen (s. Abb. 2).

Beim Aceton fielen sowohl die Silberspiegel- als auch die Fehling-Probe negativ aus. Es erfolgte keine farbliche Veränderung der Ansätze (s. Abb. 2).

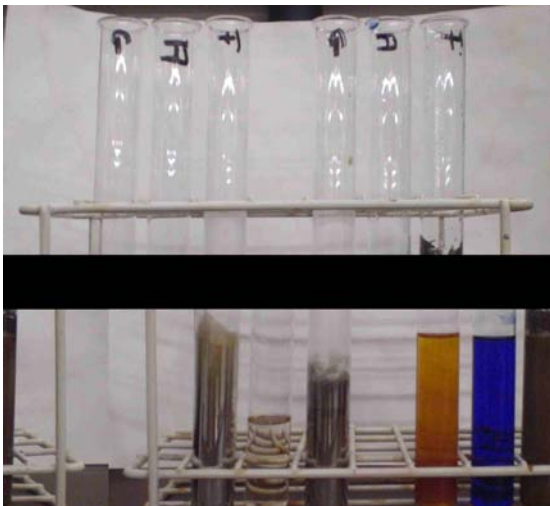


Abb. 2: Ansätze nach erfolgten Proben (links: Silberspiegel-Probe, rechts: Fehling-Probe); jeweils links: Glucose, Mitte: Aceton, rechts: Formaldehyd



Abb. 3: Silberspiegel-Probe des Formaldehyds

Entsorgung

Versilberte Glasgegenstände können (trocken) in der Feststofftonne entsorgt werden. Je nach Möglichkeit bietet sich auch eine Entsorgung im speziellen Silberabfall an. Flüssige Silberabfälle werden salzsauer in den Kanister für Silberabfälle gegeben, die Kupfer-Ionen enthaltenden Abfälle werden in den anorganischen Abfall gegeben – jedoch ist in beiden Fällen darauf zu achten, dass keine organischen Lösungsmittel beteiligt sind.

Weitere flüssige Abfälle können neutral im Lösungsmittelabfall entsorgt werden.

Fachliche Analyse

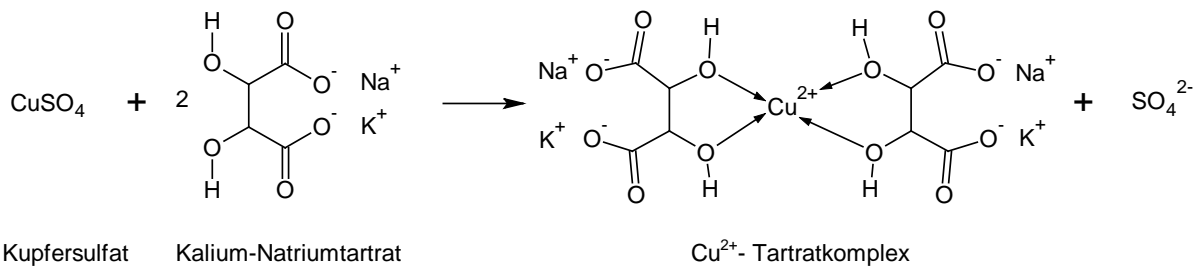
Im Gegensatz zu Ketonen können Aldehyde schon mit relativ schwachen Oxidationsmitteln zu Carbonsäuren oxidiert werden. Ketone weisen hingegen eine gewisse Beständigkeit gegenüber Oxidationsmitteln auf. Die beiden hier durchgeführten Nachweisreaktionen basieren auf dieser Eigenschaft und ermöglichen letztlich eine Unterscheidung, ob es sich bei einer Carbonylverbindung um ein Keton oder um ein Aldehyd handelt.

Fehling-Probe (nach H. Fehling, 1811-85)

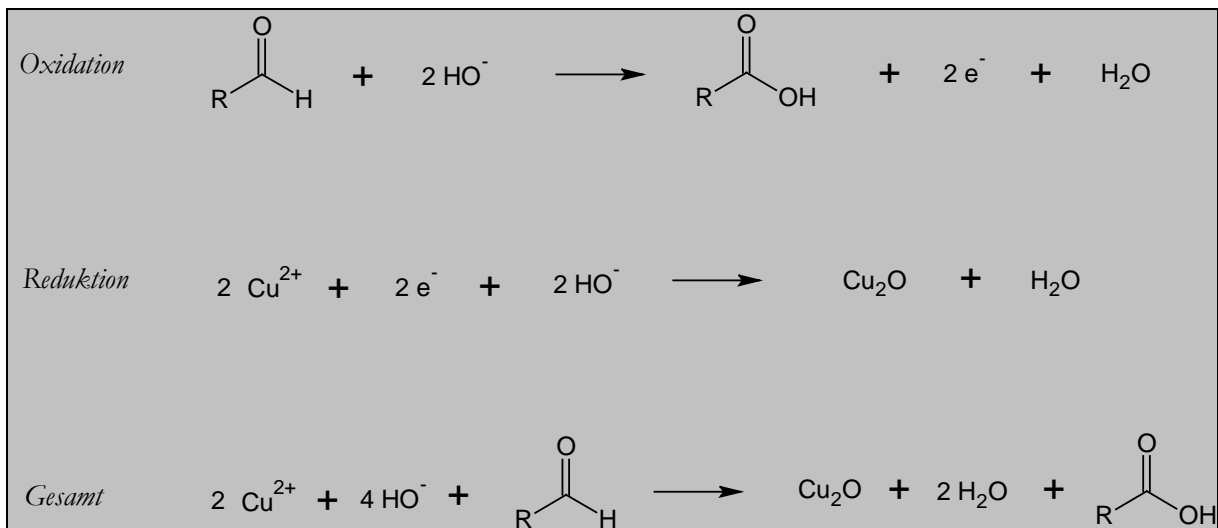
Im Fall eines positiven Testergebnisses (Aldehydnachweis) bildet sich ein rotbrauner Niederschlag in der bläulichen Lösung.

Das Fehling-Reagenz wird hergestellt, indem Fehling-I-Lösung (Kupfersulfat) 1:1 mit Fehling-II-Lösung vermischt wird. Die Fehling-II-Lösung besteht aus Kalium-Natriumtartrat (sog. Seignette-Salz) in verdünnter Natronlauge. Als Tartrate bezeichnet man die Salze der Weinsäure.

Das Kupfersulfat würde nach Zugabe der Base das schwerlösliche Kupfer(II)-hydroxid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$; Anmerkung: Bestandteil der grünen *Patina*) bilden. Um das Kupferion (Cu^{2+}) in Lösung zu halten (sowie seine oxidierende Fähigkeit zu behalten) muss daher das Kalium-Natriumtartrat zugefügt werden, das mit dem Kupferion einen basenbeständigen Chelatkomplex (Cu^{2+} -Tartratkomplex) bildet.



Bei der zugrunde liegenden Redoxreaktion wird das Aldehyd zur Carbonsäure oxidiert und gleichzeitig das Kupferion zu rötlich ausfallendem Kupfer(I)-oxid (Cu₂O) reduziert. Das Kupferion liegt, anders als folgend dargestellt, im erwähnten Komplex gebunden vor.



Die Fehling-Probe wird in der Medizin ebenfalls zum Zuckernachweis im Harn verwendet.

Tollens (Silberspiegel)-Probe (nach B. Tollens, 1841-1918)

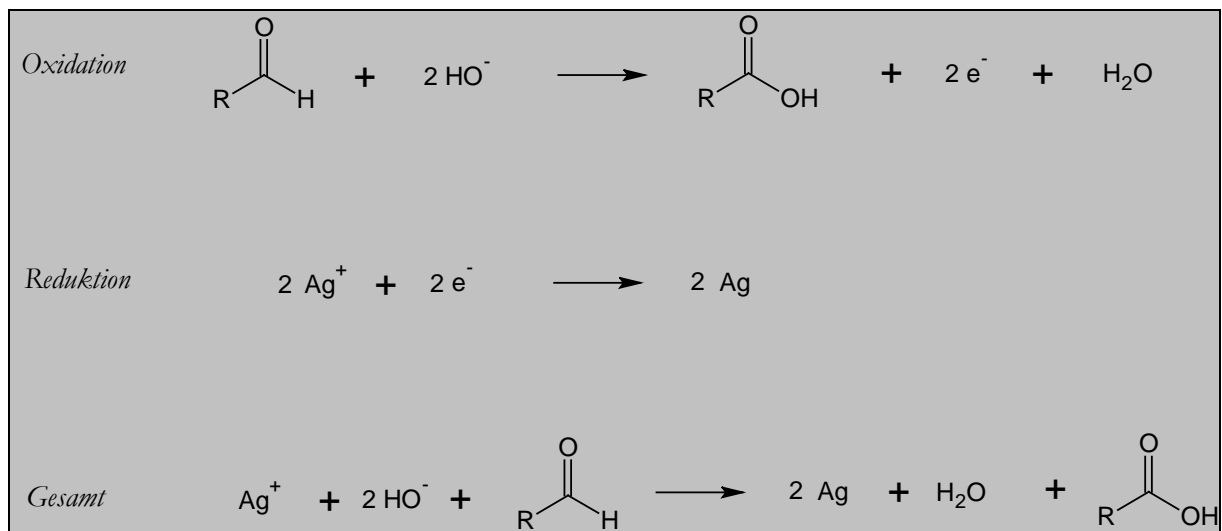
Im Fall eines positiven Testergebnisses (Aldehydnachweis) bildet sich am Reagenzglas eine Abscheidung elementaren Silbers (Silberspiegel).

Das Tollens-Reagenz wird hergestellt, indem man zu einer Lösung von Silbernitrat eine geringe Menge Ammoniakwasser sowie Natronlauge gibt. Ein vorübergehender bräunlicher Niederschlag löst sich durch weitere Tropfen Ammoniakwasser auf. Daraufhin bildet sich das Silbernitratdiamin. Durch die Komplexbildung wird verhindert, dass das Silber im basischen Milieu als schwerlösliches Silber(I)-oxid (Ag₂O) ausfällt.



Nach Zugabe des Aldehyds zu dem Reagenz erfolgt schon bei Raumtemperatur (oder wie hier bei mäßiger Erwärmung im Wasserbad) eine Abscheidung elementaren Silbers (Silberspiegel) am Rand des Reaktionsgefäßes (sowie eine schwärzlich-silberne Verfärbung des Ansatzes). Dabei erwies sich eine langsame Erwärmung im Wasserbad relativ zur Erhitzung mit der Bunsenbrennerflamme als vorteilhaft, da der gebildete Silberspiegel wesentlich gleichmäßiger und ‚sauberer‘ entstanden war.

In der zugrunde liegenden Redoxreaktion wird das Aldehyd zur Carbonsäure oxidiert und gleichzeitig das Silberion zu elementarem Silber (Silberspiegel) reduziert. Hier sei angemerkt, dass die Silberionen nicht frei (wie unten dargestellt), sondern, wie erwähnt, im Komplex gebunden vorliegen.



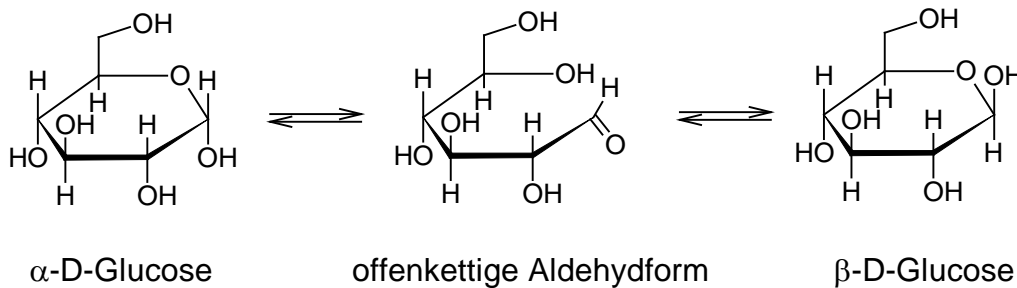
Von großer Bedeutung für die Ausbildung einer optisch ansprechenden Silberspiegelfärbung scheinen neue bzw. sehr reine Reagenzgläser zu sein. Es wird u.a. vermutet, dass auch leicht verschmutzte Reagenzgläser nur eine unzureichende Haftung der entstehenden Silberablagerungen ermöglichen.

Neben der Bedeutung als Nachweisreaktion für Aldehyde kann man mit der Tollensprobe auch die Aldehydgruppen reduzierender Zucker wie Glucose oder Lactose nachweisen. Dies erklärt das positive Testergebnis bei der verwendeten Glucose-Lösung. Da das Reagenz ungesättigte Kohlenstoffbindungen nicht angreift, ist weiterhin die Möglichkeit gegeben, ungesättigte Aldehyde zu ungesättigten Säuren zu oxidieren. Das Tollens-Reagenz wird aufgrund des sich

bildenden Silberspiegels auch zur Spiegelherstellung und z.B. zur Verspiegelung von Weihnachtskugeln verwendet

Mit den zuvor genannten Erklärungen erklären sich die positiven Nachweisreaktionen bei Formaldehyd sowie das negative Ergebnis beim Aceton.

Die Glucose zeigte ebenfalls in beiden Fällen eine positive Reaktion. Dafür ursächlich scheint die immer zu einem gewissen (geringen) Anteil vorhandene offenkettige Aldehydform des Zuckers zu sein, die neben dem Gleichgewicht zwischen α - und β -Glucose existiert.



Anmerkung:

Nach dem Studium mehrerer, u.a. nicht zitierfähiger Quellen, deutete sich an, dass bei beiden Nachweisreagenzien eine eingeschränkte Spezifität bezüglich des Nachweises von Aldehyden und Ketonen angenommen wird.

So ist evtl. eine Voraussetzung für den positiven Nachweis der Fehling-Probe die Enolisierbarkeit der Aldehyde, was zum einen erklärt, warum nicht enolisierbare Aldehyde (wie etwa Benzencarbaldehyd) keine Reaktion, zum anderen aber enolisierbare Ketone z.T. eine schwache Reaktion zeigen. Ähnliche Einschränkungen finden sich für die Tollens-Probe.

Die zugrunde liegenden Mechanismen sind somit m.E. derzeit zu wenig erforscht, um einen sinnvollen Einsatz im Schulunterricht zu rechtfertigen. Als vorläufiges Fazit kann jedoch gesagt werden, dass die beiden Nachweisreagenzien in der Schule als spezifisch verwendet werden können.

Methodisch-didaktische Analyse

Die Thematik der Carbonylverbindungen ist dem Lehrplan der 11. Jahrgangsstufe zuzuordnen. Sowohl im Grund- als auch im Leistungskurs bietet sich eine entsprechende Versuchsdurchführung an. Für das Verständnis seitens der Schüler sind neben den Grundkenntnissen über die

Struktur und Eigenschaften der Carbonylverbindungen Kenntnisse der Redoxchemie notwendig. Diese Kenntnisse sollten bei Bedarf zuvor aufgefrischt werden.

Zuvor sollte lehrplangemäß die Behandlung der Alkohole erfolgt sein, durch deren Oxidierbarkeit zu Aldehyden (und Ketonen) sowie zu Carbonsäuren die entsprechenden Stoffgruppen sinnvoll eingeleitet werden.

Der Versuch erfordert keine aufwendige Vor- oder Nachbereitung, hier sind jeweils etwa 5 Minuten aufzubringen. Die Durchführung bei der hier durchgeführten Anzahl an verwendeten Substanzen erfordert lediglich 15 Minuten. Da die Nachweise zu den Standards der Carbonylnachweise gehören, sollten sie in jedem Schullabor vorhanden sein. Aufgrund des geringen apparativen Aufwands sowie der relativ ungefährlichen Chemikalien bietet sich die Durchführung als Schülerversuch an.

Die Nachweise liefern eindrucksvolle Ergebnisse und werden daher von den Schülern vermutlich als interessant aufgenommen. Gerade die Tollens- bzw. Silberspiegel-Probe verdeutlicht neben dem praktischen Nutzen des Nachweises auch ein optisch ansprechendes Ergebnis, was darüber hinaus auch zum Verspiegeln diverser Glasgegenstände anregen kann. So können bspw. Rundkolben oder Glasscheiben verspiegelt werden.

Die begriffliche Einführung als Tollens-Probe (nicht als Silberspiegel-Probe) würde vermutlich die Schüler in Bezug auf den entstehenden Silberspiegel zunächst pädagogisch vorteilhaft im Unklaren lassen. Bei der entsprechenden Versuchsdurchführung könnte die Schüler eine überraschend auftretende Verspiegelung des Reaktionsgefäßes zum Nachdenken über die zugrunde liegende Reaktion animieren.

Literatur

Mortimer CE: Chemie; 4. Auflage 1983, 1. Nachdruck 1986, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Peter K, Vollhardt C, Schore NE: Organische Chemie, 4. Auflage, 1. korrigierter Nachdruck 2007, Wiley-VCH, Weinheim

Idee aus:

Chemie heute – Sekundarstufe II, 1998, Westermann Schroedel Diesterweg Schöningh Winklers GmbH Verlag, Braunschweig, S. 265 V1

Weitere Quellen:

http://www.chids.de/dachs/experimente/011unterscheidung_aldehyde_ketone.pdf; Zugriff am 2.12.08

Hessisches Gefahrstoffinformationssystem Schule; <http://www.hessgiss.de/>; Version 2006/07

Soester Liste; <http://h105.ath.cx/fwe.de/gefahrstoffdaten.de/index.html>; Zugriff am 22.12.08

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/>; Zugriff am 21.12.08