

Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse

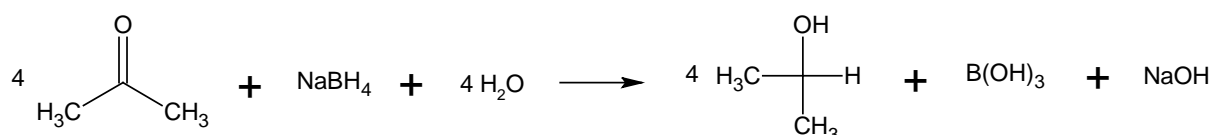
Leitung: Dr. P. Reiß

WS 2008/09

Assistentin: Beate Abé

**Schulversuch (Gruppe 7/Assistentenversuch):
Reduktion von Aceton**

Es wird untersucht, ob Aceton zum Alkohol reduziert werden kann. Zur Prüfung erfolgt im Anschluss an den Versuch ein Gruppentest auf Alkohole sowie auf Aldehyde bzw. Ketone.

Reaktionsgleichung**Chemikalien und eingesetzte Substanzen**

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrenkennzeichnung / Bemerkung	Schul-einsatz (Soester Liste u. HessGiss 2006)
Natriumborhydrid	NaBH ₄	1,7 g	15-25-34	26-36/37/39-43	T, F	-
Aceton (c=2,5 mol/L)	CH ₃ COCH ₃ *H ₂ O	60 mL	11-36-66-67	9-16-26	F, Xi	SI
Schwefelsäure (c=1,5 mol/L)	H ₂ SO ₄ *H ₂ O	16 mL	35	26-30-45	C	SI
Cer(IV)-ammoniumnitrat (Cernitrat-Lsg.: 4 g Cer(IV)-ammoniumnitrat in 10 mL Salpetersäure (c = 2 mol/L))	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	1 mL	-	-	-	SI
2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH-Lsg.: 0,1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 20 mL Salzsäure (c = 2 mol/L))	H ₂ N-NH-C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	1 mL	2-22-36/38	35	E, T	nicht erlaubt!

Geräte und Materialien

Erlenmeyerkolben 250 mL

Pasteurpipette

Für die Destillationsapparatur:

Reagenzgläser, 2x mit seitlichem Rohr

Schlauchstück und Schlauchklemme

Glasrohr, gewinkelt

Gummistopfen 1x

Gummistopfen 1x, durchbohrt

Becherglas 600 mL 2x

Magnetrührer mit Heizplatte, Rührfische 2x

Hebebühne 2x

Thermofühler

Alufolie

Eis

Versuchsaufbau



Abb. 1: Destillationsapparatur. Nach der Aufnahme des Fotos wurde die Apparatur im oberen Bereich mit Alufolie umwickelt.

Durchführung und Beobachtung

Eine Destillationsapparatur wurde, wie in Abb. 1 dargestellt, aufgebaut. Das Wasserbad wurde auf dem Magnetrührer unter heftigem Rühren erhitzt. In das zweite Becherglas wurde Eis gegeben. Nun wurde eine Natriumborhydridlösung angesetzt. Dazu wurden 1,7 g Natriumborhydrid in 20 ml Wasser gelöst.

Nun wurden 60 ml wässrige Acetonlösung ($c = 2,5 \text{ mol/l}$) in einen Erlenmeyerkolben gegeben und mit 20 ml Natriumborhydridlösung versetzt. Während der nun einsetzenden Gasentwicklung wurde der Ansatz etwa 3 Minuten lang permanent geschüttelt. Dabei ließ sich eine auffällige Erwärmung des Ansatzes feststellen.

Nun wurden vorsichtig 16 ml Schwefelsäure ($c = 1,5 \text{ mol/L}$) unter weiterem Schütteln zugeführt. Jetzt konnte der Ansatz in das Destillationsreagenzglas überführt werden (Füllhöhe bis maximal 2,5 cm vom Ansatzrohr entfernt). Eine Destillationsdauer von 15 Minuten reichte aus, um eine für die folgenden Tests ausreichende Menge an Destillat (etwa 1,5 mL) zur Verfügung zu haben (s. Abb. 2). Mit dem Destillat wurde der Cernitrat-Test sowie der DNPH-Test durchgeführt.



Abb. 2: Destillat

Durchführung der Tests

Zu 1 mL Cernitrat-Reagenz wurden 2 mL Wasser gegeben sowie 5 Tropfen des Destillats zugesetzt. Es erfolgte eine Rotfärbung des Ansatzes (s. Abb. 3), ein direkter Nachweis für das Vorhandensein von Alkoholen.

Zu 1 ml DNPH-Reagenz wurde 1 Tropfen des Destillats gegeben und umgeschüttelt. Es erfolgte keine sichtbare Veränderung, der Ansatz behielt seine gelbliche Färbung unverändert (s. Abb. 3). Im Falle vorhandener Ketone oder Aldehyde hätte sich jedoch ein gelber Niederschlag gebildet.

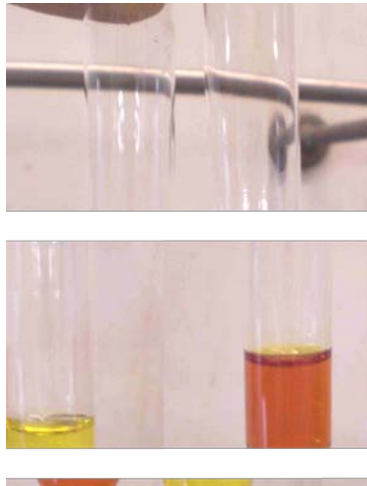


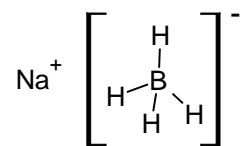
Abb. 3: Ergebnisse des Cernitrattests (links) und des DNP-Tests (rechts) mit dem Destillationsprodukt

Entsorgung

Die Ansätze können nach vorhergehender Neutralisation im organischen Lösungsmittelabfall entsorgt werden.

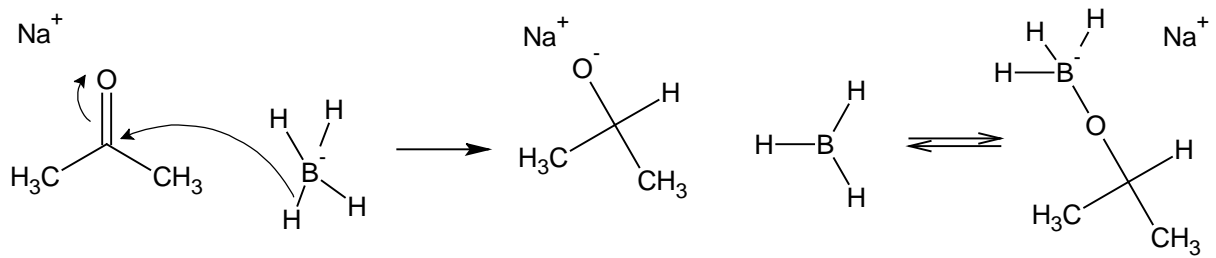
Fachliche Analyse

In diesem Versuch findet die Reduktion des Acetons durch die Verwendung eines Hydridreagenzes statt. Hiermit werden in der heutigen Laborpraxis oft Carbonylderivate reduziert. Die prominentesten Hydridreagenzien sind neben dem Lithiumhydridoaluminat (LiAlH_4) das hier verwendete Natriumhydridoborat bzw. Natriumborhydrid (NaBH_4).

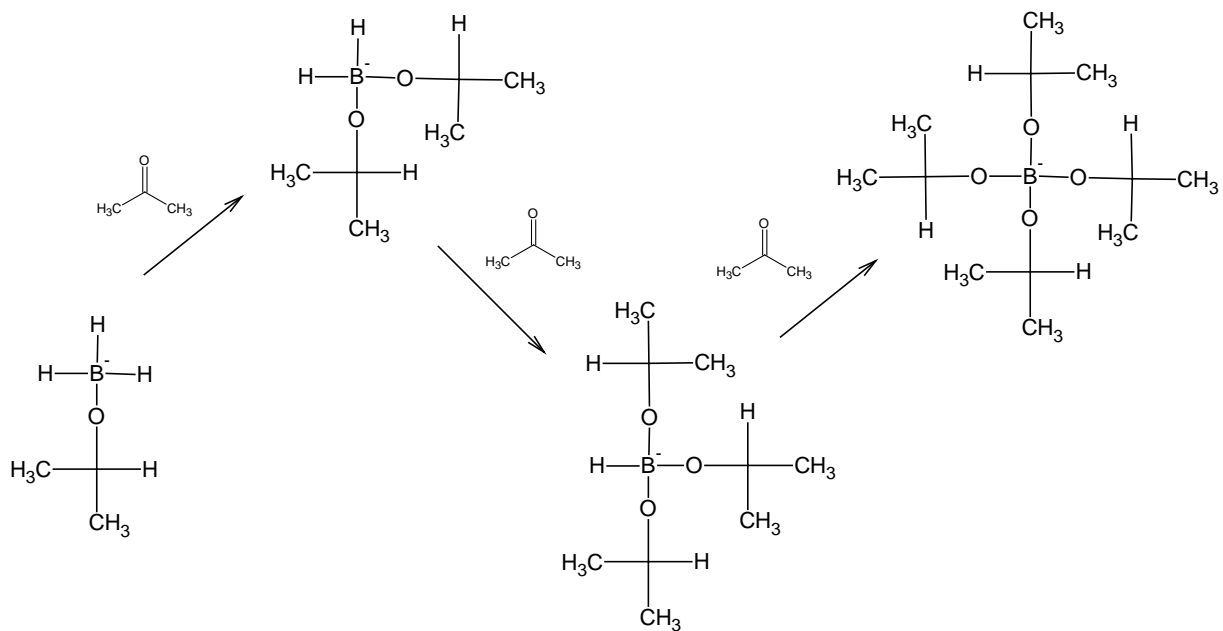


Durch die hier vorhandene Polarisierung der Wasserstoff-Bor-Bindung verhält sich die Verbindung als Donator von Hydridionen, wobei der abgehende Wasserstoff mitsamt seiner Bindungselektronen übertragen wird.

Im ersten Schritt wird das Hydrid nukleophil auf den Carbonyl-Kohlenstoff übertragen. Diese Reaktion wird durch die negative Partialladung des Carbonyl-Sauerstoffes (und die positive Partialladung des Carbonyl-Kohlenstoffs) bedingt. Eine Aktivierung erfolgt meist durch das Metallkation, welches sich am Carbonyl-Sauerstoff koordiniert. Als Ergebnis bildet sich in einem reversiblen Schritt durch die Anlagerung des BH_3 am Alkoxid ein Alkoxyboran.



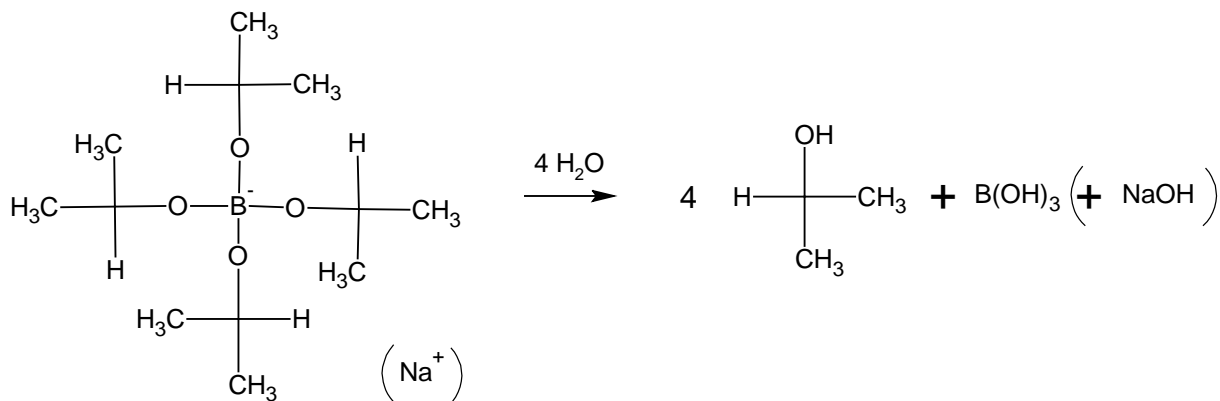
Bei der nachfolgenden Übertragung der restlichen Hydridionen werden 3 weitere Alkoxide am Bor angelagert. Im Fall der Reduktion von Ketonen bzw. Aldehyden werden schließlich alle vier Hydrid-Liganden des Natriumborhydrids in der Folge übertragen. Somit kann 1 Mol Keton mit 1/4 Mol Natriumborhydrid reduziert werden.



Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeiten werden nachvollziehbar durch die Vielzahl hier letztlich auftretender Reduktionsmittel erschwert.

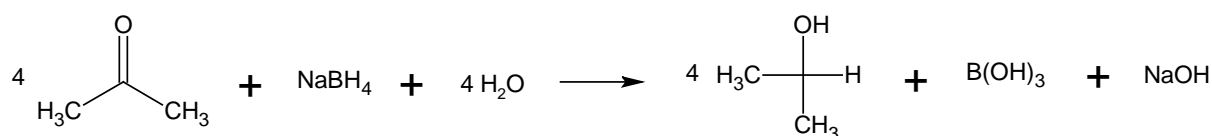
In diesem Versuch wurde Wasser als Lösungsmittel verwendet. Trotz der heftigen Reaktion unter Wasserstofffreisetzung eignet sich m.E. Wasser für diesen Versuch sehr gut, da zum einen die Reaktion auch problemlos in diesem Lösungsmittel stattfindet (bei Verwendung des Natriumborhydrides) und weiterhin die Eindeutigkeit des Ergebnisses, nämlich die Bildung eines Alkohols, nicht durch die Verwendung eines alkoholischen, protischen Lösungsmittels (wie Methanol oder Ethanol) angezweifelt werden kann.

Das gebildete Alkoxyboran wird durch das Wasser zum entsprechenden Alkohol hydrolysiert – in diesem Fall 2-Propanol.



Der dabei entstehende hohe Anteil an Boranat wird in der Durchführung durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure unter starker Wasserstofffreisetzung zersetzt, welche in Form von starkem Aufschäumen des Ansatzes beobachtet werden konnte.

Somit lässt sich die Reaktion in folgender Gleichung zusammenfassen:



Das anstelle des Natriumborhydrides häufig verwendete Reduktionsmittel Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) unterscheidet sich in seiner Reaktivität sehr stark. Es ist ausschließlich in wasserfreien, aprotischen Lösungsmitteln zu verwenden (ansonsten heftigste Reaktionen!) – jedoch reduziert es neben Aldehyden und Ketonen zusätzlich noch Carbonylgruppen anderer Stoffgruppen (Carbonsäuren, Amide, Ester).

Cernitrat-Test

Der Cernitrat-Test ist ein sicherer Nachweis für das Vorhandensein von Alkoholen. Dabei färbt der sich bildende Komplex den Ansatz rot. Eine ungefähre Zusammensetzung beschreibt folgende Formel: [Ce(NO₃)_x (HOCH₂-CH₃)_y].

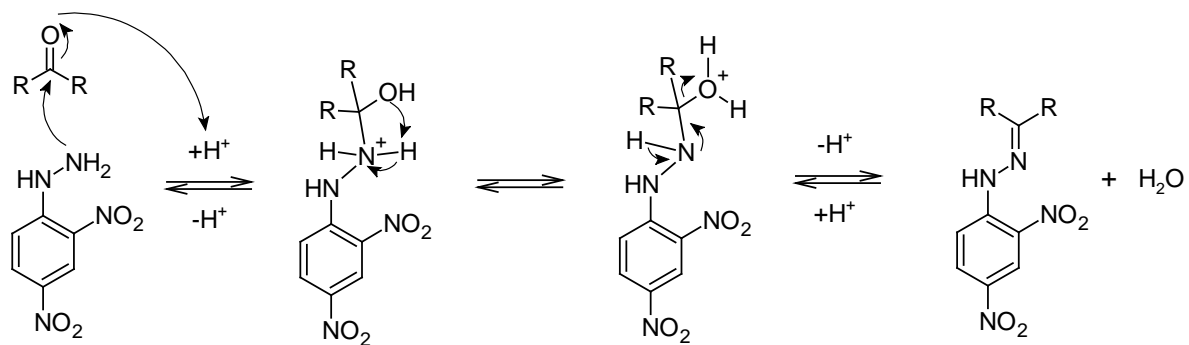
Hierbei werden durch eine Koordination der Sauerstoffelektronenpaare am Cer(IV)-Atom die Orbitalenergien dahingehend verändert, dass die Komplexverbindung eine veränderte Absorption des Wellenspektrums relativ zum reinen Cernitrat-Komplex aufweist.

Im durchgeführten Versuch konnte ein positiver Nachweis durch die Rotfärbung des Ansatzes beobachtet werden. Im Destillat konnten somit Alkohole nachgewiesen werden.

DNPH-Test

DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin) wird als Nachweisreagenz für die Carbonylgruppen von Aldehyden und Ketonen verwendet. Im Fall eines positiven Testergebnisses, wie in diesem Versuch erwartungsgemäß *nicht* beobachtet wurde (zum Zeitpunkt der Durchführung sollte kein Aceton mehr nachweisbar sein!), würde sich ein gelber Niederschlag bilden.

Im ersten Schritt findet eine nukleophile Addition der NH_2 -Gruppe an die Carbonylgruppe statt. Nach der abschließenden Wasserabspaltung entsteht ein Imin, im speziellen Fall das 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Dieses ist im wässrigen Milieu nur schwer löslich und fällt daher als gelber Niederschlag aus.



Methodisch-didaktische Analyse

Die Vorbereitung dauert etwa 10 Minuten, die Durchführung, bedingt durch die Wartezeit während der Destillation, etwa 15 Minuten und die Nachbereitung etwa 10 Minuten. Der Versuch kann somit problemlos in einer Schulstunde durchgeführt werden. Die Chemikalien sollten in jedem Schullabor vorhanden sein. Aufgrund der verwendeten Chemikalien eignet sich der Versuch auch als Schülerversuch. Einschränkungen gelten jedoch bei der Verwendung der DNPH-Reagenz – das Reagenz darf an der Schule nicht verwendet werden.

Grundsätzlich lässt sich der Versuch an mehreren Stellen im Lehrplan anbringen, so z.B. bei der Behandlung der Stoffgruppen der Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone) sowie Alkohole jeweils in der 11. Jahrgangsstufe. In diesem Zusammenhang bietet sich neben der Besprechung der Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen auch die der (rückwärtigen) Oxidationsprozesse (prim. Alkohole zu Aldehyden / sek. Alkohole zu Ketonen / ggf. weiter zu Carbonsäuren) an.

Leider ist der Versuch nicht besonders „spektakulär“, denn den entstandenen Alkohol kann man weder direkt sehen noch riechen. Erst durch die verwendeten Testreagenzien kann, somit indirekt, das Vorhandensein des Alkohols und das Nicht-Vorhandensein von Carbonylverbindungen farblich sichtbar gemacht werden. Für eine sinnvolle Einbindung in den Unterricht muss somit auch eine entsprechende Erläuterung der Tests mit einfließen, was jedoch den Aufwand des Versuches, zumindest bei der Erläuterung der Testwirkung, beträchtlich erhöhen kann. Zudem ist die DNPH-Reagenz im Schulunterricht nicht erlaubt, sodass ggf. die Notwendigkeit besteht, entsprechende Alternativen (abhängig von den verwendeten Ketonen) zu finden (bei Aceton etwa die Legalsche Probe¹).

Literatur

McMurry J: Organic Chemistry, 4. Auflage 1996, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, CA, USA

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

Idee aus:

Harsch G, Heimann R: „Ketone“, Praxis der Naturwissenschaften, 7/47, 1998, S. 11-12

Weitere Quellen:

Harsch G, Heimann R: Didaktik der Organischen Chemie nach dem PIN-Konzept: Vom Ordnen der Phänomene zum vernetzten Denken, Springer-Verlag, 1998, S. 259 ff.

http://www.oci.uni-hannover.de/OCSkript_Allgemeine_Chemie_102007.pdf; Zugriff am 4.1.09

<http://www.chids.de/dachs/praktikumsprotokolle/PP0157Ketonnachweis.pdf>; Zugriff am 5.1.09

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/juli1997.htm>; Zugriff am 5.1.09

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

Soester Liste; <http://h105.ath.cx/fwe.de/gefahrstoffdaten.de/index.html>; Zugriff am 3.1.09

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/>; Zugriff am 3.1.09

¹ <http://www.chemieunterricht.de/dc2/auto/reagenzl.htm>; Zugriff am 5.1.09