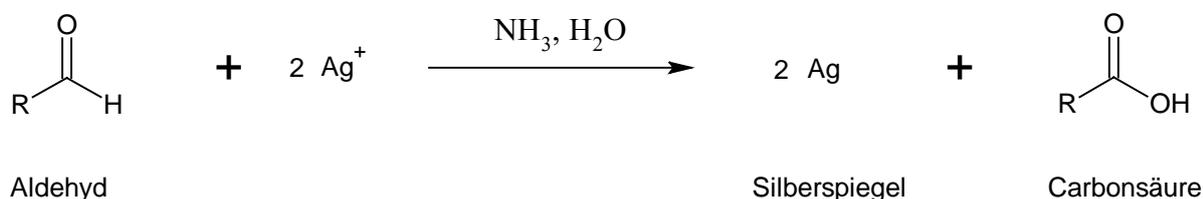


Gruppe 7 – eigener Versuch

Tollens-Nachweis von Aldehyden (Silberspiegel)

Reaktion:



Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 min
 Versuchsdurchführung: 15 min
 Nachbereitung: 15 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
Aceton	CH ₃ COCH ₃	10 mL	11-36-66-67	9-16-26	F, Xi	S 1
Silbernitrat-Lösung w = 0,01	AgNO ₃	100 mL	34-50/53	26-45-60-61	C, N	S 1 (*)
Ammoniak-Lösung w = 0,25	NH ₃ · aq	5 mL	34-50	26-36/37/39-45-61	C, N	S 1 (*)
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	2 g	-	-	-	S 1
Salpetersäure	HNO ₃	20 mL	8-35	23-26-36-45	O, C	S 1

(*) Eine Ersatzstoffprüfung ist wichtig!

Geräte und Materialien:

- 3 x Bechergläser (1x 600 mL, 1x 250 mL, 1x 50 mL)
- Rundkolben (50 mL)
- Messzylinder
- Magnetrührer mit Thermostat und Rührfisch

Versuchsaufbau:



Abb. 1.: Wasserbad mit fixiertem Rundkolben

Versuchsdurchführung:

Zu Beginn des Versuches wird ein Wasserbad vorbereitet und auf 70 – 80 °C temperiert und ein 50 mL Rundkolben mit 10 mL Aceton entfettet. Im Anschluss werden 100 mL einer 1%-igen Silbernitratlösung in ein 250 mL Becherglas gefüllt. Jetzt wird so lange 25 %-ige Ammoniak-Lösung zugegeben, bis sich der anfangs bildende Niederschlag wieder gelöst hat. In einem zweiten Becherglas werden 2 g Glucose in 20 mL Wasser gelöst. Die Glucose-Lösung wird nun zur ammoniakalkalischen Silbernitratlösung gegeben. Mit diesem Gemisch wird ein 50 mL Rundkolben befüllt und in dem Wasserbad fixiert. Nach etwa 5 Minuten holt man den Rundkolben aus dem Wasserbad.

Beobachtungen:

Im Kolben befand sich eine weiß-gelbliche Flüssigkeit. Schon nach wenigen Sekunden begann sich elementares Silber an der Kolbenwand abzuscheiden. Die Silberschicht wurde immer dichter und bildete sich überall dort, wo das Kolbenglas mit dem Reaktionsgemisch dauerhaft in Berührung kam. Schließlich bildete sich eine undurchsichtige, reflektierende „Spiegelschicht“. Das Becherglas, in dem der nicht verwendete Teil des Reaktionsgemisches verblieb wurde im Bereich der Rest-Lösung ebenfalls von einer Silberschicht überzogen. Hierbei verlief die Reaktion jedoch sichtbar langsamer.



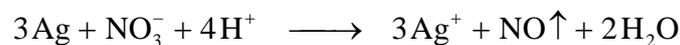
Abb. 2.: Rundkolben mit Silberschicht



Abb. 3.: Becherglas mit Silberschicht

Entsorgung:

Die Silberschichten aller betroffenen Glasgefäße wurden mit etwa 20 mL konzentrierter Salpetersäure gelöst.



Da alle Lösungen Silber enthielten, wurden sie salzsauer in den Sammelbehälter für Silberabfälle gegeben.

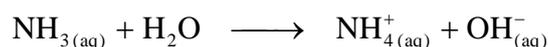
Fachliche Analyse:

Justus Liebig (*1803 - †1873) war einer der bedeutendsten und erfolgreichsten Chemiker des 19. Jahrhunderts. Er gilt als einer der Begründer der Organischen Chemie, der Agrarkulturchemie und der Ernährungsphysiologie. Zu seinen Entdeckungen werden das Chloroform, die Radikaltheorie, der Mineraldünger, das Fleischextrakt, das Backpulver und sogar die moderne Babynahrung gerechnet. Zudem befasste er sich in seinen Arbeiten mit der Entwicklung eines quecksilberfreien Spiegels. Zu Zeiten Liebigs wurden Spiegel ausschließlich mit Quecksilber hergestellt. Da insbesondere die Quecksilberdämpfe hochgiftig sind, hatten vor allem die Arbeiter in der Spiegelherstellung unter den physiologischen Auswirkungen dieses Schwermetalls zu leiden. Eine chronische Quecksilbervergiftung äußert sich anfangs durch ein feines Zittern der Hände, schwere Magen- und Darmkoliken, Nierenversagen und Gedächtnisschwäche. Schließlich treten schwerste Schädigungen des Zentralen Nervensystems ein, die bis zum Tod führen können. In den 1850er Jahren gelang es Liebig erstmalig einen quecksilberfreien Silberspiegel herzustellen. Schon Ende der 1850er Jahre wurde das Verfahren in der industriellen Produktion angewendet. Die neuartigen Silberspiegel fanden jedoch kaum Abnehmer, da das Spiegelbild im Vergleich zu Quecksilberspiegeln die Haut in einem gesunden Braunton erscheinen lässt. Zu dieser Zeit galt eine weiße, ungebräunte Haut als Zeichen für

Wohlstand. Im Vergleich zum Spiegelbild eines Silberspiegels erscheint die Haut in einem Quecksilberspiegel deutlich heller. Erst als 1886 die Verwendung von Quecksilber in der Spiegelproduktion verboten wurde, setzte sich Liebig's Verfahren durch. Die schädlichen Auswirkungen des Quecksilbers konnten nicht länger ignoriert werden.

Die von Liebig gefundene Reaktion basiert auf der Bildung des Diamin-Silber-Komplexes und der anschließenden Reduktion des Silber(I) zu elementarem Silber. Dieses scheidet sich schließlich bevorzugt an der gläsernen Gefäßwand ab. Als Reduktionsmittel verwendete Liebig Glucose. Der Schlüssel zu dieser Reaktion ist die leichte Oxidierbarkeit der Aldehyd-Gruppe der Glucose zur Carbonsäure. Bernhard Tollens (*1841 - †1918) entdeckte, dass die von Liebig gefundene Reaktion selektiv mit Aldehyden stattfindet. Er führte die Reaktion als Aldehyd-Nachweis ein. Seitdem ist die Reaktion in der analytischen Chemie als Tollens-Nachweis bekannt.

Um den Diamin-Silber-Komplex zu erzeugen gibt man zu einer Silbernitrat-Lösung eine konzentrierte Ammoniak-Lösung hinzu. Ammoniak reagiert in wässriger Lösung basisch.



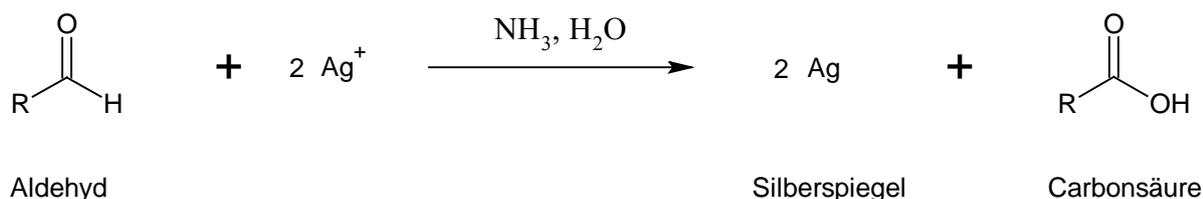
Durch die Anwesenheit der Hydroxid-Ionen stellt sich zunächst ein Silber(I)-hydroxid, Silber(I)-oxid Gleichgewicht ein. Das Gleichgewicht liegt auf der Produktseite, da das Silber(I)-Oxid in Wasser schwerlöslich ist und als dunkelbrauner Niederschlag ausfällt.



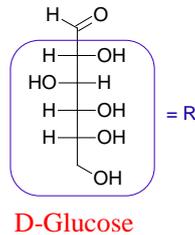
Durch die Zugabe weiteren Ammoniaks kann das Silber(I)-oxid unter der Bildung des Diamin-Silber-Komplexes wieder in Lösung gehen.



Die entstehende ammoniakalkalische Silbernitrat-Lösung mit dem gebildeten Diamin-Silber-Komplex wird als Tollens-Reagenz bezeichnet. Gibt man nun eine Lösung mit einem Aldehyd hinzu, so reicht das Oxidationspotential des Silbers ($\epsilon_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = +0,7991\text{V}$) aus, um den Aldehyd zur Carbonsäure zu oxidieren. Das Silber wird dabei zu elementarem Silber reduziert, welches sich an der gläsernen Gefäßwand abscheidet. Die Gesamtreaktion kann allgemein wie folgt formuliert werden.

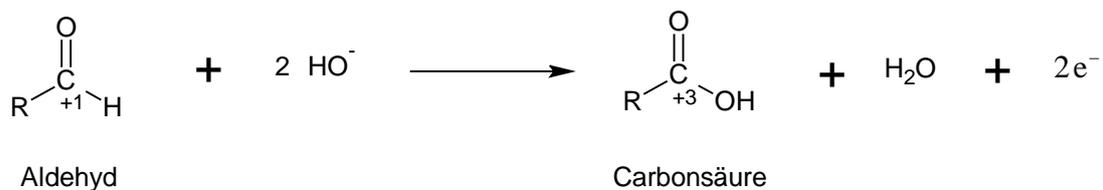


Im durchgeführten Versuch wurde als Aldehyd D-Glucose verwendet. Zwecks Vereinfachung wird jedoch der Molekülteil, welcher nicht an der Reaktion beteiligt ist mit der Bezeichnung Rest R zusammengefasst.

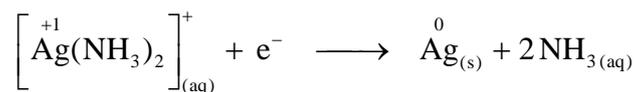


Wie alle Redoxreaktionen lässt sich die oben genannte Gesamtgleichung in eine Oxidations- und eine Reduktionsreaktion gliedern.

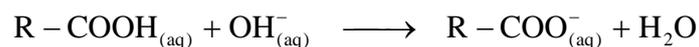
In der *Oxidations-Reaktion* wird die Aldehyd-Gruppe (in diesem Fall der Glucose) zur Carbonsäure oxidiert. Dabei erhöht sich die Oxidationszahl des Carbonyl-Kohlenstoff-Atoms von +1 auf +3. Dadurch werden formal zwei Elektronen freigesetzt.



In der *Reduktionsreaktion* wird das Silber(I) zu elementarem Silber reduziert. Die Oxidationszahl des Silbers erniedrigt sich dadurch von +1 auf 0. Ein Silber(I)-Ion nimmt also formal ein Elektron auf.



Da die Reaktion im alkalischen stattfindet, werden die Protonen der gebildeten Carbonsäure sofort von den Hydroxid-Ionen abgefangen. Die Carbonsäure liegt somit in Form des Carboxylats vor.



Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

Der Versuch kann wie folgt in die Themengebiete des hessischen Lehrplans (G8) eingebettet werden.

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
11G.1	<u>Carbonylverbindungen:</u> Strukturmerkmal der Aldehyd-Gruppe; Eigenschaften und Verwendung von Methanal und Ethanal; Nachweis der reduzierenden Wirkung der Aldehyd-Gruppe; Ketone.
11G.2	<u>Identifizierung von Kohlenstoffverbindungen:</u> Qualitative und quantitative Nachweisverfahren für funktionelle Gruppen; Chemische Analyseverfahren zur Ermittlung der Summenformel und der Konstitutionsformel.

2. Aufwand

Alle verwendeten Geräte zählen zur Standardausrüstung einer Chemie Sammlung. Sollte dennoch kein Magnetrührer mit Thermostat zur Verfügung stehen, so kann die Temperatur des Wasserbades mit einem einfachen Thermometer kontrolliert werden. Die benötigten Chemikalien werden in relativ kleiner Menge verbraucht, so dass die Kosten des Versuchs überschaubar bleiben. Das Silbernitrat ist in diesem Versuch die teuerste Substanz. Für die Durchführung eines Tollens-Nachweises ist eine 1 %ige Lösung absolut ausreichend. Beim Einsatz dieser Chemikalie können unnötige Mehrkosten durch eine zu hoch konzentrierte Lösung vermieden werden. Der Versuch ist innerhalb einer Schulstunde durchführbar. Vergleichsweise viel Zeit wird für die Nachbereitung des Versuchs benötigt, da die benutzten Glasgefäße mit einer starken Säure gereinigt werden, die anschließend zu neutralisieren ist.

3. Durchführung

Der Versuch funktioniert sehr zuverlässig. Die Bildung eines Silberspiegels tritt schon nach sehr kurzer Zeit ein. Die Schüler sollten nah am Versuchsgeschehen sein, um die Abscheidung des elementaren Silbers direkt sehen zu können. Zudem bietet es sich an nach der Silberbeschichtung das Glasgefäß zu spülen und als Demonstrationsobjekt durch die Klasse zu reichen. Alle verwendeten Chemikalien sind nach HessGiss für Schülerversuche ab der Sekundarstufe I zugelassen. Für das Silbernitrat und das konzentrierte Ammoniak ist eine Ersatzstoffprüfung vorzunehmen. Insgesamt eignet sich der Versuch gut für den Einsatz in der Schule.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: <http://www.chemie.uni-ulm.de/experiment/edm1299.html>, Zugriff: 09.06.09.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, **Organische Chemie, Dritte Auflage**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank**, 2009, Zugriff: 11.06.09.
- <http://www.uni-erlangen.de/alumni/galerie/liebig.shtml>, Zugriff: 09.07.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.