

Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse

Leitung: Dr. P. Reiß

WS 2008/09

Assistent: Tobias Gerhardt

Schulversuch (Gruppe 9/Nachweis): Lugolsche Probe und Schiffssches Reagenz

Die Lugolsche Probe als Standardnachweis für Stärke wird durchgeführt. Zudem wird getestet, ob sich Glucose mit dem Schiffsschen Reagenz anfärben bzw. nachweisen lässt.

Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 2 Minuten

Chemikalien und eingesetzte Substanzen

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze*	S-Sätze*	Gefahrenkennzeichnung*	Schuleinsatz*
Schiffssches Reagenz (Fuchsin-schweflige Säure)	~ (s. Fachliche Analyse)	nach Bedarf	34	26-36/37/39-45	C	SI
Lugolsche Lösung (Iod-Kaliumiodid in H ₂ O)	-	nach Bedarf	-	-	-	SI
Glucose-Lösung	C ₆ H ₁₂ O ₆ * H ₂ O	nach Bedarf	-	-	-	SI
Stärke-Lösung	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n * H ₂ O	nach Bedarf	-	-	-	SI
Formaldehyd	CH ₂ O * H ₂ O	nach Bedarf	23/24/25-34-40-43	26-36/37/39-45-51	T	SI, besondere Hinweise beachten
Wasser (entionisiert)	H ₂ O	nach Bedarf	-	-	-	- (unbedenklich)

* = nach HessGiss 2006/07

Geräte und Materialien

Reagenzgläser 5x

Reagenzglasständer

Messpipette

Versuchsaufbau

~

Durchführung

Schiffsches Reagenz

In ein Reagenzglas wurde etwa 1,5 cm hoch Glucose-Lösung (2 Massen-% in Wasser) gegeben. In ein weiteres Reagenzglas wurde 1,5 cm hoch Formaldehyd gegeben. Den Ansätzen wurden im Folgenden jeweils etwa 2,5 mL Schiffsches Reagenz zugegeben; anschließend wurde das Gemisch durch vorsichtiges Schwenken der Gläser homogenisiert (s. Abb. 3) .

Lugolsche Probe

In zwei Reagenzgläser wurde etwa 2 cm hoch Glucose-Lösung bzw. Stärke-Lösung (jeweils 2 Massen-%) gegeben (s. Abb. 1). Den Ansätzen wurden im Folgenden 3 Tropfen Lugolsche Lösung zugegeben; anschließend wurde das Gemisch durch vorsichtiges Schwenken der Gläser homogenisiert (s. Abb. 4).

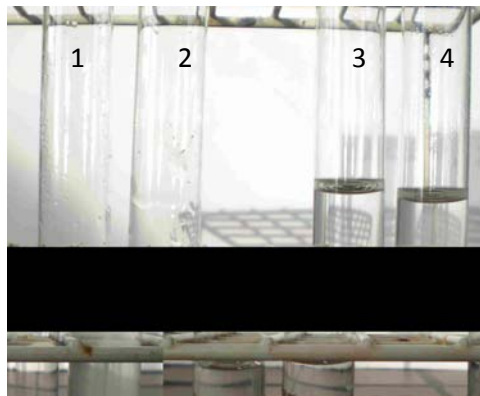


Abb. 1: Ansätze vor Zugabe der Nachweisreagenz. Glucose- (1) und Formaldehyd (2) für die Schiffsche Probe, Glucose- (3) und Stärke-Lösung (4) für die Lugolsche Probe

Beobachtung

Schiffsches Reagenz

Der Ansatz mit der Glucose-Lösung verfärbte sich nicht, hingegen trat eine rot-violette Verfärbung des (Kontroll-)Ansatzes mit dem Formaldehyd auf (s. Abb. 3). Diese Färbung tritt als positiver Nachweis für das Vorhandensein von Aldehyden auf, offensichtlich kann Glucose nicht angefärbt werden – obwohl Glucose auch in der offenkettigen Aldehydform vorliegen kann.

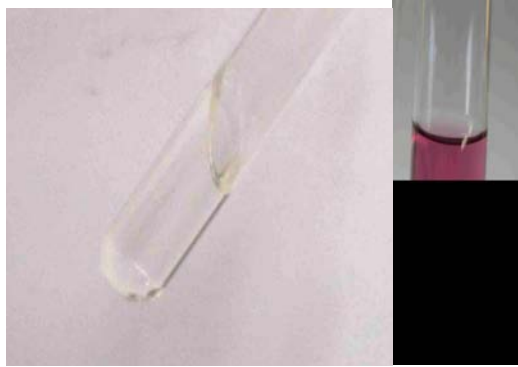


Abb. 3: Farbveränderung nach Zugabe des Schiffschens Reagenz (Glucose-Lösung, links; Formaldehyd, rechts)

Lugolsche Probe

Der Ansatz mit der Glucose-Lösung verfärbte sich nicht. Die leicht gelbliche Farbe entsprach der Färbung der zugesetzten Lugolschen Lösung. Hingegen bildete sich bei dem Ansatz mit der Stärke-Lösung eine bläuliche (und leicht bräunliche) Färbung aus. Dies entspricht einem positiven Stärke-Nachweis (s. Abb. 4)¹.

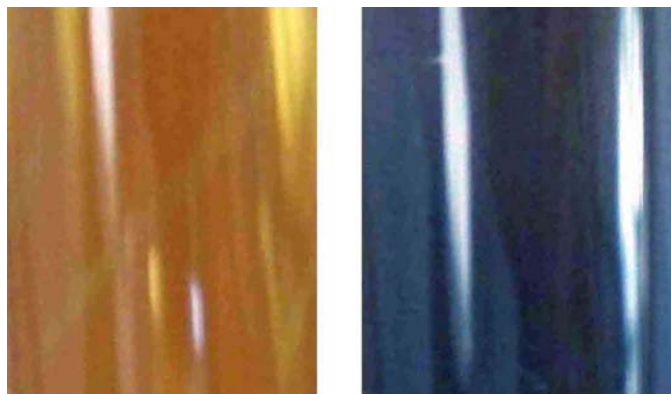


Abb. 4: Farbveränderung nach Zugabe der Lugolschen Lösung (Glucose-Lösung, links; Stärke-Lösung, rechts). *Anmerkung:* Vergrößerte Darstellung, um die farbliche Veränderung besser darzustellen.

Entsorgung

Die flüssigen Ansätze konnten nach vorhergehender Neutralisation im Lösungsmittelabfall entsorgt werden.

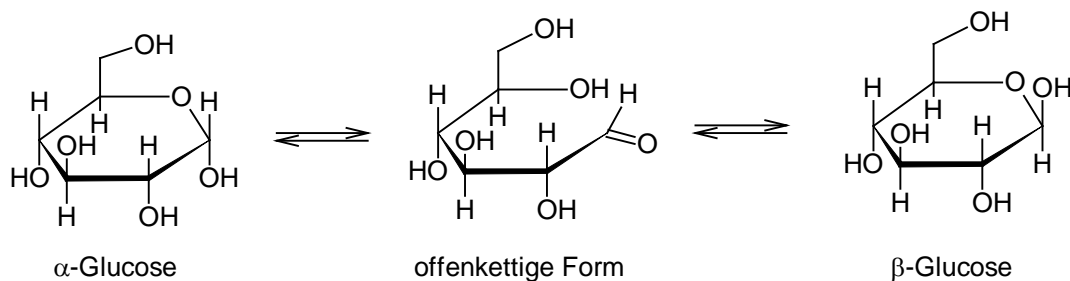
¹ Ein beobachtbarer leichter grünlicher „Stich“ ist vermutlich auf die Mischung einer restlichen Gelb- und der neuen Blaufärbung zurückzuführen.

Fachliche Analyse

Schiffsches Reagenz

Das Schiffsche Reagenz ist ein spezifischer Nachweis für Aldehyde. Da die Glucose jedoch in der offenkettigen Form eine Aldehydgruppe besitzt, kann ggf. ein Nachweis auch für Glucose bzw. Kohlenhydrate mit (freien) Aldehydgruppen erwartet werden. Der Versuch zeigte, dass Glucose nicht mit dem Schiffschen Reagenz nachgewiesen werden konnte. Es trat keine rot-violette Verfärbung des Ansatzes auf. Hingegen verfärbte sich der Kontrollansatz mit Formaldehyd charakteristisch.

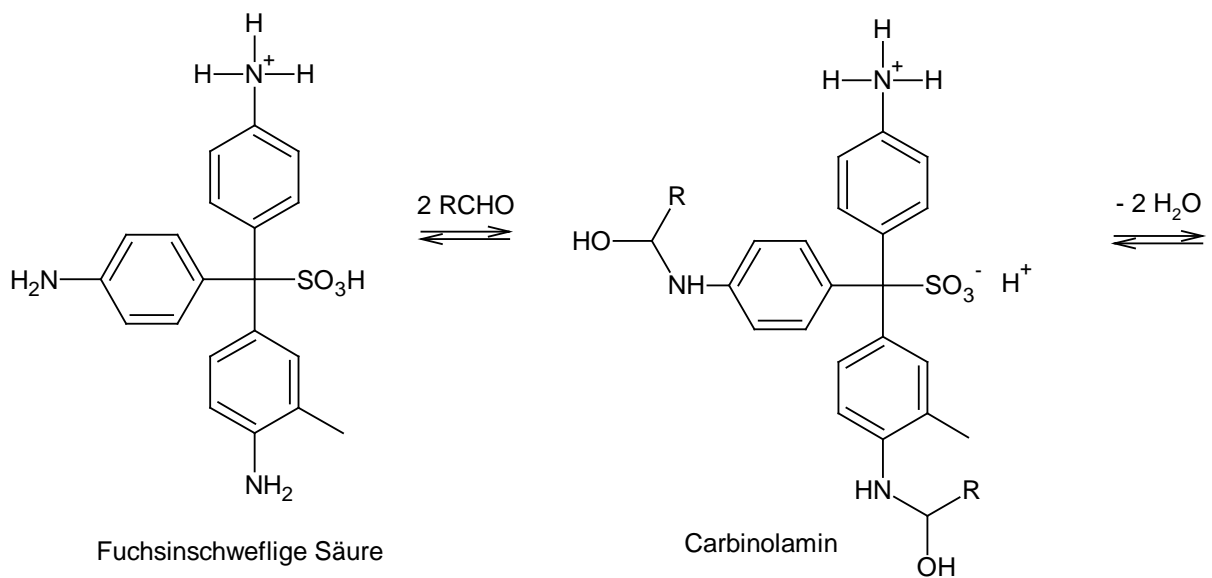
Der Grund dafür, dass keine Reaktion erfolgte, liegt darin, dass sich Glucose in wässriger Lösung im Gleichgewicht zwischen Pyranose- (99,75%), Furanose- (in Spuren) und Aldehydform (0,25%) befindet. Ausschließlich die Aldehydform vermag jedoch eine Reaktion mit Schiffschem Reagenz einzugehen. Die beiden anderen Zustände stellen geschlossene Ringe dar, wobei keine freie Aldehydgruppe vorliegt. Bei einem Ringschluss kann zudem die α - (α -D-Glucopyranose) oder β - (β -D-Glucopyranose) Form entstehen, welche ebenfalls im Gleichgewicht vorliegen kann. Das Gleichgewicht liegt jedoch auf der Seite β -Glucose (β -D-Glucopyranose). Der Übergang verläuft ebenfalls über die offenkettige Aldehydform.



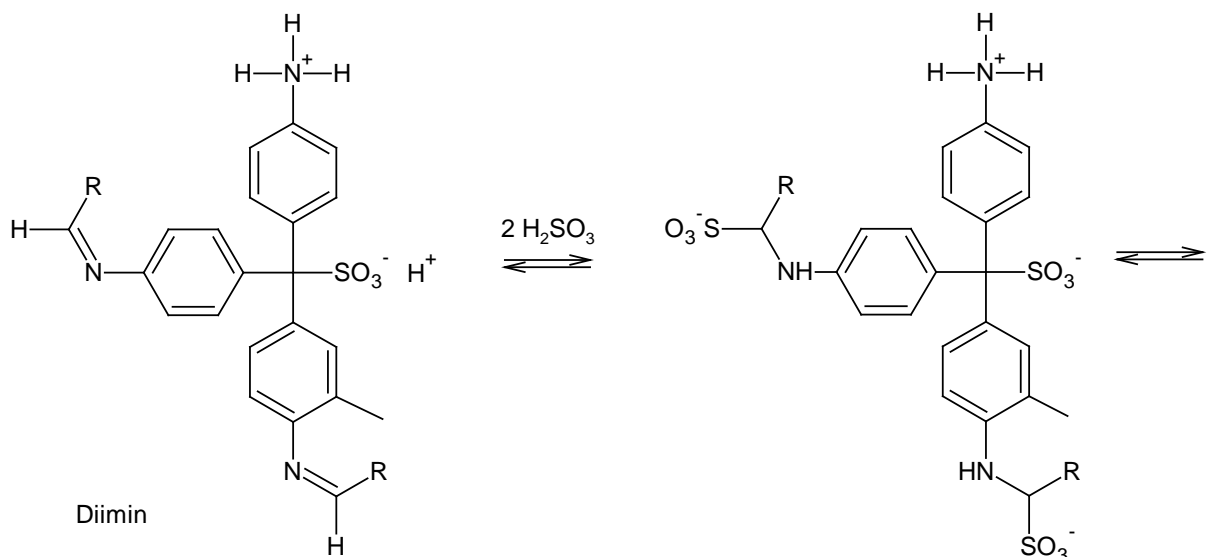
Der negative Nachweis verdeutlicht, dass die geringfügig vorhandene Aldehydform (im Gleichgewicht) aufgrund der Toleranzgrenze eines solchen Versuchs nicht für einen derartigen Nachweis ausreicht. Die Färbung wäre (ist) vermutlich so schwach, dass sie nicht optisch wahrgenommen werden kann.

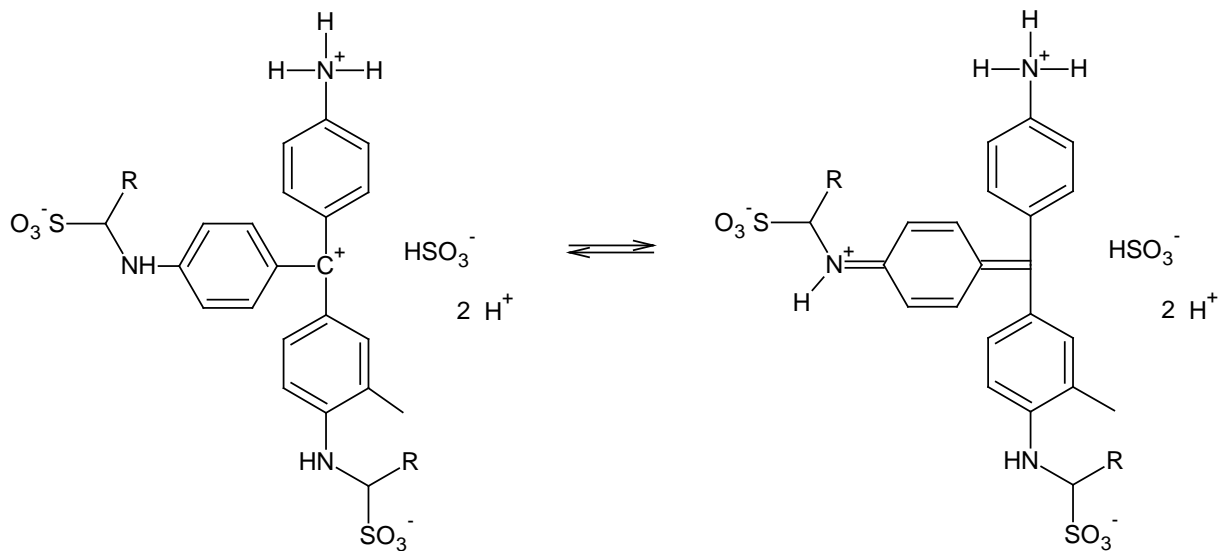
Die Nachweisreaktion mit dem Schiffschen Reagenz beruht auf dem Farbstoff Fuchsin, der sich in Ethanol mit rötlicher Farbe löst. Durch den Zusatz von Schwefliger Säure bildet sich eine farblose Lösung (Fuchschweiflige Säure) die den Namen Schiffsches Reagenz (nach H. Schiff, 1834-1915) trägt. Bei der Reaktion mit Aldehyden regeneriert das chromophore System und bildet die beobachtbare rötlich-violette Färbung.

Aldehyde reagieren in einem ersten Schritt mit Fuchsin-schwefliger Säure.



In der Folge entsteht über das Carbinolamin ein Diimin, welches schließlich mit Schwefliger Säure zu einem mesomeriestabilisierten Kation wird. Dieses kann als rot-violette Färbung wahrgenommen werden.





Mesomeriestabilisiertes Kation (Rot-violett)

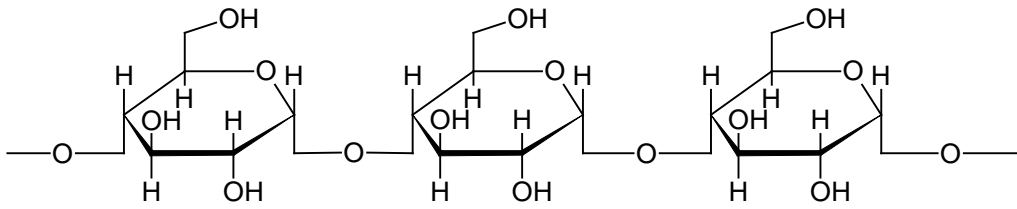
Lugolsche Probe

Bei der Lugolschen Probe handelt es sich um einen spezifischen Nachweis für Stärke. Die Stärke zählt, wie auch das Glycogen und die Cellulose, zu den Homoglycanen (Homopolysacchariden). Diese zeichnen sich durch die Polykondensation lediglich eines Monosaccharides aus. Die erwähnten Homoglycane sind allesamt aus D-Glucoseeinheiten aufgebaut.

Stärke besteht aus α -glucosidisch verknüpften D-Glucopyranosyleinheiten. Das Polysaccharid wird in den grünen Teilen der Pflanze durch die bei der Photosynthese entstandene Glucose als Kohlenhydratspeicher aufgebaut. Bei Notwendigkeit wird die Stärke von der Pflanze enzymatisch gespalten. Der Speicherort für die Stärke ist die Wurzel (bei Kartoffeln), in Getreidesamen (etwa Weizen) oder z.B. in Früchten (Bohnen). Somit gehören zu den stärkehaltigen Nahrungsmitteln neben Kartoffeln und Reis v.a. Brot, Mehl- und Teigspeisen. Der tägliche Bedarf des Menschen von 500 g an Kohlenhydraten wird vorrangig durch den Verzehr von stärkehaltigen Lebensmitteln aufgenommen.

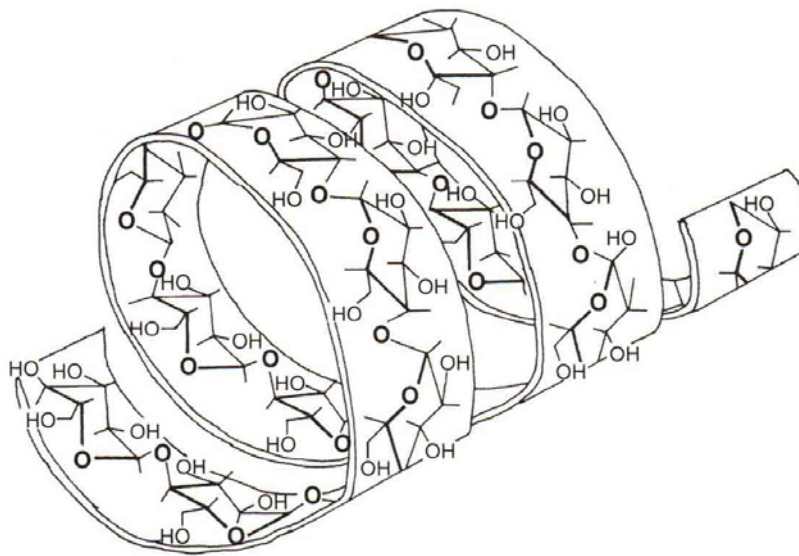
Der chemische Aufbau der Stärke basiert auf dem Amylopektin (70-80%) sowie der Amylose (20-30%).

Die Amylose baut sich auf 300-1200 D-Glucopyranosyleinheiten auf, die durch α -1,4-glucosidische Bindungen verknüpft sind.



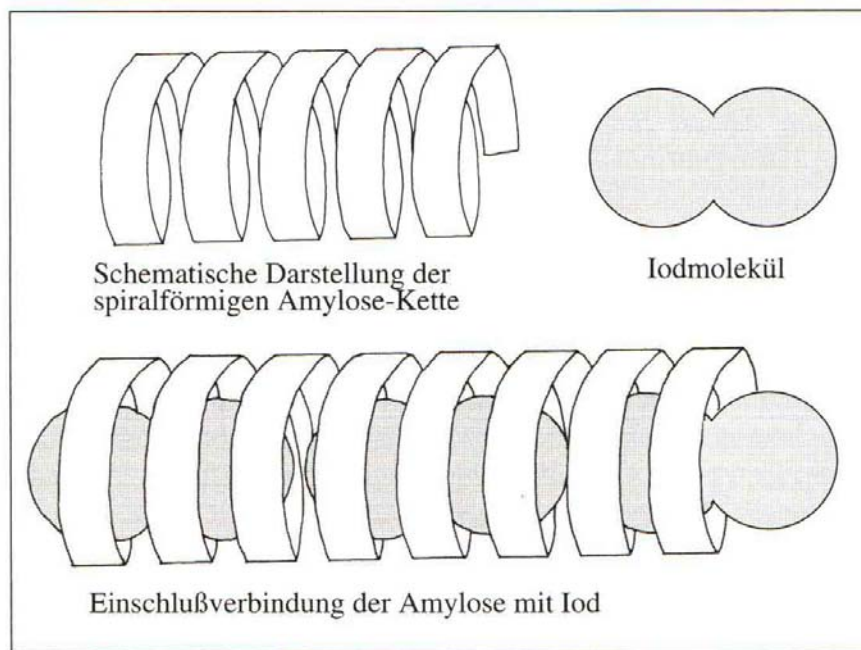
Amylose (Ausschnitt)

Diese unverzweigte Struktur weist eine linksgängige, spiralförmige (helicale) Struktur (Helix) auf:



Das Amylopektin hat einen nur bedingt vergleichbaren Aufbau, hier bilden sich nach etwa 25 Bausteinen seitliche α -1,6-glycosidische Bindungen mit Seitenketten aus, wodurch eine starke Verzweigung des Moleküls erreicht wird.

Die Lugolsche Probe stellt einen äußerst empfindlichen Stärkenachweis dar. Die Lugolsche Lösung ist eine Iod/Kaliumiodid/Wasser-Lösung. Die helikale Struktur der Amyloseketten ermöglicht eine Einschlussverbindung von Iodmolekülen bzw. Polyiodidanionen, die sich zu einer komplexartigen Struktur im kanalartigen Innenraum zusammenlagern. Dadurch färbt sich der gesamte Ansatz bläulich bzw. violett.



Die sich bereits in der Lugolschen Lösung bildenden Polyiodidketten entstehen bei Anwesenheit von Iodid durch die Zusammenlagerung vieler Iodmoleküle und nehmen letztlich ein Iodidion auf (das Iod wird nun wasserlöslich). Die negative Ladung des Iodids ist dabei über die gesamte Kette delokalisiert. Die leichte Erregbarkeit delokalisierten Elektronensysteme durch Licht ist nun ursächlich für die beobachtbare Farbveränderung.

Hierbei werden bestimmte spektrale Anteile des (sichtbaren) Lichtes aufgenommen, andere wiederum abgegeben. Dies nehmen wir letztlich als Farbe wahr. Durch die Veränderung dieser Verhältnisse beim Einbau der schließlich langkettigen Polyiodide in die helikale Struktur der Amylose und nachfolgender Interaktion mit den Hydroxylgruppen der Moleküle des Polysaccharides verändert sich schließlich die gesamte elektronische Struktur des Komplexes und erzeugt somit eine von uns als Blaufärbung wahrnehmbare Variation.

In diesem Versuch konnte der Stärkenachweis durch eine bläuliche Verfärbung mit einem positiven Ergebnis durchgeführt werden. Erwartungsgemäß verlief der Nachweis mit der Glucose-Lösung negativ, die Lösung behielt die leicht gelbliche Färbung der Lugolschen Lösung.

Methodisch-didaktische Analyse

Bei den durchgeführten Versuchen handelt es sich um Standard-Nachweisreaktionen. Die Lugolsche Probe als Nachweis für Stärke kann im Rahmen der lehrplanmäßigen Behandlung der Thematik der Kohlenhydrate durchgeführt werden. Dies bietet sich in der Jahrgangsstufe 11

(Grund- und Leistungskurs) speziell bei der Behandlung der Polysaccharide an. Obwohl die Verwendung des Schiffschens Reagenz eine Nachweisreaktion für Aldehyde darstellt, kann dieser Nachweis, wie in diesem Versuch präsentiert, auch innerhalb der Chemie der Kohlenhydrate durchgeführt werden.

Durch den erprobten Nachweis der Glucose mit dem Schiffschens Reagenz kann nachgewiesen werden, dass die offenkettige Form des Einfachzuckers in nur sehr geringen Anteilen vorhanden ist (negative Nachweisreaktion). Der positive Nachweis des Aldehyds konnte als optisch ansprechende Kontrolle präsentiert werden.

Beide Versuche setzen jedoch ein gewisses Verständnis der chemischen Hintergründe voraus. Während dies bei der Lugolschen Probe parallel zur Durchführung des Versuches sinnvoll erscheinen kann, setzt die Verwendung des Schiffschens Reagenz als negativem Nachweis ein grundlegendes Verständnis über die Zustandsformen der Zucker bzw. der Einfachzucker im wässrigen Milieu voraus. Dies sollte zuvor entsprechend behandelt werden.

Bei Versuchen mit thematisch anderen Schwerpunkten können diese Standardnachweise jedoch ggf. auch ohne vermitteltes Hintergrundwissen sinnvoll erscheinen.

Die Vorbereitung und die Durchführung der beiden Versuche beanspruchen je etwa 5 Minuten, die Nachbereitung etwa 2 Minuten. Aufgrund der Einfachheit der Versuche lassen sie sich auch ‚nebenbei‘, d.h. parallel zu anderen Versuchen oder während einer theoretischen Phase, schnell durchführen. Aufgrund der verwendeten Chemikalien ist prinzipiell die Durchführung als Schülerversuch empfehlenswert. Jedoch sollte in diesem Fall auf das sehr giftige Formaldehyd verzichtet und stattdessen ein weniger gefährliches Aldehyd als Kontrolle verwendet werden. Die verwendeten Chemikalien sollten alle im schulischen Labor vorrätig sein. Alternativ zur verwendeten (reinen) Stärke können auch stärkehaltige Pflanzenteile (Kartoffeln, Bohnen) untersucht werden, wobei zuvor die Stärke nach einschlägigen Anleitungen daraus zu isolieren wäre.

Die Schiffsche Probe sollte (nach meiner Erfahrung) stets mit Kontrollen durchgeführt werden, da, vermutlich durch gewisse Verunreinigungen verursacht, die Lösung dazu neigen kann, bei verschiedensten zugesetzten Substanzen eine rötliche Färbung hervorzurufen.

Literatur

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

Wollrab A: Organische Chemie; 2. Auflage 2002, Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York

Idee aus:

<http://www.swisseduc.ch/chemie/labor/kohlenhydrate/docs/kohlenhydrate.pdf>; Zugriff am 17.12.08

<http://www.seilnacht.com/Lexikon/orgschif.html>; Zugriff am 18.12.08

Weitere Quellen:

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

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/>; Zugriff am 24.03.09

http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/p3_ald_add.htm; Zugriff am 24.03.09

<http://netexperimente.de/chemie/99.html>; Zugriff am 22.03.09

http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/p3_ald_add.htm; Zugriff am 25.03.09

<http://de.wikipedia.org/wiki/Glucose>; Zugriff am 25.03.09