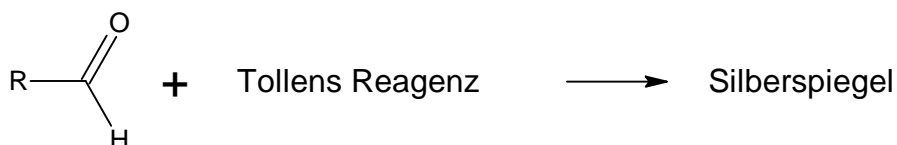
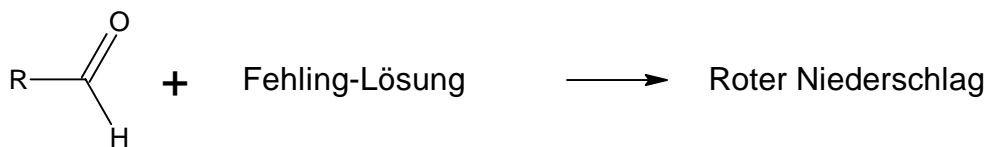


Versuch Nr. 011

Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen



Chemikalien

Name	Formel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahr ensym- bole	Bemerkung
Propanal	CH ₃ -CH ₂ - CHO	2 mL	11-36/ 37/38	9-16-29	F, Xi	
Aceton	CH ₃ -CO-CH ₃	2 mL	11-36- 66-67	9-16-26	F, Xi	
Glucose	--	2 g	--	--	-	
Fehling I-Lsg.	CuSO ₄	15 mL	22- 36/38- 50/53	22-60- 61	N, Xn	7 g CuSO ₄ in 100 mL H ₂ O
Fehling II-Lsg.	KNa(C ₄ H ₃ O ₆) In NaOH-Lsg.	15 mL	35	26- 37/39- 45	C	3,5 g Kalium- natriumtartrat (Seignette- Salz) mit 1 g Natrium- hydroxid in 100 mL H ₂ O R- und S- Sätze: NaOH
Silbernitrat- Lsg.	AgNO ₃	15 mL	34- 50/53		C, N	0,02 % Lsg. in Wasser
Ammoniak- Lsg.	NH _{3(aq)}	Einge mL	34-50	26- 36/37/39 -45-61	C, N	

Materialien

5 Bechergläser 100 mL,
1 Messpipette 10 mL,
6 Reagenzgläser, davon 3 unbenutzt!
1 Reagenzglasständer,
1 Waage

Versuchsdurchführung

Alle Nachweise werden mit Aceton (Keton), Propionaldehyd (Aldehyd) und Glucose (Aldehydgruppe in der offenkettigen Form) durchgeführt:

1.) FEHLING-Probe:

Man stellt sich die Reagenzlösungen FEHLING I und FEHLING II her, indem man bei FEHLING I 7 g Kupfersulfat in 100 mL entionisiertem Wasser löst und bei Fehling II 3,5 g Kaliumnatriumtartrat und 1 g Natriumhydroxid in 10 mL Wasser löst.

Zum Nachweis der Aldehyd-Gruppe wird ein Gemisch aus je 5 mL FEHLING I und 5 mL FEHLING II vermischt und 1mL des zu prüfende Reagenzes hinzugefügt.

2.) TOLLENS-(Silberspiegel)-Probe:

In einem neuen und unbenutzten Reagenzglas werden etwa 5 mL Silbernitrat-Lösung mit 0,5 mL Natronlauge vermischt und dann so lange mit Ammoniak-Lösung versetzt, bis sich der Niederschlag gerade wieder auflöst. Zu dieser Lösung gibt man 1 mL der zu prüfenden Substanz und erhitzt im Wasserbad.

Beobachtung

1.) FEHLING-Probe:

Die FEHLING-Probe fällt bei Propionaldehyd und Glucose positiv aus, während bei Aceton keine Reaktion feststellbar ist.

Die positive Nachweisreaktion ist daran zu erkennen, dass sich die blaue FEHLING-Lösung bei Zugabe der zu überprüfenden Substanz und anschließendem Erhitzen orange-braunlich verfärbt.

2.) TOLLENS-Probe:

Sowohl bei Zugabe von Propionaldehyd, als auch bei Zugabe von Glucose zu dem TOLLENS-Reagenz bildet sich nach Erhitzen in der Bunsenbrennerflamme ein Silberspiegel am Rand des Reagenzglases aus (positive Reaktion). Im Fall von Aceton verläuft dieser Nachweis negativ.

Tabelle: Vergleich der Ergebnisse der Nachweisreaktionen: „+“= positiv

Substanz:	FEHLING	TOLLENS
Propionaldehyd	+	+
Glucose	+	+
Aceton	-	-

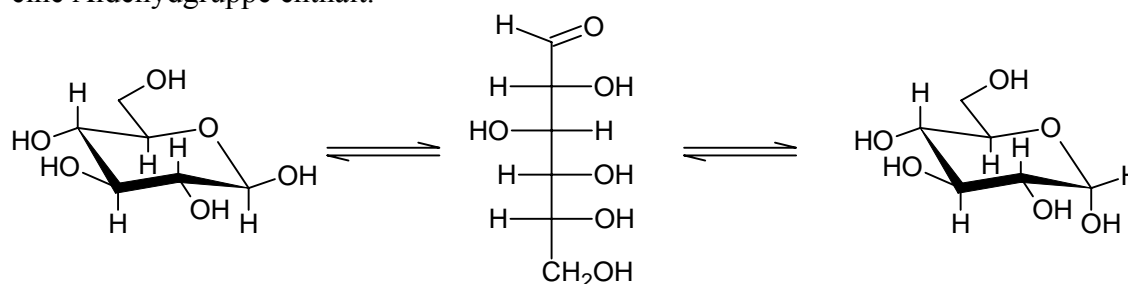
Entsorgung

Alle mit Silber verunreinigten Abfälle werden salzsauer in den Kanister für Silberabfälle gegeben. Die Kupfer-Ionen enthaltenden Abfälle werden in den anorganischen Abfall gegeben.

Fachliche Analyse

Beide Versuche beruhen auf dem Nachweis der unterschiedlichen Oxidierbarkeit von Aldehyden und Ketonen. Während Aldehyde leicht in die entsprechenden Carbonsäuren überführt werden können, ist bei Ketonen eine Oxidation ohne Spaltung von C-C-Bindungen nicht möglich.

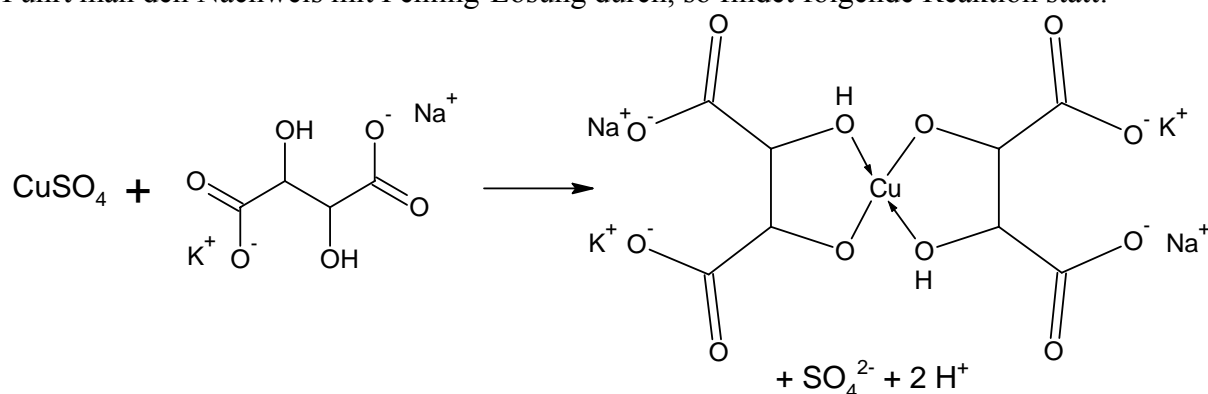
Glucose liegt in Lösung im Gleichgewicht zwischen der β -Pyranose (63,6 %), der offenkettigen (0,003 %) und der α -Pyranose-Form (36,4%) vor, wobei die offenkettige Form eine Aldehydgruppe enthält.



Trotz des geringen Anteils der offenkettigen Form kommt es zu einem positiven Testergebnis, da durch das Gleichgewicht immer neue offenkettige Moleküle entstehen.

Fehling-Probe (Schulversion)

Führt man den Nachweis mit Fehling-Lösung durch, so findet folgende Reaktion statt:

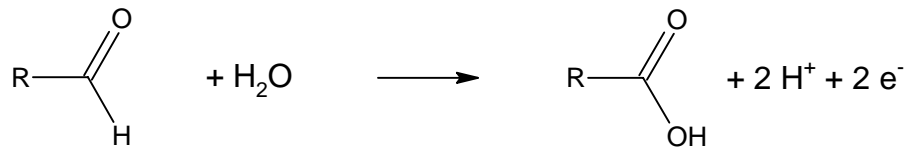


Beim Mischen von Fehling I-Lösung (Kalium-Natrium-tartrat in verd. NaOH-Lsg.) und Fehling II-Lösung (Kupfersulfat) kommt es zur Bildung des quadratisch-planaren

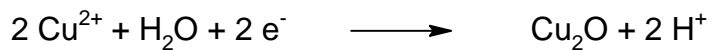
Ditartratokupfer-Komplex $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2]^{4-}$. Aufgrund des Komplexes kommt es nicht zu einer Fällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das im basischen normalerweise entsteht.

Nach Zugabe eines Aldehyds passiert folgendes:

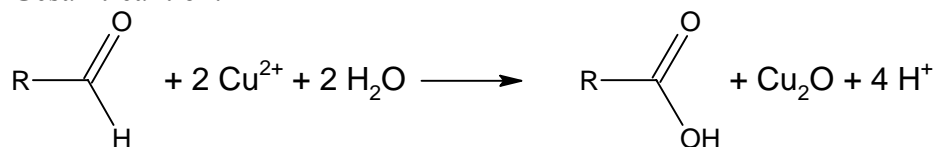
Oxidation:



Reduktion:



Gesamtreaktion:



Cu_2O ist schwerlöslich und fällt als roter Niederschlag aus.

Aufgrund der Gesamtgleichung lässt sich auch der Grund für die eingesetzte verdünnte Natronlauge erkennen: Durch die Anwesenheit von Hydroxyl-Ionen werden die entstehenden Protonen aus dem Gleichgewicht entfernt und die Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben.

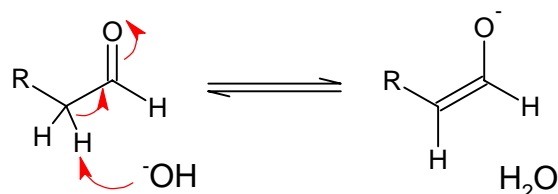
Namensgeber der Reaktion war Prof. Herrmann C. von Fehling, 1812-1885, der an der Universität Stuttgart lehrte.

Fehling-Probe (Weitergehende Hinweise)

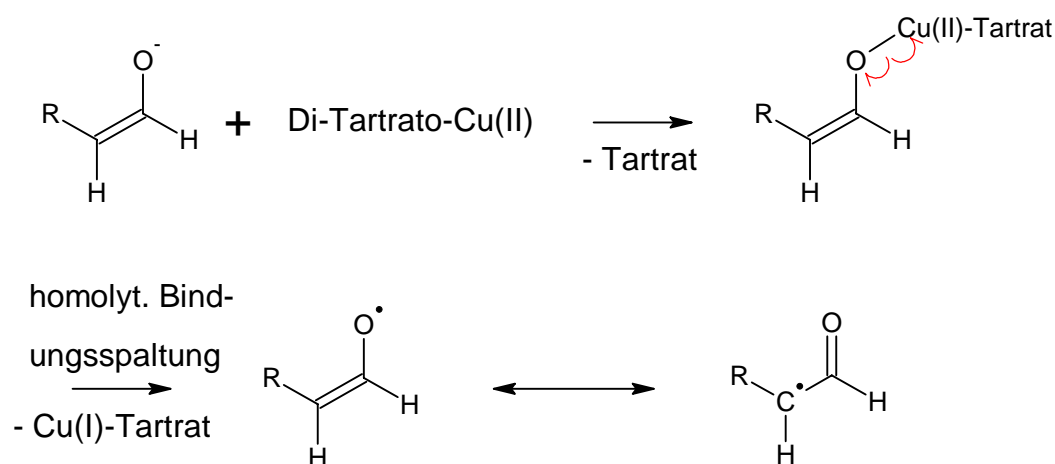
Eine genaue Analyse des Reaktionsmechanismus war bisher aufgrund der fehlenden synthetischen Bedeutung der Reaktion nur selten Mittelpunkt von wissenschaftlichen Untersuchungen.

Waters [Lit. 2] veröffentlichte 1963 den folgenden Mechanismus.

Da die Konzentration des Kupferkomplexes die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst, sieht er den folgenden Schritt (Enolisierung bzw. Enolatisierung) als geschwindigkeitsbestimmend an.



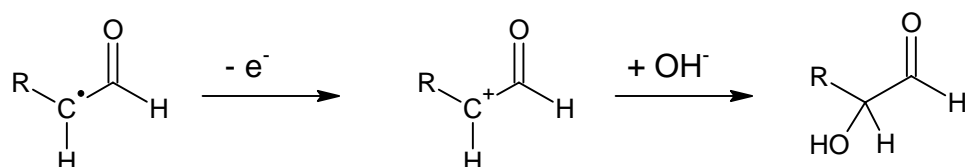
Anschließend ist eine Ein-Elektronen-Übertragung notwendig; hierbei ist es denkbar, dass das Enolat das Tartrat aus der Koordinationssphäre des Kupfers verdrängt (*inner sphere* – Mechanismus), um anschließend die Bindung homolytisch zu spalten:



Die homolytische Bindungsspaltung stellt die erste Redoxreaktion dar. Thermodynamisch sinnvoll ist sie, weil zum einen das Radikal in der organischen Komponente durch Resonanz verhältnismäßig gut stabilisiert ist, zum anderen erreicht das Kupfer(I)-Ion eine d^{10} -Konfiguration, also eine energetisch bevorzugte voll gefüllte d-Schale.

Diese voll gefüllte d-Schale verringert das Bedürfnis des Kupfer(I)-Ions, ein (nicht mehr vorhandenes) Elektronendefizit durch Liganden auszugleichen, zudem ist es, da es größer und weniger stark geladen als das Kupfer(II)-Ion ist, erheblich weicher im Sinne des Pearson-Konzeptes. Der Energiegewinn bei einer Wechselwirkung mit dem relativ harten Tartrat-Ion ist somit geringer. Als Folge all dieser Effekte sinkt die Komplexbildungskonstante, die Konzentration an Cu^+ in der Lösung steigt und es kommt nach der Bildung von $\text{Cu}(\text{OH})$ zum Ausfallen von Cu_2O , das als positives Ergebnis der Reaktion interpretiert wird.

Das organische Radikal wird, so postuliert Waters, durch eine zweite Ein-Elektronen-Übertragung in ein Kation überführt, das durch Wasser oder Hydroxyl-Ionen nucleophil angegriffen wird.



Die Art der Reduktion und experimentelle Hinweise bleibt Waters jedoch schuldig, so dass dieser Mechanismus auch angesichts der Schwierigkeiten, die sonst mit der Synthese von α -Hydroxyaldehyden verbunden sind, als ungesichert gelten muss.

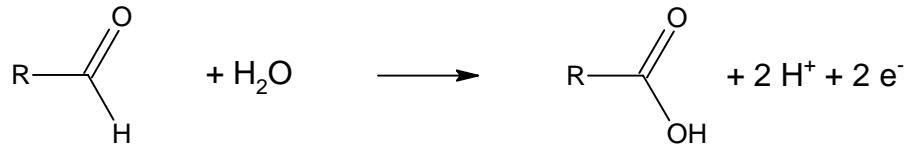
Eine Grundbedingung für eine positive Fehlingprobe ist somit eine Enolisierbarkeit des Aldehyds, und tatsächlich geben nicht enolisierbare Aldehyde wie Benzaldehyd oder 2,2-Dimethylpropanal kein positives Ergebnis.

Auch enolisierbare Ketone zeigen übrigens, wie es nach diesem Mechanismus zu erwarten wäre, ein positives Testergebnis, allerdings ist die Reaktion erheblich langsamer. Da es keine Bestimmung der Kinetik der Reaktionsschritte gab, ist die Ursache hierfür noch unklar.

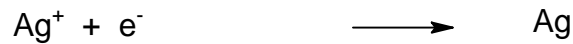
Tollens-Probe

Die bei der Tollens-Probe ablaufende Redoxreaktion dürfte in der Schule analog zur Fehlingreaktion formuliert werden:

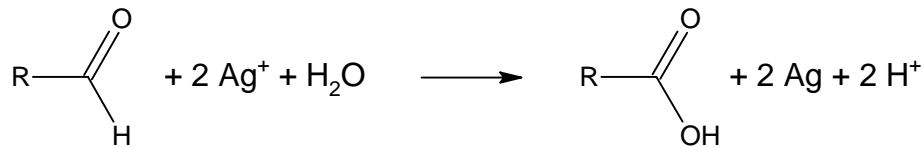
Oxidation:



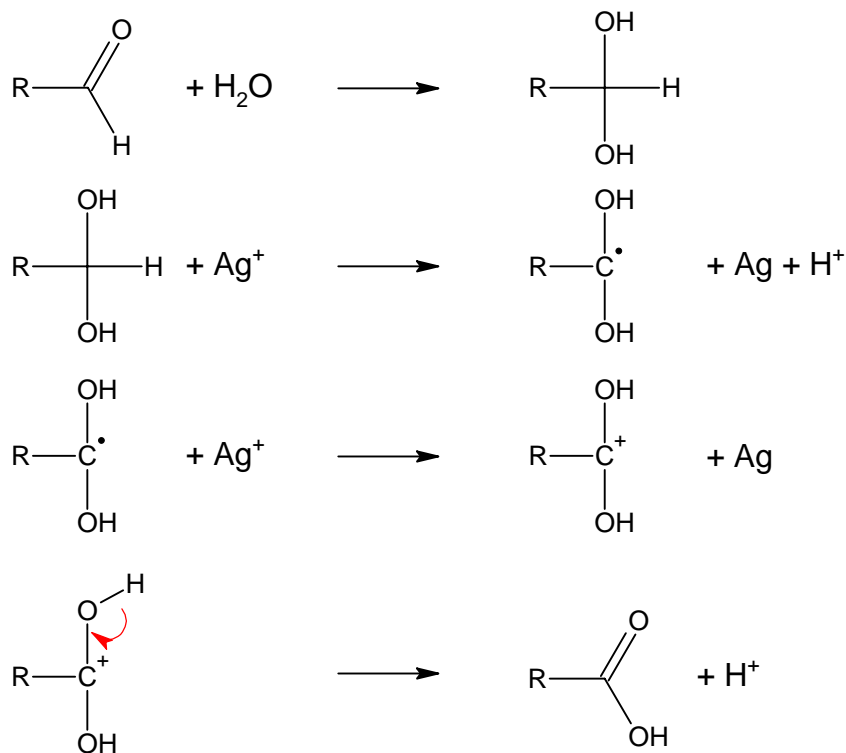
Reduktion:



Gesamtreaktion:



In den Achtziger Jahren wurde nach kinetischen, potentiometrischen Messungen der folgende Mechanismus veröffentlicht [Lit.4]:



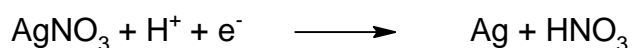
Dabei sind nach Ansicht der Autoren freie Silber-Ionen (also nicht die durch Ammoniak komplexierten) für die Oxidation verantwortlich, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zugabe von Ammoniak sank. Insgesamt sind die experimentellen Hinweise für diesen Mechanismus allerdings nicht als zwingend anzusehen.

Eine Übersicht, mit welchen Aldehyden diese Reaktion funktioniert, liefert Literatur 5.

Wichtig für die Ausbildung eines schönen und gleichmäßigen Silberspiegels ist die Verwendung neuer und unbenutzter Reagenzgläser. Als Ursache dafür wird teilweise angegeben, dass sich eine Art Ionentauscherprozess an der Siliciumdioxid-Oberfläche stattfinden würde und so eine hohe lokale Silberionen-Konzentration entstünde, teilweise wird auch darüber spekuliert, ob sich bildende Silberkeime an verunreinigten Oberflächen nicht hinreichend halten würden.

Silbernitrat und seine Lösungen sind dunkel aufzubewahren, weil die Redoxprozesse schon durch Licht ausgelöst werden können. Dabei wird ein Elektron eines anderen Atoms durch Licht angeregt und frei beweglich; es wandert zum Silber-Ion und reduziert dieses zu elementarem Silber, das als Trübung erkennbar ist. Entsprechend funktioniert die Reaktion von Silberbromid, das in Schwarz-Weiß-Filmen als lichtempfindliche Substanz genutzt wird. Medizinisch wird Silbernitrat als Höllenstein zum Verätzen von Warzen genutzt.

Als Mechanismus wird vermutet, dass Silbernitrat oxidativ mit dem Hautgewebe zu elementarem Silber und Salpetersäure reagiert, wobei das Silber zur Schwärzung der Haut führt und die Salpetersäure für die ätzende Wirkung verantwortlich ist:



Deswegen sind beim Handhaben von Silbernitrat Handschuhe zu tragen!

Didaktisch-methodische Analyse

Bei den beiden zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen durchgeführten Nachweisreaktionen handelt es sich um essentielle Nachweisreaktionen der organischen Schulchemie. Sowohl Aldehyde als auch halbacetalische Kohlenhydrate können dadurch qualitativ nachgewiesen werden. Da die Reaktionen relativ einfach durchführbar sind, wenn man die Nachweisreagenzien einmal angesetzt hat, sind diese Versuche als Schülerversuche geeignet. Durch die gut sichtbaren Effekte bei positiven Nachweisen kann man Schüler motivieren diese Nachweise durchzuführen. Vor allem das ästhetisch hochwertige Ergebnis der positiven Silberspiegel-Probe könnte bei den Schülern für Begeisterung sorgen. In nachfolgenden Unterrichtsstunden und bei genügend Zeit könnte man diesen Silberspiegel als Bonus für die Schüler z.B. dazu nutzen, um Glaskugeln etc. zu versilbern. Die beiden Nachweise greifen auf bereits gelerntes Wissen der Schüler über Redoxchemie zurück und man kann auch in anderen folgenden Unterrichtseinheiten wie z.B. bei den Kohlenhydraten und bei der Komplexchemie auf die dann bekannten Reaktionen verweisen.

Literatur

1. Schrödel: *Chemie heute*, Sekundarstufe II, S. 265: Versuche mit Aldehyden und Ketonen.
2. K. Peter C. Vollhardt, *Organische Chemie*, Weinheim VCH-Verlag 1990, Kap. 23.
3. W.A. Waters, *Mechanism of Oxidation of Organic Compounds*, London Methuen & Co 1964, 87-89 und 90-94.
4. T.R. Prasad, B.S. Ram, T.N. Rao *Current Science* 51(15), 1982, 749- 751.
5. *Education in Chemistry* 22(4), 1985, 114-116.
6. Protokoll von Ina Böckler, OC-Lehramtspraktikum, SS 2005