

## Weihnachtsgugeln und Spanplatten

Bei der Herstellung dieser beiden wohl bekannten Gegenständen wird eine Stoffgruppe organischer Chemikalien verwendet, die als „Aldehyde“ bekannt sind. Mit Aldehyden - genauer gesagt mit der Aldehydgruppe - kann man Glaskugeln versilbern und so Weihnachtsgugeln herstellen, man kann aber auch Holzabfälle, die zu Spanplatten verarbeitet werden, konservieren und so vor Fäulnis schützen.

### Versilbern eines Reagenzglases

**Geräte:** sauberes Reagenzglas (neues RG verwenden)  
Becherglas, eng, 250 mL  
Reagenzglasklammer  
Bunsenbrenner  
Dreifuss

**Chemikalien:** Silbernitratlösung (ca. w = 2-5%)  
Ammoniaklösung (c = 1 mol/L)  
Natronlauge (c = 1 mol/L)  
Glucoselösung (frisch bereitet)

### Durchführung:

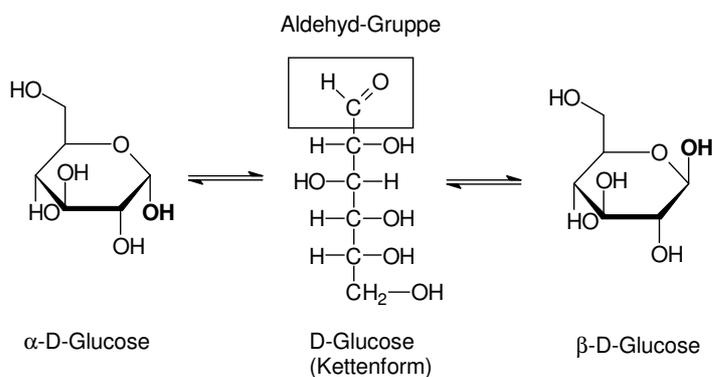
- Man bereitet sich ein ca. 80 °C warmes Wasserbad (Becherglas)
- Man gibt ca. 1 mL der AgNO<sub>3</sub>-Lösung in das RG
- Man fügt einige Tropfen der NaOH-Lösung hinzu; es tritt eine braune Fällung von AgOH auf
- Unter Zugabe von Ammoniakwasser löst man den Niederschlag wieder auf
- Zugabe der Glucoselösung
- Das RG wird mit Hilfe der Holzklammer in das heiße Wasserbad gehalten

**Beobachtungen:** Nach wenigen Sekunden scheidet sich ein Silberspiegel ab.

**Entsorgung:** Der Inhalt des RG wird vom Lehrer gesammelt, mit HNO<sub>3</sub> neutralisiert und in das Gefäß „Schwermetallsalze“ gegeben. Das gespülte RG kann an die Schüler weitergegeben werden.

Unsere Vorfahren haben zur Verspiegelung metallisches Quecksilber verwendet. Die „Spiegelmacher“ hatten jedoch keine hohe Lebenserwartung, denn die Quecksilbervergiftungen, die sie davontrugen, führten nach langem Siechtum zum Tode. Heute werden Spielflächen nach dem oben gezeigten Verfahren hergestellt.

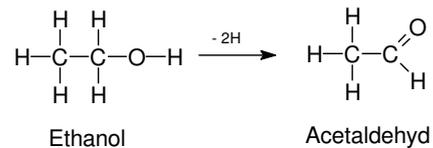
Die Glucoselösung ist dabei für die Abscheidung von elementarem Silber aus einer Silbernitratlösung verantwortlich.



In kristalliner Glucose liegt entweder nur die α-D-Glucose oder β-D-Glucose vor; beim Auflösen in Wasser stellt sich über die Zwischenstufe der offenkettigen Form (Aldehyd-Form) ein Gleichgewicht zwischen allen dreien ein, wobei der Anteil der Aldehyd-Form sehr gering ist.

Die offenkettige Form sorgt mit ihrer Aldehyd-Gruppe bei der Verspiegelung für die Umwandlung von Ag<sup>+</sup>-Ionen zu metallischem Silber.

**Aldehyd** ist eine von Liebig (1835) eingeführte Bezeichnung (Alcohol dehydrogenatus), weil die Aldehyde durch Entziehung von 2H-Atomen aus Alkoholen erhalten werden können. So entsteht z.B. Acetaldehyd aus Ethanol formal nach:



### Vom Alkohol zum Aldehyd

Durch eine schonende Oxidation mit CuO lässt sich Ethanol zu Acetaldehyd oxidieren. Acetaldehyd löst sich gut in Wasser. In Anschlussexperimenten wird dann die Aldehydgruppe in dieser Lösung mit Schiffs-Reagenz, der Silberspiegelprobe und der Fehling-Reaktion nachgewiesen.

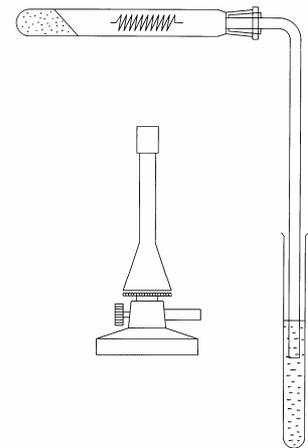
#### Versuch: Oxidation von Ethanol mit Kupferoxid

**Geräte:** Reagenzglas mit SB19 Stopfenbett, Winkelrohr, durchbohrter Stopfen, Reagenzglas, Brenner, Pasteupipette

**Chemikalien:** Oxidiertes Kupferdrahtnetz, Sand, Ethanol, Schiffs-Reagenz, dest. Wasser

#### Durchführung:

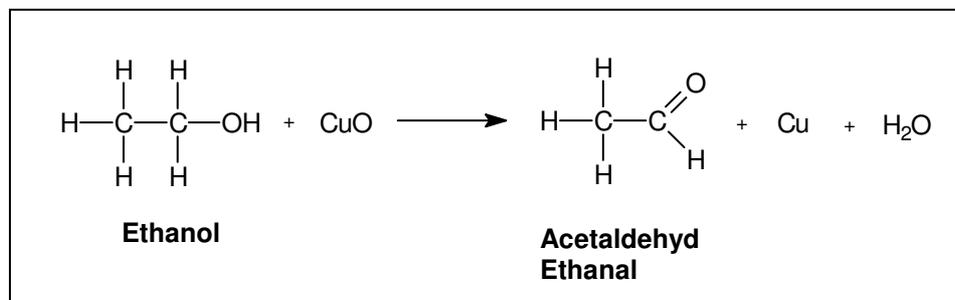
Man baut die Apparatur gemäß der Abbildung zusammen. Das waagrecht eingespannte Reagenzglas enthält im hinteren Bereich Sand, der mit Ethanol getränkt ist. Im vorderen Bereich befindet sich das oxidierte Kupferdrahtnetz. In das senkrecht eingespannte Reagenzglas taucht das Winkelrohr in Wasser. Man erwärmt das Kupferdrahtnetz. Durch gelegentliches Fächeln mit der Flamme treibt man den gasförmigen Alkohol über das Drahtnetz. Kurz vor Versuchsende hebt man die gesamte Apparatur an, so dass beim Abkühlen kein Wasser in das noch heiße Reagenzglas zurücksteigen kann.



#### Sicherheit



**Ergebnis:** Das Kupferoxid färbt sich durch Bildung von elementarem Kupfer rot. Das entstehende Gas löst sich z.T. in dem Wasser. Es riecht charakteristisch (Klebstoff?). Es hat sich Acetaldehyd oder Ethanal gebildet.



## Redox-Reaktionen und Oxidationszahl

### Oxidation - Reduktion – Redoxreaktion

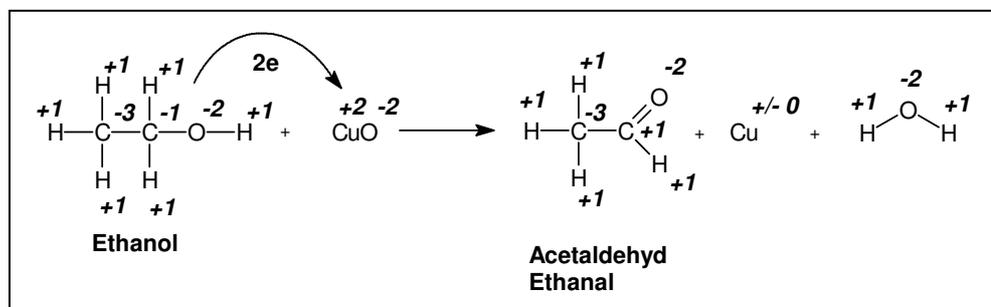
**Oxidation** = Elektronenabgabe = Zunahme der Oxidationszahl

**Reduktion** = Elektronenaufnahme = Abnahme der Oxidationszahl

Da Elektronenabgabe und Elektronenaufnahme immer gekoppelt sind, laufen auch Oxidation und Reduktion immer gleichzeitig ab. Solche Reaktionen heißen **Redox-Reaktionen**

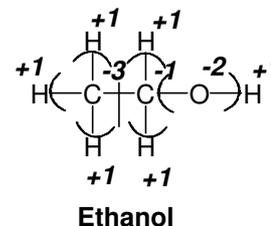
Das Kupferoxid wird reduziert, da ihm Sauerstoff entzogen wird, bzw. nach der weitergehenden Definition wird aus dem  $\text{Cu}^{2+}$  im  $\text{CuO}$  durch Elektronenaufnahme elementares Kupfer. Bleibt zu klären, welches Atom aus dem Ethanol diese Elektronen liefert. Dazu bestimmt man die **Oxidationszahlen** der einzelnen Atome.

Die beiden Elektronen werden von dem der Hydroxylgruppe benachbarten C-Atom geliefert. Dieses C-Atom wird oxidiert. Die Oxidationszahl ändert sich von  $-1$  auf  $+1$ .



### Ermittlung von Oxidationszahlen

- Bindende Elektronenpaare werden in Molekülen dem Partner mit der höheren EN zugeordnet.
- Bindende Elektronenpaare zwischen gleichartigen Atomen (z.B. C-C-Bindung) werden durchgeteilt und jedem Partner ein Elektron zugeordnet.
- Die durch solche Ladungsverschiebungen resultierenden fiktiven Ladungen nennt man **Oxidationszahlen**.
- Oxidationszahlen werden zur Unterscheidung von tatsächlichen Ladungen, wie Ionenladungen, folgendermaßen gekennzeichnet: **Ionenladung:**  $\text{Cu}^{2+}$  - **Oxidationszahl:**  $\text{C}^{-1}$
- Elemente tragen die Oxidationszahl  $\pm 0$ .



## Wissenswertes über Aldehyde

### Nachweis der Aldehydgruppe

Die Aldehydgruppe lässt sich mit verschiedenen Nachweisreaktionen erkennen. Es handelt sich dabei um die Reaktion mit Schiffs-Reagenz, die Reaktion mit Fehling-Lösung und die Silberspiegelreaktion, die schon im ersten Experiment vorgestellt wurde.

### Versuch: *Nachweis mit Schiffs-Reagenz*

**Geräte:** Reagenzgläser

**Chemikalien:** Schiffs-Reagenz  
verd. Salzsäure  
dest. Wasser  
Formaldehyd-Lösung (T)

**Durchführung:** In ein Reagenzglas gibt man etwas Formaldehyd-Lösung und verdünnt mit ca. 5 mL Wasser. Dazu gibt man etwas Schiffs-Reagenz (Fuchsin-schweflige Säure). Es entsteht eine karmin- purpurrote Färbung (etwas warten). Man säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an. Die Lösung zeigt einen Farbumschlag nach Blau (charakteristisch für Formaldehyd)

### Versuch: *Nachweis mit Fehling-Lösung*

**Geräte:** Reagenzgläser  
Brenner  
Reagenzglasklammer

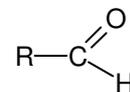
**Chemikalien:** Fehling I  
Fehling II  
dest. Wasser  
Formaldehyd-Lösung (T)

**Durchführung:** In ein Reagenzglas gibt man etwas Formaldehyd-Lösung und verdünnt mit ca. 5 mL Wasser. Von dieser Lösung gibt man einen kleinen Teil in ein anderes Reagenzglas und versetzt mit gleichen Teilen Fehling I und Fehling II. Die sollte das Reagenzglas nur bis zu einem Drittel füllen. Dann erwärmt man leicht.

**Ergebnis:** Die Lösung färbt sich durch gebildetes  $\text{Cu}_2\text{O}$  rot. (Deutung später)

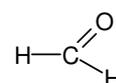
### Aldehyde

- Aldehyde sind vom Typ:

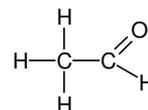


R = Organischer Rest

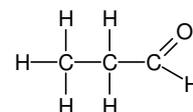
- Die Aldehydgruppe ist die funktionelle Gruppe der Aldehyde
- Wichtige Aldehyde:



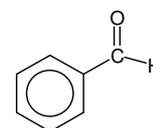
Formaldehyd



Acetaldehyd



Propionaldehyd

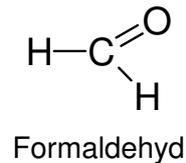


Benzaldehyd

**Formaldehyd - ein Problemfall**

Formaldehyd ist die einfachste Verbindung, die eine Aldehydgruppe enthält:

Formaldehyd selbst ist ein gasförmiger Stoff, der sich jedoch gut in Wasser löst. Solch eine Lösung, die normalerweise mit einem Gehalt von 37% in den Handel kommt heißt Formalin. Diese Lösung dient auf Grund der desinfizierenden Wirkung zum Konservieren von Präparaten in der Biologie.



Gefahrenpotenzial von Formaldehyd:			
Giftig (T)	krebsverdächtig (K = 3)	MAK-Wert: 0,5 ppm oder 0,6 mg/m <sup>3</sup>	Luftgrenzwert in geschlossenen Räumen = Innenraumrichtwert: 0,1 ppm

Formaldehyd lässt sich in Spanplatten, Klebstoffen, Kosmetika und Zigarettenrauch nachweisen.

**Versuch: Nachweis von Formaldehyd in Holzleim**

**Geräte:** Reagenzgläser

**Chemikalien:** Schiff's-Reagenz  
Holzleim (z.B. Ponal)  
dest. Wasser  
Indikatorpapier

**Durchführung:**

- Das Holzleimgefäß wird geöffnet. Man erkennt des Formaldehyd am Geruch oder weist ihn mit Indikatorpapier nach.
- Etwas Holzleim wird mit der dreifachen Menge Wasser schwach erwärmt. Man erhält eine Emulsion. Anschließend gibt man die doppelte Menge fuchsin-schwefliger Säure hinzu und vermischt gut. Es tritt eine schwache Rosafärbung ein.

**Versuch: Nachweis von Formaldehyd in Pressspanplatten**

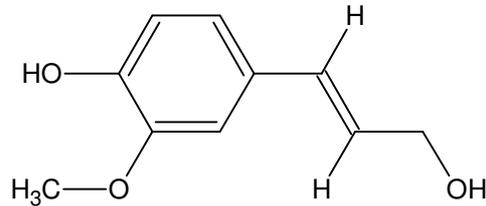
**Geräte:** Reagenzgläser  
Erlenmeyerkolben (250 mL)  
Filtriergestell  
Schnelllauftrichter  
Filtrierpapier

**Chemikalien:** Schiff's-Reagenz  
Nicht zu alte Spanplatte  
dest. Wasser  
konz. Salzsäure

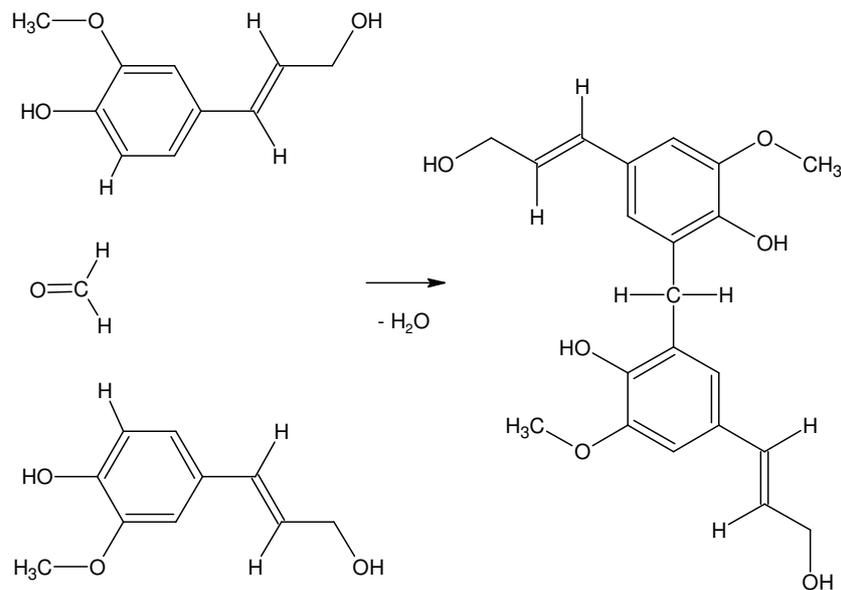
**Durchführung:** Die zerkleinerte Spanplatte wird mit etwas Wasser heiss ausgelaugt und filtriert. Nicht zu lange kochen, da Formaldehyd flüchtig ist. Nach der Zugabe von Schiff's-Reagenz zu einer Probe des abgekühlten Filtrats färbt sich die Lösung rot. Mit konz. Salzsäure erhält man eine über längere Zeit bleibende Blaufärbung, die für Formaldehyd typisch ist.

### Kleben mit formaldehydhaltigen Klebstoffen

Bausteine des Holzbestandteils Lignin sind verschiedene Alkohole, wie z.B. der Coniferylalkohol. Mit Formaldehyd reagieren diese Alkoholmoleküle in einer Kondensationsreaktion (2 Moleküle reagieren unter Wasseraustritt). Deshalb wird Formaldehyd Holzleimen zugesetzt.



Coniferylalkohol



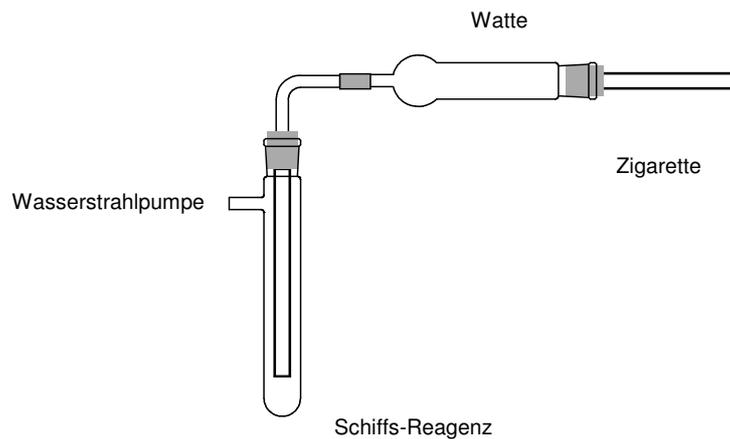
### Versuch: *Nachweis von Formaldehyd in Zigarettenrauch*

**Geräte:** Saugfinger  
durchbohrter Stopfen mit gebogenem Gaseinleitungsrohr  
kurzes Schlauchstück  
Wasserstrahlpumpe

**Chemikalien:** Schiffs-Reagenz  
Filterzigarette  
konz. Salzsäure

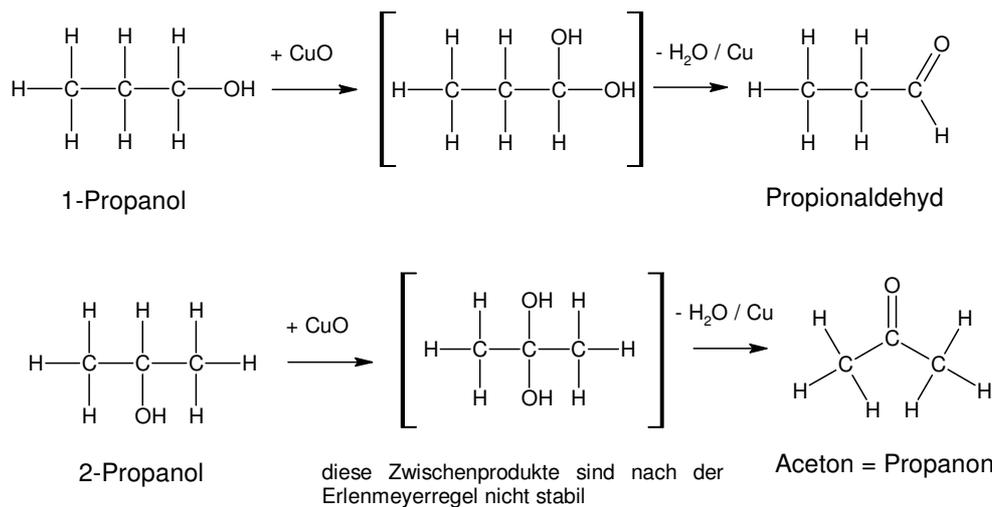
**Durchführung:** Man baut die Apparatur gemäß der Abbildung zusammen. In den Saugfinger gibt man zum Auffangen des gebildeten Formaldehyds kaltes Wasser. Dann wird die Zigarette entzündet und der Rauch mit der Wasserstrahlpumpe durch das Wasser gezogen.

Nach dem Abbrennen der Zigarette gibt man etwas Schiffs-Reagenz in die Vorlage, worauf sich die Lösung purpurrot färbt. Mit konz. Salzsäure erhält man eine über längere Zeit bleibende Blaufärbung, die für Formaldehyd typisch ist.



### Aldehyd oder Keton – das ist hier die Frage?

Man gibt in jeweils ein weites Reagenzglas etwas 1-Propanol bzw. 2-Propanol. Ein stark erhitztes Cu-Blech, das mit CuO überzogen ist, wird hineingeworfen. Im Falle des 1-Propanols entsteht der typisch stechende Geruch eines Aldehyds, im Falle des 2-Propanols erinnert der Geruch an Nagellackentferner (Aceton). Wichtig: Schutzbrille!!!



**Erlenmeyer-Regel:** An ein C-Atom kann nur eine OH-Gruppe gebunden sein. Sind zwei OH-Gruppen vorhanden, so stabilisiert sich das Molekül durch Abspaltung von Wasser.

Ketone sind vom Typ:  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$  Carbonylgruppe

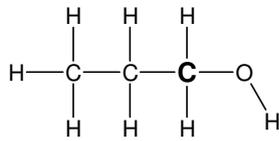
Sie enthalten die **Carbonylgruppe (C=O)**.

Es hängt offensichtlich stark davon ab, an welches der C-Atome die Hydroxylgruppe (OH-Gruppe) gebunden ist.

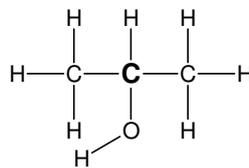
Im 1-Propanol befinden sich noch zwei weitere H-Atome am C-Atom. Wenn sich also ein „O-Atom sozusagen zwischen das H-Atom und C-Atom drängt“, so spaltet sich Wasser ab und eines der H-Atome bildet zusammen mit der entstehenden C=O-Bindung eine Aldehydgruppe.

Im 2-Propanol befindet sich nur noch ein weiteres H-Atom am C-Atom, das die OH-Gruppe trägt. Beim Abspalten von Wasser (s.o.) kann sich keine Aldehydgruppe ausbilden; es entsteht ein Keton mit einer Carbonylgruppe.

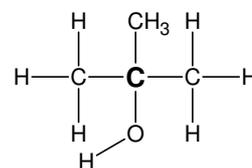
Die ersten C-Atome bezeichnet man als **primäre C-Atome**, die letzteren als **sekundäre C-Atome**. Analog ergibt sich der Begriff **tertiäres C-Atom**.



primäres C-Atom



sekundäres C-Atom



tertiäres C-Atom

### Oxidation eines Aldehyds zur Carbonsäure

Die Oxidation eines Aldehyds zur Carbonsäure gelingt mit einer ungefährlichen Kaliumpermanganatlösung im alkalischen Medium. Das entstehende Reaktionsprodukt ist im Falle der Oxidation von Benzaldehyd gut nachzuweisen und ist in der Handhabung unproblematisch.

#### Versuch: Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoesäure

##### Geräte:

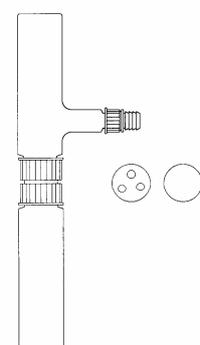
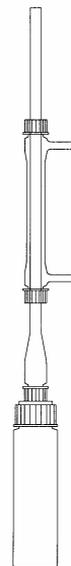
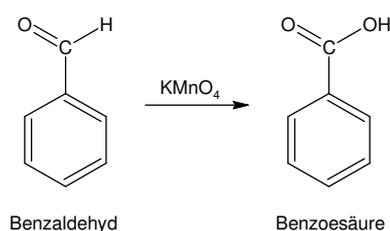
HM-Labor nach Zinsser  
 Apparatur 1: Kochen am Rückfluss  
 Apparatur 2: Filtration

##### Chemikalien:

Benzaldehyd (Xn)                      KMnO<sub>4</sub>-Lösung (6%-ig)  
 NaOH(aq) c = 3 mol/L (C), ca. 11%-ig  
 HCl (konz)                              Indikatorpapier

##### Durchführung:

- Man baut eine Apparatur gemäß der Abbildung (Kochen am Rückfluss)
- In das Reaktionsgefäß füllt man 5 Tropfen Benzaldehyd, etwa 4 mL Kaliumpermanganatlösung und 1,5 mL Natronlauge.
- Unter dauerndem Rühren (Magnetrührer) erhitzt man vorsichtig zum Sieden (Vorsicht! Gefahr des Siedeverzuges).
- Man trennt das Reaktionsgefäß ab und verschraubt es mit einer Adapterkupplung mit einem Reaktionsgefäß mit seitlichem Ansatz. Man legt einen Filterhalter und eine Filterscheibe ein. Man dreht die Apparatur und saugt mit einer Wasserstrahlpumpe den entstandenen Braunstein ab.
- Zu dem Filtrat gibt man vorsichtig Salzsäure bis zur sauren Reaktion.
- Benzoesäure fällt aus.



# Reaktionen der Alkanole

