

Versuch Nr. 010

Aldehydnachweis im Zigarettenrauch



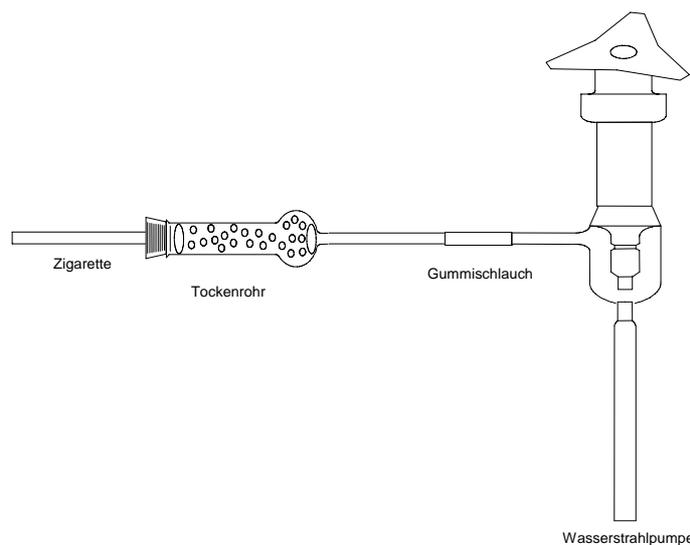
Chemikalien

Name	Formel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Bemerkung
Calciumchlorid	CaCl ₂	Einige Gramm	36	22-24	Xi	wasserfrei, gekörnt
Schiffs Reagenz	Tri-(p-NH ₂ -C ₆ H ₄)C-SO ₃ ⁺ Cl ⁻	1 mL	--	--	--	frisch angesetzt
Zigarette	--	1	--	--	-	Ohne Filter

Materialien

- Glaswolle
- 1 Wasserstrahlpumpe (oder Vakuumpumpe)
- 1 Trockenrohr
- 1 durchbohrter Gummistopfen
- 1 kurzes Gummischlauchstück
- 1 Pipette mit Pipettenhütchen

Versuchsaufbau



Versuchsdurchführung

Ein Bausch Glaswolle wird tropfenweise mit Schiff's-Reagenz (frisch angesetzt) versetzt und anschließend in ein Trockenrohr gesteckt, welches danach mit gekörntem Calciumchlorid befüllt wird. Die Versuchsapparatur wird nach der obigen Skizze aufgebaut und die Wasserstrahlpumpe leicht angestellt, so dass die Zigarette allmählich abrauchet.

Beobachtung

Während des Abrauchens der Zigarette kann man eine deutliche Verfärbung des weißen Calciumchlorids erkennen. Die gelb-bräunliche Verfärbung stammt vom adsorbierten Kondensat.

Auf der mit Schiff's-Reagenz getränkten Glaswolle ist nach dem Abrauchen eine deutliche Violett-färbung, die im Laufe der Zeit intensiver wird, erkennbar.

Entsorgung

Alle Produkte werden in die Feststofftonne gegeben, die erkaltete Asche in den Hausmüll.

Versuchsvariante I

Alternativ zum Schiff's-Reagenz kann auch das höher selektive Purpald (4-Amino-3-hydrazino-1,2,4-triazol-5-thiol [Lit. 1]) verwendet werden. Dazu werden 100 mg Purpald in 2 mL 10 %iger Natronlauge gelöst und ebenfalls auf die Glaswolle getropft. Auch hier wird der positive Nachweis durch eine purpurfarbene Verfärbung angezeigt.

Versuchsvariante II

- Fehlingsche Lösung I
- Fehlingsche Lösung II
- Zigarette
- Reagenzglas
- durchbohrter Gummistopfen,
- Winkelrohr
- Schlauchstück

- Feuerzeug

In ein Reagenzglas gibt man nacheinander zuerst 5 mL Fehlingsche Lösung I und danach 5 mL Fehlingsche Lösung II. Auf das Reagenzglas gibt man nun einen durchbohrten Stopfen mit einem Winkelrohr, auf dem Winkelrohr befestigt man ein Stück Schlauch, der als Mundstück dienen soll. Man steckt nun eine Zigarette an und raucht sie leicht an, wobei man den Rauch im Mund behält und ihn sofort über das Mundstück in das Reagenzglas pustet. Diesen Vorgang wiederholt man noch zwei bis dreimal. Es ist darauf zu achten, dass das Ende des Winkelrohres auch in die Lösung eintaucht und nicht oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche sich befindet. Man beobachtet nun, ob sich eine Farbänderung bei der Fehlingschen Lösung einstellt.

Bereits beim zweiten Einpusten des Rauches in die Lösung, ist ein Farbumschlag der tiefblauen Lösung auf rotbraun zu beobachten. Nach weiterem Zupusten von Rauch erkennt man sogar einen Niederschlag in der rotbraunen Lösung.

Fachliche Analyse

Bei der Verbrennung einer organischen Substanz bei geringen Temperaturen und unter Sauerstoffmangel, wie es im Inneren einer Zigarette der Fall ist, zerfallen die organischen Verbindungen nicht komplett zu CO_2 und H_2O (was den Zigaretten den Reiz nehmen würde), sondern es entsteht eine Vielzahl organischer, häufig ungesättigter Verbindungen. Ein Beispiel dafür sind die Aldehyde Formaldehyd und Acetaldehyd. Diese sind alles Andere als gesundheitsfördernd, wie ein Blick auf ihre R- und S-Sätze belegt:

Formaldehyd (Methanal) $\text{H}-\text{CHO}$

T

R23: Giftig beim Einatmen.

R24: Giftig bei Berührung mit der Haut.

R25: Giftig beim Verschlucken.

R34: Verursacht Verätzungen.

R39: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.

R43: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.

Acetaldehyd (Ethanal) $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$

F+, Xn

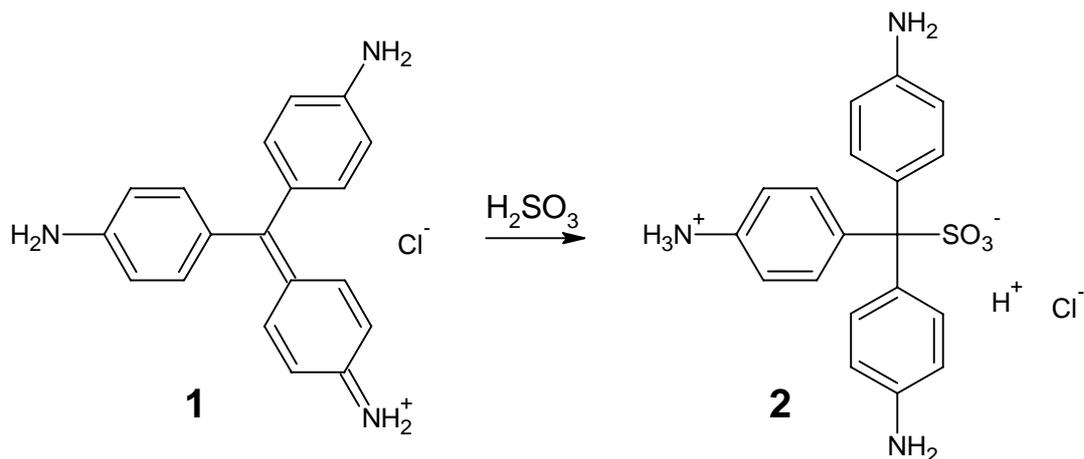
R36: Reizt die Augen.

R37: Reizt die Atmungsorgane.

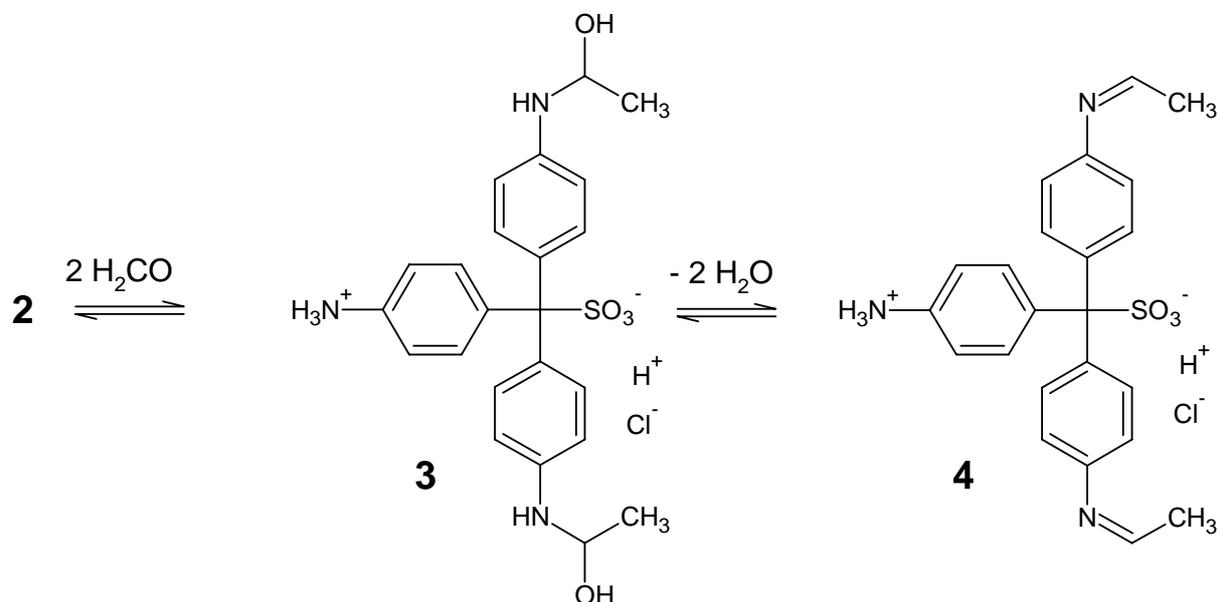
R40: Irreversibler Schaden möglich.

R45: Kann Krebs erzeugen.

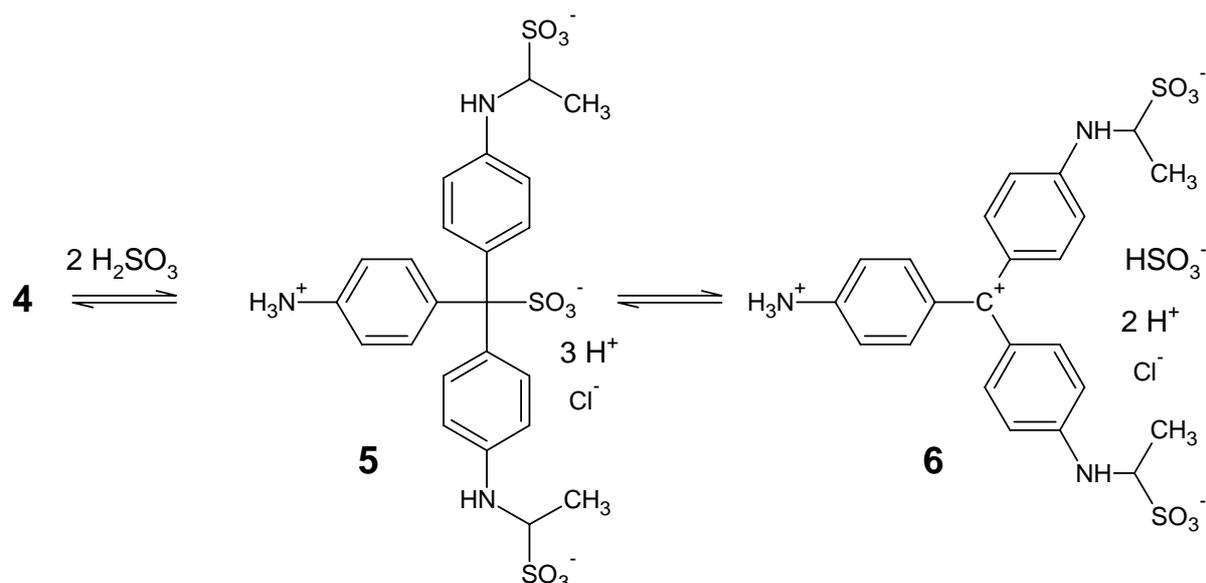
Schiffs Reagenz ist Pararosanilinhydrochlorid (rot) **1**, das durch Zugabe von schwefliger Säure (H_2SO_3 bzw. $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$) in die farblose Pararosanilinleukosulfonsäure **2** überführt wurde. Durch die Addition von SO_3^- wird der Chromophor des Triphenylmethanfarbstoffes (also wie Phenolphthalein oder Fluorescein) zerstört, da das zentrale Kohlenstoffatom nicht mehr sp^2 -hybridisiert ist und die einzelnen π -System separiert werden.



Bei der Zugabe eines Aldehyds – hier beispielsweise Formaldehyd – kommt es zu einer Additions-Eliminierungsreaktion, die zu einem Imin (Schiffsche Base) **4** führt [Lit. 2].

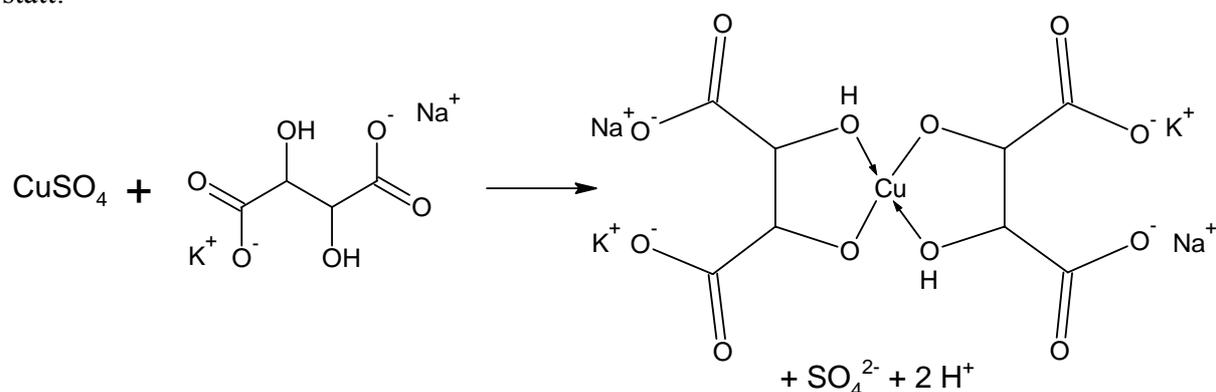


Anschließend wird Schweflige Säure an die Doppelbindungen addiert (**5**). Diese Verbindung ist dann in der Lage, das Hydrogensulfit-Anin wieder zu eliminieren. Dadurch entsteht wieder ein sp^2 -Zentrum, so dass die Phenyl-Ringe wieder in Konjugation sind und das Molekül wieder farbig erscheint.



Warum liegt das Gleichgewicht zwischen **5** und **6** auf der Seite des Produktes, bei dem das Hydrogensulfit abgespalten ist, zwischen **1** und **2** aber auf der Seite des farblosen Produktes mit der Sulfonsäuregruppe? In den Moleküle **1** und **2** sind die Aminogruppen – anders als die Zeichnung suggeriert – zum großen Teil protoniert. Dadurch verlieren sie ihr freies Elektronenpaar und können das zentrale Carbokation nicht mehr stabilisieren – Produkt **2** ist deshalb energetisch günstiger. Die α -Aminosulfonsäure-Gruppen in **5** und **6** sind jedoch ca. 4 Zehnerpotenzen weniger basisch als die Aminogruppen; deswegen sind sie deutlich weniger stark protoniert und können ihr freies Elektronenpaar zur Stabilisierung des Carbokations einsetzen. Das Produkt ist rot-violett ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$) und unterscheidet sich damit leicht vom Ausgangsprodukt, das rot ist ($\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$). Ursache hierfür sind wiederum die unterschiedlichen Gruppen an den Phenylringen.

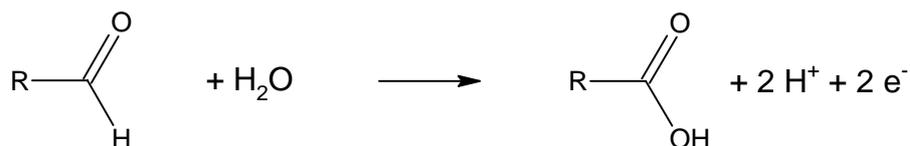
Führt man die Versuchsvariante II mit Fehlinglösung durch, so findet folgende Reaktion statt:



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:

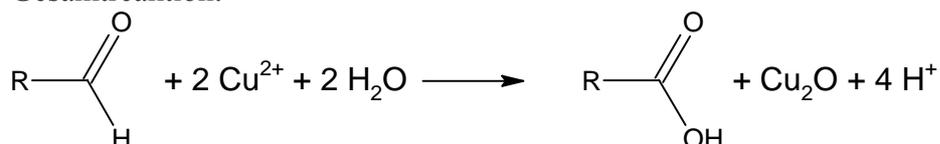
Oxidation:



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.

Der am Calciumchlorid erkennbare schwarze Feststoff ist Teer, ein komplexes Gemisch verschiedener polyaromatischer Kohlenwasserstoffe. Bei der erwähnten sauerstoffarmen Verbrennung werden zuerst die Wasserstoffatome zu Wasser oxidiert. Zurück bleiben ungesättigte Kohlenstoffgerüste, die sich aufgrund der bei einer Verbrennung auftretenden radikalischen Zwischenstufen leicht umlagern und zu aromatischen Ringen verbinden können. Diese Polyaromaten können mit ihrem ausgedehnten π -System das gesamte sichtbare Spektrum absorbieren und erscheinen deswegen schwarz. Die Vielzahl der entstehenden Verbindungen macht eine Analyse und individuelle toxikologische Untersuchung schwierig, sicher ist jedoch, dass sie die Wahrscheinlichkeit von Lungen- und Kehlkopfkrebs massiv erhöhen.

Didaktisch-methodische Analyse

Der Versuch funktioniert gut und dauert nicht lange – insoweit ein guter Versuch für das Gebiet der Aldehyde und Ketone, das sonst experimentell nicht so viel zu bieten hat wie andere Bereiche der organischen Chemie. Die Erklärung für den Farbumschlag wird man im Unterricht nicht in der hier gezeigten, ausführlichen Form besprechen, vor allem, da Farbstoffe im Lehrplan erst deutlich später vorgesehen sind.

Zudem kann man an diesem Beispiel die Gefahren des Rauchens noch einmal naturwissenschaftlich nachweisen und so hoffentlich ein Problembewusstsein in den Köpfen der Schüler verstärken, das auf rein ermahnendem Weg („Drogenunterricht“) deutlich schwieriger zu erreichen ist.

Das in der Versuchsvariante II erwähnte Rauchen und Einblasen in die Apparatur ist natürlich kritisch zu sehen – Rauchen ist im Chemieraum generell verboten, und den Mund an mit Chemikalien gefüllten Apparaturen anzusetzen ist auch nicht unbedenklich.

Wird Fehling-Lösung verwendet, so wird bereits Wissen für spätere Themen gelegt: Bei der Besprechung reduzierender und nicht-reduzierender Zucker wird darauf nochmals zurückgegriffen. Übrigens zeigt Schiffs Reagenz keine Aldosen an – diese reagieren zu

langsam mit der aromatischen Aminogruppe und werden statt dessen nucleophil von der Schwefligen Säure angegriffen.

Literatur

1. Prakt. Naturwiss. Chem. **40**, 1991, S. 25.
2. J.H. Robins, G.D. Abrams und J.A. Pincock, *The structure of Schiff reagent aldehyde adducts and the mechanism of the Schiff reaction as determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy* Canad. Jour. Chem. **58**, 1980, S. 339- 347.
3. Protokoll von Katrin Peterle, OC-Lehramtspraktikum, SS 2004
4. Protokoll von Hubertus Weide, OC-Lehramtspraktikum, SS 2005