

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Katrin Hohmann

Name: Johannes Hergt

Datum: 7.12.2010

Gruppe 7: Aldehyde und Carbonsäuren

Versuch (selbst): Acrolein

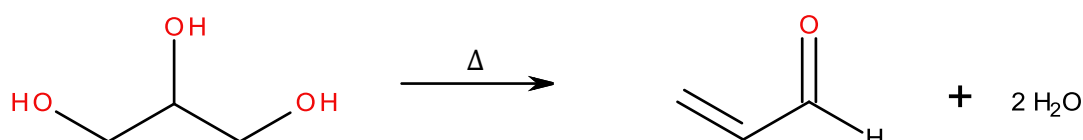
Zeitbedarf

Vorbereitung: 10 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

Reaktionsgleichungen



Chemikalien ^[1,2]

Tab.1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Glycerin	C ₃ H ₈ O _{3(l)}	2 mL				S1
Kaliumhydrogensulfat	KHSO _{4(s)}	5 g	34-37	(1/2)-26-36/37/39-45	C	S1
Entstehende Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Acrolein	C ₃ H ₄ O _(g/aq)		11-24/25-26-34-50	23-26-28-36/37/39	F, T+, N	S2
Wasser	H ₂ O					S1

Geräte

- 3 Reagenzgläser
- 2 rechtwinklig gebogene Glasrohre
- PVC-Schlauch
- Bunsenbrenner
- Stativmaterial

Aufbau

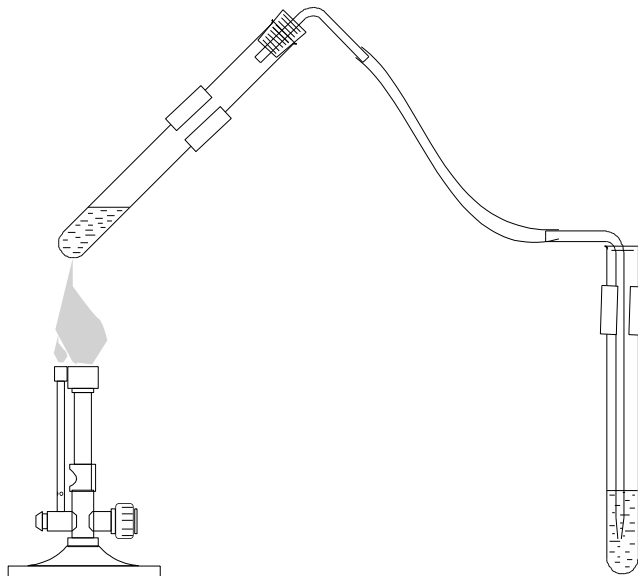


Abb. 1: Versuchsaufbau

Durchführung

In einem Reagenzglas werden 5 g Kaliumhydrogensulfat und Glycerin gemischt. In zwei weitere Reagenzgläser werden einmal eine stark verdünnte Kaliumpermanganatlösung und einmal Schiffsreagenz gegeben.

Nun wird das Glycerin/Kaliumhydrogensulfat-Gemisch so lange erhitzt (Abzug!), bis eine Gasbildung einsetzt. Das Gas wird zunächst in das Reagenzglas mit Kaliumpermanganatlösung, dann in das mit Schiffsreagenz geleitet.

Beobachtung

Wird das Reagenzglas mit dem Glycerin/Kaliumhydrogensulfat-Gemisch erhitzt, setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein.

Die Kaliumpermanganatlösung verfärbt sich bei der Einleitung des Gases von violett nach braun-gelb.

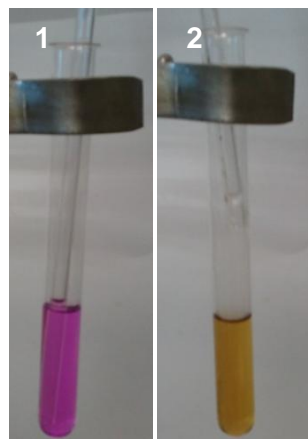


Abb. 2: Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung.

Das Schiff'sreagenz färbt sich bei Gaseinleitung langsam tief-blau.

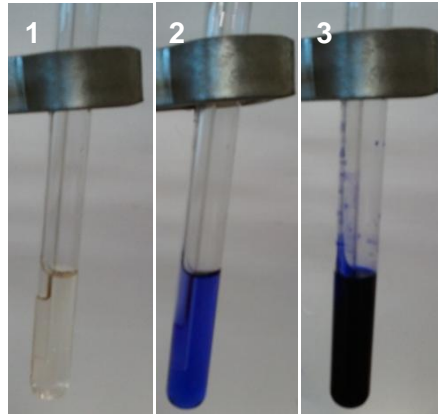


Abb. 3: Tiefblaue Färbung des Schiff'sreagenz.

Es ist ein Geruch wahrnehmbar, der dem angebrannten Öls/Fetts in der Pfanne ähnelt.

Entsorgung

Die Reagenzgläser werden im Abzug gut gelüftet und die Substanzen anschließend in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittelabfälle gegeben.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse ^[4-7]

Der Österreicher Joseph Redtenbacher (geb.: 12. März 1810, gest.: 5. März 1870), der u.a. in den Laboratorien des Gießener Chemikers Justus Liebig arbeitete und später Professor für pharmazeutische Chemie in Prag und Wien war, entdeckte im Jahre 1840 das Acrolein als Produkt beim Erhitzen von Glycerin.



Abb. 4: Joseph Redtenbacher.

Die Entdeckung findet in den Annalen von Friedrich Wöhler und Justus Liebig aus dem Jahre 1843 Erwähnung:

„Als ich im Jahr 1840 in Liebig's Laboratorium mit mehreren Freunden eine Arbeit über fette Säuren und ihre Destillationprodukte unternahm, konnte es nicht fehlen, daß neben fetten Säuren auch öfters Fette destilliert wurden. Ich hatte dabei Gelegenheit, jenen Geruch wahrzunehmen, welchen alle Chemiker bei dieser Destillation noch beobachteten. Die Natur dieser riechenden Substanz zu studieren, machte ich mir zur Aufgabe. Wenige hatten sich früher damit beschäftigt, der fürchterliche Geruch war zum Theil Ursache daran. [...]

Die ersten Versuche, welche ich über das Acrolein anstellte, lehrten mich, daß es ein Zerlegungsprodukt des Glycerins sey. [...] Wenn aber diese fetten Säuren in Verbindung mit Glycerin, also wenn die Fette selbst destilliert werden, so entsteht jedesmal der Acroleingeruch. Derselbe entsteht auch, wenn reines Glycerin und eine Glyceryloxydverbindung destilliert wird. Das Acrolein kann also nur von dem Glycerin herkommen. Auch Pelouze bemerkt schon, daß bei der Destillation der Glycerinverbindungen ein die Augen sehr reizendes Gemisch entstehe.“

(Quelle: Annal. d. Chemie u. Pharm. XLVII. Bdi. 2. Heft. 8 - siehe Quellenverzeichnis)

Redtenbacher erkannte richtig, dass der stechende Geruch des Acroleins auf eine Zerlegung des Glycerins zurückzuführen ist. Dabei entsteht bei der Einwirkung von Wärme, unter Abspaltung von Wasser zuerst ein Enol. Aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie entsteht sodann (wieder unter Abspaltung von Wasser) Acrolein, welches sowohl eine Doppelbindung als auch eine Aldehydgruppe als funktionelle Gruppen besitzt.

Im Versuch wurde dabei Kaliumhydrogensulfat als wasserentziehendes Mittel eingesetzt, um die Ausbildung des Produkts zu beschleunigen.

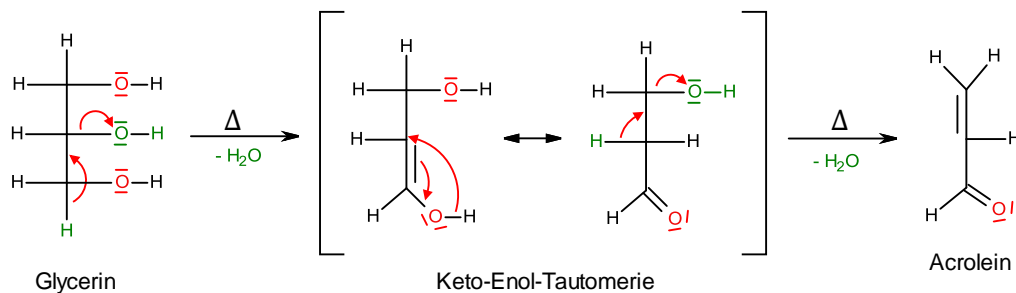


Abb. 5: Vom Glycerin zum Acrolein.

Zunächst wurde die Doppelbindung des Acroleins mit Kaliumpermanganatlösung nachgewiesen. Dabei wird die Doppelbindung vom Permanganation über die Bildung eines Hypomanganatesters als cyclische Zwischenstufe zu einem Diol oxidiert.

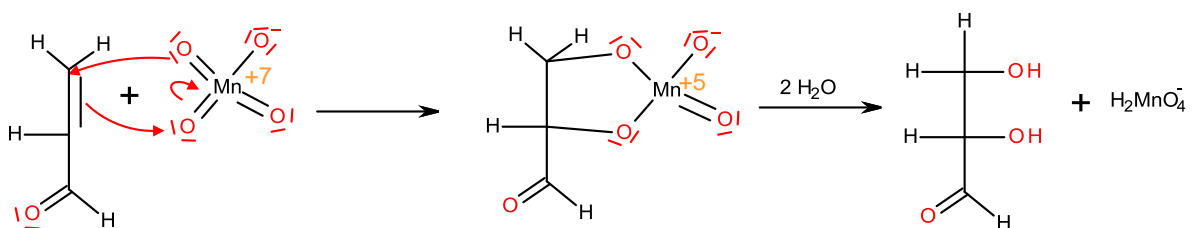
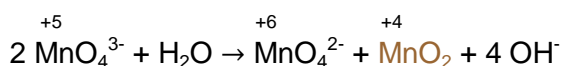


Abb. 6: Bildung des Hypomanganatesters als cyclische Zwischenstufe und Bildung des 2,3-Dihydroxypropanals.

Das entstandene Hypomanganat ist instabil und zerfällt zu Braunstein und Manganat:



Der entstehende Braunstein gibt der Lösung eine braun-gelbliche Färbung (siehe Abb. 2).

Der Nachweis der Aldehydgruppe erfolgt mit dem sog. Schiffsreagenz. Um, dieses herzustellen, wird Fuchsin mit schwefeliger Säure versetzt.

Fuchsin ist mesomeriestabilisiert und besitzt ein über drei Ringe ausgedehntes delokalisiertes π -Elektronensystem. Wird es in Wasser gelöst, so wird eine tiefrote Lösung erhalten. Durch Reaktion mit Sulfitionen wird dieses System unterbrochen und die tiefrote Färbung verschwindet. Aus diesem Grund ist das Schiffsreagenz farblos.

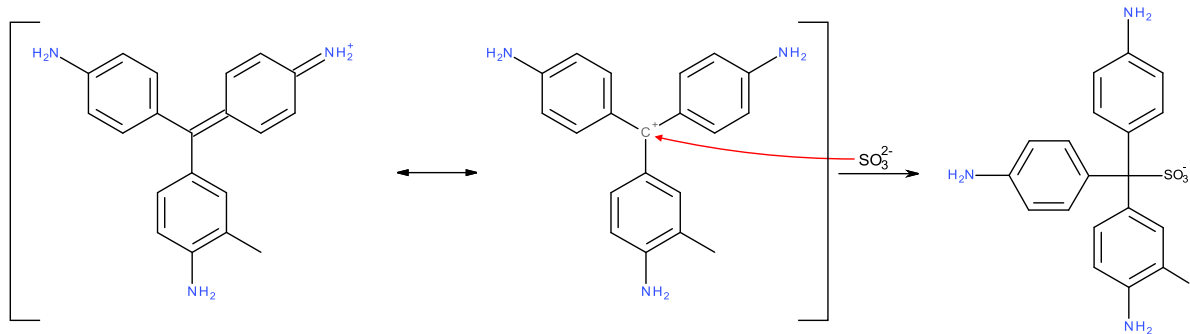


Abb. 7: Herstellung des Schiffsreagenz: Reaktion des Fuchsins mit einem Sulfition (der schwefeligen Säure).

Die Aminogruppen des Schiffsreagenz können Aldehyde am zentralen Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe nucleophil angreifen.

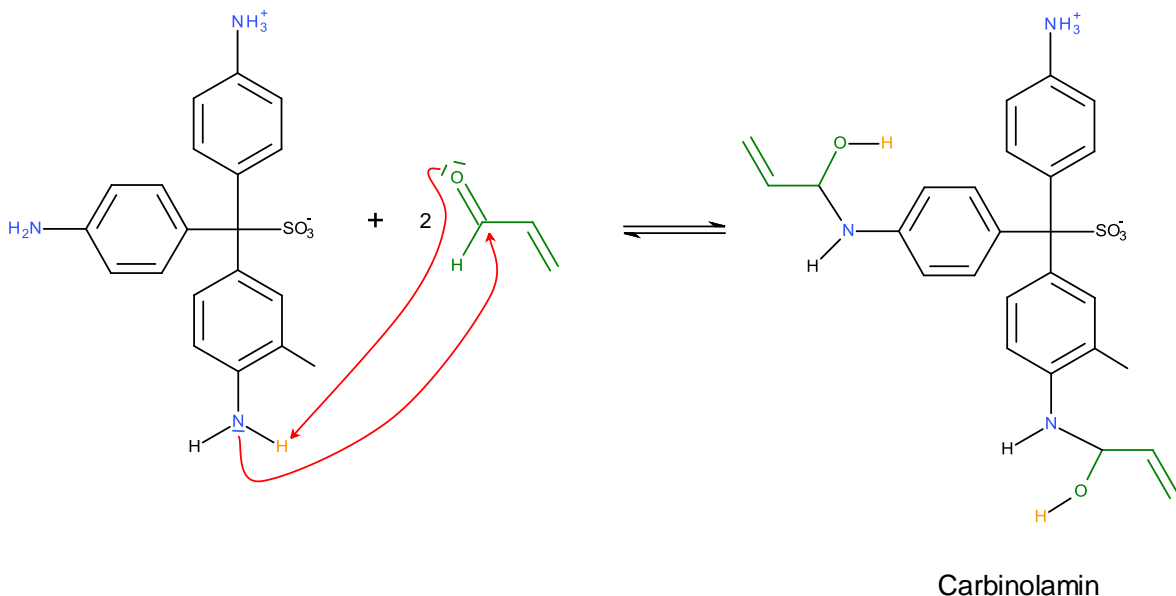


Abb. 8: Nucleophiler Angriff einer Aminogruppe an der Aldehydgruppe, Bildung eines Carbinolamins.

Das entstandene Carbinolamin reagiert unter Abspaltung von Wasser und Generierung einer Doppelbindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der ursprünglichen Aldehydgruppe zu einem Imin bzw. Diimin, da die gleiche Reaktion an beiden Aminogruppen stattfindet (siehe Abb. 9). Durch einen elektrophilen Angriff eines Sulfitions an der generierten Doppelbindung und der Abspaltung der Sulfitgruppe am zentralen Kohlenstoffatom des Molekülkomplexes, kommt es zur Regenerierung des durch Mesomerie

stabilisierten Farbstoffes. Das über drei Ringe verteilte, delokalisierten π -Elektronensystem ist nun nicht mehr unterbrochen. Im Versuch wird deshalb eine tiefblaue Färbung beobachtet.

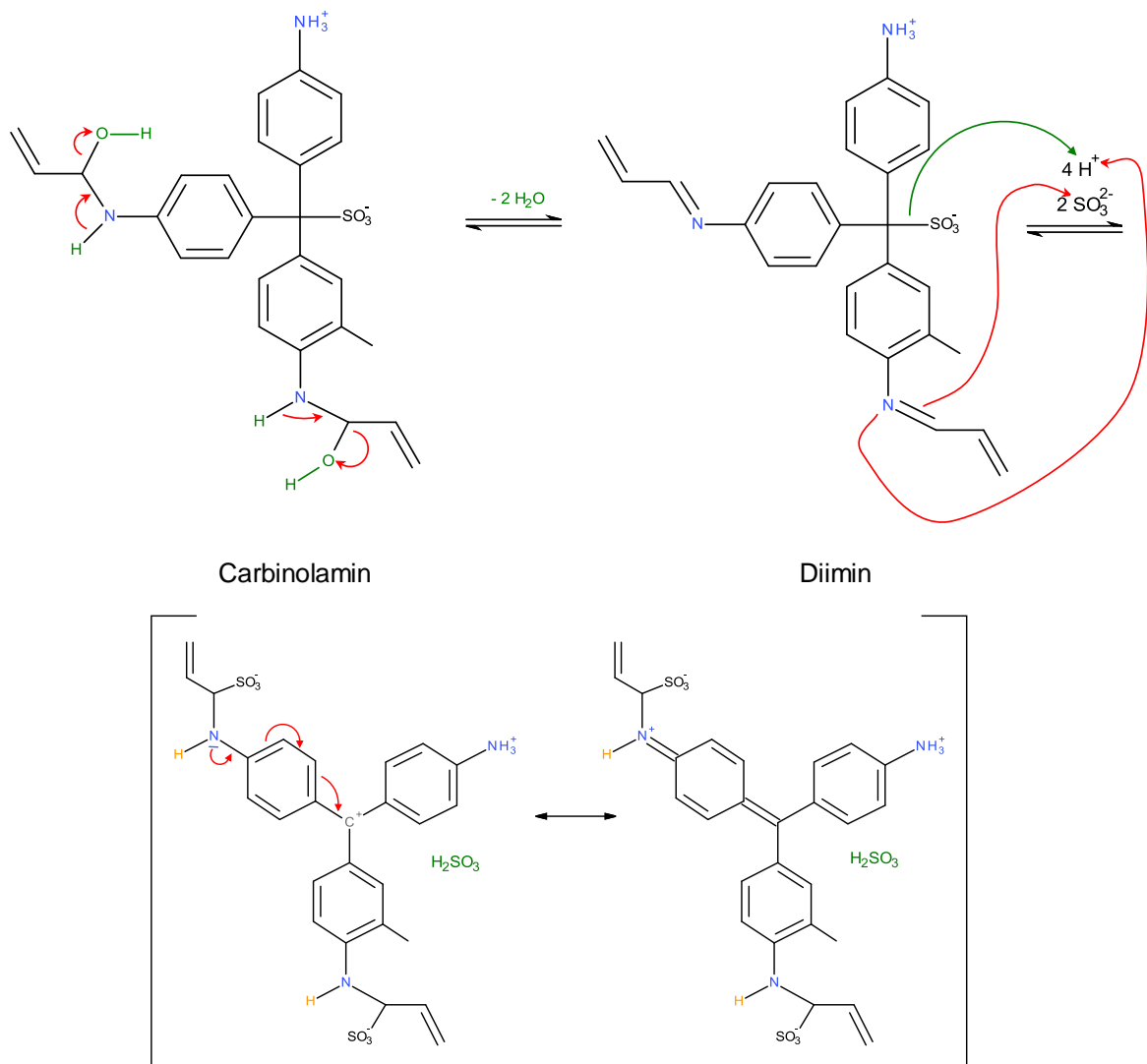


Abb. 9: Wiederherstellung des über drei Ringe verteilten, delokalisierten π -Elektronensystems durch Abspaltung einer Sulfatgruppe.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 **Einordnung** ^[8]

Laut hessischem Lehrplan werden mehrwertige Alkohole wie Glycerin im ersten Halbjahr der elften Klasse behandelt. Dazu gehören auch deren Eigenschaften, wie sie im Versuch exemplarisch durch das Erhitzen von Glycerin dargestellt werden.

Bevor mehrwertige Alkohole im Unterricht behandelt werden, sollten den Schülern bereits einwertige Alkohole, deren Eigenschaften und der Unterschied zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen bekannt sein. Die Einbeziehung Glycerins und dessen

Eigenschaften in eine Unterrichtsstunde bildet so eine sinnvolle Vertiefung und Festigung der Inhalte des Gesamtthemas „Alkohole“.

Der Nachweis der Aldehydgruppe mittels Schiffsreagenz zeigt den Schülern eine Möglichkeit der qualitativen Analyse von Aldehyden. Diese sollten den Schülern bereits bekannt sein, da Nachweise stets voraussetzen, dass die zu analysierende Gruppe bekannt ist.

Da die Doppelbindung des Acroleins mit Kaliumpermanganat-Lösung nachgewiesen wird, beinhaltet die Deutung des Versuchs auch eine Wiederholung und Festigung bereits erworbenen Wissens zu Alkenen. Dazu muss den Schülern der Doppelbindungsnachweis mit Kaliumpermanganat-Lösung bereits bekannt sein.

Auf Grund der ähnlichen Reaktion beim Erhitzen von Ölen beim Kochen in der heimischen Küche besitzt der Versuch einen sehr guten Alltagsbezug.

2 Aufwand

Der Versuch ist in seiner Vorbereitung, Durchführung und Entsorgung wenig aufwendig. Die Apparatur ist relativ schnell aufgebaut. Lediglich das Ansetzen der Kaliumpermanganat-Lösung verlangt ein wenig Vorbereitungsarbeit. Ansonsten müssen nur die Chemikalien bereitgestellt bzw. in Reagenzgläsern abgefüllt werden. Die Chemikalien selbst sind nicht kostspielig.

3 Durchführung

Bei der Durchführung des eigentlichen Versuchs muss lediglich mit dem Bunsenbrenner erwärmt und ein Reagenzglas einmal ausgetauscht werden. Dies sollte unbedingt unter dem Abzug geschehen, da bei dem Versuch toxisches Acrolein entsteht. Aus diesem Grund darf der Versuch auch nur als Demonstrationsversuch des Lehrers durchgeführt werden. Um die Schüler bestmöglich am Versuch teilhaben zu lassen, sollten diese dazu aufgefordert werden, zu beschreiben, was zu sehen ist. Die Geruchsprobe darf nur vom Lehrer durchgeführt werden, da der „Verbranntes-Fett-Geruch“ selbst durch das Acrolein verursacht wird.

Ist den Schülern der Doppelbindungsnachweis mittels Kaliumpermanganat-Lösung nicht bekannt, kann dieser auch durch die Entfärbung von Bromwasser, die als Nachweisreaktion von Doppelbindungen bekannt sein sollte, erfolgen. In jedem Fall sollten die Schüler gefragt werden, welche Eigenschaft Acrolein haben muss, wenn es Kaliumpermanganat-Lösung bzw. Bromwasser entfärbt. Auf diese Weise wird bereits erworbenes Wissen durch Wiederholung gefestigt.

Nach dem Vorführen des Aldehydnachweises mit Schiffsreagenz sollte die Struktur des Schiffsreagenz vom Lehrer an die Tafel gezeichnet werden und gemeinsam mit den Schülern überlegt werden, wie dieses mit einem Aldehyd reagieren könnte.

4 **Fazit**

Da eine Geruchsprobe nach Durchführung des Versuchs für die Schüler nicht möglich ist, ist der Alltagsbezug zum verbrannten Fett nur schwer für die Schüler nachvollziehbar, weshalb der Versuch nur bedingt als Demonstrationsversuch des Lehrers geeignet ist.

Quellenverzeichnis

- [1] Versuchsquelle:
http://www.chemieexperimente.de/aldehyde/16_8.htm
Titel: Acrolein
Urheber: Haupt, Möllenkamp
Zugriff am: 12. Dezember 2010

- [2] GESTIS - Stoffdatenbank:
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(Zugriff am 12. Dezember 2010)

- [3] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht
Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004)

- [4] Wöhler, F. und J. Liebig: Annalen der Chemie und Pharmacie. Vereinigte Zeitschrift.
Akademische Verlagsbuchhandlung von C.F. Winter. Heidelberg **1843**. S. 114 f.

- [5] www.chids.de/dachs/expvortrag/684FetteOele_Michel.ppt
Titel: Fette und Öle
Urheber: Michel, Daniela
Zugriff am 12. Dezember 2010

- [6] http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/p3_ald_add.htm
Titel: Nachweis der Aldehyde mit Schiff's Reagenz
Urheber: Peter Keusch
Zugriff am: 12. Dezember 2010

- [7] http://www.austria-lexikon.at/af/AEIOU/Redtenbacher%2C_Josef/
Titel: Redtenbacher, Josef
Urheber: R. Lenius, I.Schinnerl
Zugriff am 13. Dezember 2010

- [8] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 12. Dezember 2010)