

**Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
Fachbereich Chemie**



# **CHEMISCHES PRAKTIKUM**

**FÜR STUDENTEN DER**

**MEDIZIN, ZAHNMEDIZIN UND**

**ERNÄHRUNGSWISSENSCHAFTEN**

**2004**

Thomas  
Michel

Platznr.: 22

Praktikum Nr.	1	2	3	4	5	6	insgesamt:
MC	-	7	8	3	3	3	61
Versuch	7	4	8	5	7	6	
max	(7)	(13)	(19)	(15)	(15)	(14)	(80)

Autoren: Kollegium des Instituts für Organische Chemie,  
der Martin-Luther-Universität Halle,  
Leitung: Prof. Dr. W.-D. Rudorf

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>I. Vorbemerkung</b>	2
<b>II. Einführung in die Laborpraxis</b>	2
<b>III. Betriebsanweisung</b>	7
<b>IV. Sicherheitsvorschriften</b>	8
 <b>Allgemeine Platzausrüstung</b>	 9
 <b>Anorganische Chemie</b>	
<b>Komplex 1: Säuren und Basen; Puffersysteme – Maßanalyse</b>	10
<b>Komplex 2: Komplexbildung, Oxidation, Reduktion – Maßanalyse</b>	24
<b>Komplex 3: Reaktionen und Nachweise häufiger Kationen und Anionen</b>	36
- Vollanalyse -	
 <b>Organische Chemie</b>	
<b>Komplex 4: Nachweisreaktionen funktioneller Gruppen, Chromatographie</b>	46
<b>Komplex 5: Carbonylverbindungen – Nachweise und Derivatisierung</b>	55
<b>Komplex 6: Eiweiße, Fette, Kohlenhydrate</b>	63
 <b>Anhang:</b>	
R-Sätze	A
S-Sätze	D
Bestätigung der Teilnahme am Praktikum	F

## I. Vorbemerkung

Grundlagenwissen in anorganischer und organischer Chemie ist für Mediziner und Ernährungswissenschaftler unverzichtbar, um die bei Lebensvorgängen ablaufenden biochemischen Prozesse zu verstehen.

Das chemische Praktikum für Studenten der Medizin, Zahnmedizin und Ernährungswissenschaften soll deshalb anhand wesentlicher qualitativer und quantitativer Nachweisreaktionen sowohl anorganischer als auch organischer Verbindungen Kenntnisse über experimentelles chemisches Arbeiten vermitteln. Außerdem soll es dazu dienen, den durch Vorlesung und Selbststudium angeeigneten theoretischen Lehrstoff zu vertiefen und zu verifizieren.

Bei der Auswahl der Versuchskomplexe wurde stets versucht, einen medizinischen Bezug herzustellen, auf notwendige theoretische Voraussetzungen zu verweisen und durch die beigelegten Übungsaufgaben die Vorbereitung auf die schriftliche Prüfung zu erleichtern.

Chemisches Arbeiten setzt den sicheren und verantwortungsbewussten Umgang mit Gefahrstoffen voraus, um Gefährdungen von Menschen und der Umwelt abzuwenden. Deshalb sollen zunächst dazu grundlegende Ausführungen folgen.

## II. Einführung in die Laborpraxis

### 1. Verhalten im Labor

Um den persönlichen Schutz der Praktikumssteilnehmer und den Umweltschutz zu gewährleisten, sind die allgemeine Betriebsanweisung und Sicherheitsvorschriften (Laborordnung) strikt einzuhalten. Dazu gehören:

- **Das Labor darf nur mit Schutzbrille und Kittel betreten werden!**  
Bei Verstößen wird ein Laborverbot ausgesprochen.
- Zur Gewässerreinigung erfolgt die Sammlung verbrauchter Chemikalien in dafür vorgesehenen Behältern.
- Die Behandlung aller zur Verfügung gestellten Glas- und Elektrogeräte hat sorgfältig zu erfolgen. Sie sind **sauber** zurückzugeben. Schäden sind sofort dem Assistenten zu melden. Bei grob fahrlässiger Beschädigung von Geräten sind die Kosten zu erstatten.
- Es dürfen nur die in den Skripten vorgegebenen Versuche durchgeführt werden.

## 2. Umgang mit Gefahrstoffen (Chemikalien)

### 2.1. Einteilung der Gefahrstoffe

Im Labor wird mit Chemikalien gearbeitet, die bei ihrer Einwirkung auf den Organismus Schädigungen hervorrufen können. Die Stoffe können über den Magen-Darm-Trakt, aber auch über die Haut und die Atemwege aufgenommen werden. Deshalb:

- Kontakt mit Haut, Augen und Atemwegen vermeiden.
- Vor der Entnahme von Chemikalien überzeugen Sie sich, ob Sie die **richtige** Flasche mit dem **richtigen** Inhalt gewählt haben.
- Chemikalienbehältnisse müssen dem Inhalt entsprechend laut Gesetz mit Gefahrensymbolen, R-Sätzen (Gefahrenhinweise) und S-Sätzen (Sicherheitsratschläge) gekennzeichnet sein (deren Wortlaut siehe Anlage in diesem Heft bzw. Aushang im Labor).

Chemikalien werden nach Art der von ihnen ausgehenden Gefahren eingeteilt in:

a) Sehr giftig	$LD_{50oral} \leq 25 \text{ mg/kg}$
b) Giftig	$25 < LD_{50oral} \leq 200 \text{ mg/kg}$
c) Gesundheitsschädlich	$200 < LD_{50oral} \leq 2000 \text{ mg/kg}$

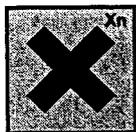
#### Gefahrensymbole (schwarz auf orangem Grund):



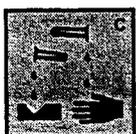
**Sehr giftige** Stoffe werden mit einem schwarzen Totenkopf und der Aufschrift **T<sup>+</sup>**, *sehr giftig*, gekennzeichnet. Dazu gehören z.B. Schwefelwasserstoff, Blausäure und ihre Salze.



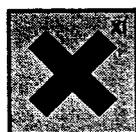
**Giftige** Stoffe tragen als Symbol den Totenkopf und die Aufschrift **T**, *giftig*.



**Gesundheitsgefährdende** Stoffe werden durch das Andreaskreuz als Symbol mit der Aufschrift **X<sub>n</sub>**, *gesundheitsschädlich*, versehen. Hierzu gehört die Mehrzahl der im Praktikum verwendeten Reagenzien. Man informiere sich dazu anhand des Flaschenaufklebers.



**Ätzende** Stoffe werden mit einem tropfenden Reagenzglas symbolisiert und tragen die Aufschrift **C**, *ätzend* (von engl.: corrosive). Sie können starke Verätzungen und Verbrennungen von Haut und Augen hervorrufen. Zu diesen Stoffen zählen z.B. konzentrierte Säuren und Laugen.



**Reizend**  
Verbindungen dieser Kategorie tragen das Andreaskreuz und die Aufschrift **X<sub>i</sub>**, *reizend*. Hierzu zählen z.B. verdünnte Säuren und Laugen.



**Feuergefährliche Substanzen** werden in Abhängigkeit von ihrer Gefährlichkeit eingeteilt in „hochentzündlich“, „leichtentzündlich“ und „entzündlich“. Hochentzündliche und leichtentzündliche Stoffe werden mit dem Symbol der Flamme und **F<sup>+</sup>** bzw. **F** gekennzeichnet. Entzündliche Stoffe tragen statt des Symbols nur den R-Satz **R-10**.

Hierzu zählen viele organische Lösungsmittel wie Cyclohexan, Aceton, Alkohole.



### **Brandfördernd**

Für diese Stoffe steht als Symbol eine Flamme auf einem Ring mit der Aufschrift **O**, *brandfördernd*. Hierzu gehören sauerstoffhaltige Oxidationsmittel wie Nitrate, Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat.



### **Explosionsgefährlich**

Diese mit einer explodierenden Kugel symbolisierten Verbindungen tragen die Aufschrift **E**, *explosionsgefährlich*. Zu ihnen zählen Perchlorate und Peroxide.



### **Umweltgefährlich**

Diese Stoffe mit entweder akuter oder langfristig schädigender Wirkung auf Ökosysteme tragen als Symbol einen abgestorbenen Baum und einen toten Fisch mit der Aufschrift **N**, *umweltgefährlich*. Zu ihnen gehören o-Toluidin und halogenhaltige Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroform. Sie dürfen **auf keinen Fall ins Abwasser** gelangen!

Zu den Gefahrstoffen zählen auch krebserzeugende, erbgutverändernde und reproduktionstoxische Stoffe. Diese sind mindestens mit Gefahrensymbol **T** bzw. **X<sub>n</sub>** zu kennzeichnen. Ihr Einsatz erfolgt nur nach Sonderbelehrung.

Als Gefahrstoffe sind darüber hinaus alle Stoffe zu behandeln, deren Unbedenklichkeit nicht eindeutig feststeht (Abzug, Schutzbrille, Schutzhandschuhe).

## **2.2. Stoffklassenbezogene Maßnahmen**

Die nachfolgenden Hinweise sind nur Grundinformationen. Darüber hinaus hat sich jeder über spezielle Eigenschaften und Gefahren sowie die zu ergreifenden Maßnahmen bei den einzelnen Gefahrstoffklassen zu informieren.

Quellen: Laborordnung, Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge als Aushang im Labor sowie einschlägige Kataloge. Vgl. auch Abschnitte III und IV sowie Anhang.

### **Sehr giftige, giftige bzw. gesundheitsschädigende Stoffe:**

- Für *sehr giftige* und *giftige* Stoffe besondere Hinweise beachten und im Abzug arbeiten.
- Behälter dicht geschlossen halten.
- Staub, Dämpfe und Gase nicht einatmen.
- Hautkontakt vermeiden, Schutzhandschuhe tragen.
- Benetzte und beschmutzte Kleidung sofort ablegen, mit reichlich Wasser spülen.
- Benutzte Gegenstände sorgfältig reinigen.
- Bei Unwohlsein den Arzt aufsuchen.

**Reizende und ätzende Stoffe:** Hier gelten die vorstehend genannten Maßnahmen analog.

### **Feuergefährliche Substanzen:**

- Behälter geschlossen halten.
- Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- Offene Flammen, Funken und heiße Gegenstände fernhalten.
- Brandfördernde nicht mit brennbaren Stoffen zusammenlagern.
- Möglichst nur geringe Mengen (maximal 0,5 l) an brennbaren Lösungsmitteln am Arbeitsplatz aufbewahren.
- Benetzte Kleidung sofort ausziehen (Entzündungsgefahr).
- Im Brandfall mit vorgesehenen Löschmitteln löschen.

**Explosive Substanzen:**

- Stoffe, die explosive Gemische bilden, nicht zusammen lagern.
- Behälter trocken und kühl aufbewahren.
- Schlag und Reibung vermeiden.
- Behälter vorsichtig behandeln, nicht mit Gewalt öffnen.

**3. Sicherheitseinweisungen**

Vor Praktikumsaufnahme erfolgt im Rahmen der praktikumbegleitenden Vorlesung eine obligatorische Sicherheitsbelehrung für alle Studenten zu wesentlichen Fragen des Arbeitsschutzes durch den Praktikumsleiter. Dafür ist zu quittieren.

Zu Beginn des Praktikums erklärt Ihnen Ihr Assistent die Lage und Handhabung der Sicherheitseinrichtungen.

Dazu sollten Sie sich folgende Standorte einprägen:

- Warnanlagen (Feuermelder, hausinterne Notrufanlage, Telefon)
- Absperrvorrichtungen
- Fluchtwege
- Brandbekämpfungsmittel (Feuerlöscher, Löschdecken, Notduschen)
- Erste-Hilfe-Einrichtungen (Verbandskasten, Trage)

**4. Verhalten bei Gefahr**

- Bei Ertönen eines Alarmtones ist das Gebäude sofort auf einem der Fluchtwege über den D-Flügel zu verlassen. Folgen Sie den Anweisungen Ihres Assistenten!
- Bei Ausbruch eines Brandes sind die Versorgungseinrichtungen für Gas und Elektroenergie zu schließen. Brennende Personen werden unter der Notdusche gelöscht bzw. bei wasserunlöslichen brennenden Substanzen in eine Löschdecke eingewickelt.
- **Notruf:** Rettungsdienste (Feuerwehr, Medizinische Hilfe/bzw. Durchgangsarzt, Polizei) über Nottelefon im Saal nach folgendem Schema informieren:
  - Was ist geschehen
  - Was brennt ?
  - Wo?
  - Wie groß ist die Gefahr?
  - Wer meldet?

Rettungsdienst auf der Straße vor dem Gebäude erwarten und einweisen.

**5. Unfallmeldung**

Jeder Praktikumssteilnehmer ist gegen Unfall versichert. Allerdings gilt Unfallvermeidung durch genaues Einhalten der Sicherheitsbestimmungen als oberstes Gebot.

Melden Sie Ihrem Assistenten **alle**, auch harmlos erscheinende Vorkommnisse, wie

- unbeabsichtigtes Einatmen von Gasen und Dämpfen
- Hautkontakt mit Chemikalien
- kleinere Schnittwunden

## 6. Erste Hilfe

Sie dient als unmittelbare Sofortmaßnahme und richtet sich nach der Art der Verletzung. Ihr sollte in der Regel eine ärztliche Behandlung folgen. In allen Fällen Selbstschutz beachten!

- Personen aus dem Gefahrenbereich bergen und an die frische Luft bringen.
- Kleiderbrände löschen.
- Verletzte Person bis zum Eintreffen des Rettungsdienstes beaufsichtigen.
- Atmung und Kreislauf überwachen.
- Mit Chemikalien benetzte Kleidung entfernen, Haut mit Wasser und Seife reinigen.
- Bei Augenverätzungen mit weichem Wasserstrahl (Augendusche) spülen.
- Nach Verschlucken *ätzender* Stoffe **kein** Erbrechen herbeiführen! Viel Wasser trinken.
- Nach Verschlucken *nichtätzender* Stoffe viel Wasser trinken und möglichst Erbrechen herbeiführen.
- Bei Bewusstlosigkeit und vorhandener Atmung in die stabile Seitenlage bringen, sonst mit Beatmung beginnen (bei Herzstillstand Wiederbelebung).
- Blutungen stillen, Verbände anlegen, Einmalhandschuhe verwenden.
- Brandwunden steril abdecken, keine Brandsalbe verwenden, den Arzt aufsuchen.
- Erbrochenes und Chemikalien sicherstellen.

### III. Betriebsanweisung

1. Ordnung, Sicherheit und Sauberkeit sind die obersten Grundprinzipien für das Arbeiten im chemischen Labor.
2. Die Sicherheitsvorschriften (vgl. folg. Seite) sind einzuhalten; den Anweisungen der Assistenten und des Praktikumsleiters ist unbedingt Folge zu leisten. Jeder Teilnehmer hat sich vor Beginn des Praktikums über dessen Inhalt entsprechende Kenntnisse zu verschaffen. (Überprüfung durch Assistenten).
3. Am Arbeitsplatz ist größte Sauberkeit zu halten; verschüttete Chemikalien sind unverzüglich in geeigneter Weise zu entfernen. Am Ende der Praktikumsstages sind alle Geräte mit dest. Wasser zu spülen. Das Platzinventar ist auf Vollständigkeit zu überprüfen und der Arbeitsplatz beim Assistenten abzumelden, der durch seine Unterschrift die ordnungsgemäße Durchführung des Praktikums bestätigt.
4. Alle benötigten Chemikalien werden in Vorratsflaschen bereitgestellt. Es ist nur so viel zu entnehmen, wie für den entsprechenden Versuch benötigt wird, *keinesfalls* dürfen Chemikalien *in die Vorratsbehälter zurückgegeben* werden.
5. Die Entsorgung der Abfälle erfolgt in bereitgestellten, gekennzeichneten Entsorgungsbehältern (im Abzug bzw. am Ausguss). In den Ausguss dürfen nur Spülwasser und unbedenkliche Abfälle gegeben werden.
6. Alle verwendeten Chemikalien sind in eine Gefahrstoffklasse eingeordnet, die überwiegende Mehrzahl als mindergiftig (Xn). Die Gefahrensymbole (Vorratsflasche), eine Zuordnung zu den Gefahrstoffklassen sowie Sicherheitsratschläge (S-Sätze) und Gefahrenhinweise (R-Sätze), vgl. Anhang, hängen in jedem Labor aus. Beim Einsatz besonders gefährlicher Chemikalien werden zusätzliche Hinweise gegeben. Jeder Studierende ist verpflichtet, sich vor Beginn des Praktikums über Sicherheitsratschläge, Gefahrenhinweise und Entsorgungsvorschriften zu informieren.
7. Die Arbeit mit Spezialgeräten erfolgt nur unter Anleitung durch den Assistenten.
8. Die aufgeführten **Versuche, Aufgaben und Analysen** werden **in Gruppen zu je zwei Studenten** durchgeführt.  
**Prüfungsanalysen** führt jeder Student einzeln aus; sie werden mit Punkten bewertet.
9. Ein Praktikumsschwerpunkt gilt dann als abgeschlossen, wenn
  - die vorgeschriebenen praktischen Arbeiten erfolgreich durchgeführt wurden,
  - die im Text enthaltenen Tabellen ausgefüllt und die Fragen beantwortet sind,
  - der Arbeitsplatz nach gründlicher Reinigung komplett beim Assistenten abgemeldet wurde.

#### IV. Sicherheitsvorschriften

- Für das chemische Praktikum ist geeignete Bekleidung und festes, geschlossenes Schuhwerk erforderlich. Während der gesamten Praktikumszeit ist ein vorn zu schließender weißer Kittel aus Leinen oder Baumwolle (bitte mitbringen, Kittel aus synthetischem Material sind nicht erlaubt) sowie eine Schutzbrille (am Arbeitsplatz vorhanden) zu tragen.
- Schutzhandschuhe aus dünnem Gummi werden empfohlen.
- Jacken, Mäntel und Taschen (mit Ausnahme von Wertsachen) sind außerhalb des Praktikumsraumes aufzubewahren. Für Wertsachen stehen Schließfächer zur Verfügung.
- Vor Beginn des Praktikums hat sich jeder Student über die Lage von Feuermeldern, Feuerlöschern, Löschbrausen, Löschdecken, Löschsand, Absperrorganen für Gas, Wasser und Elektroenergie sowie Erste-Hilfe-Boxen zu informieren.
- Essen, Trinken und Rauchen ist in den Praktikumsräumen verboten.
- Unfälle, auch kleinere, harmlos aussehende Schnittverletzungen sowie Defekte an Geräten und Einrichtungen sind sofort dem Assistenten oder dem Praktikumsleiter zu melden. Diese leiten die notwendigen Maßnahmen ein.
- Die Mitnahme von Chemikalien und Geräten aus dem Praktikum ist grundsätzlich verboten.
- Das Erhitzen von Flüssigkeiten im Reagenzglas über dem Bunsenbrenner hat vorsichtig zu erfolgen (nicht weiter als zu  $\frac{1}{4}$  des Gesamtvolumens füllen, Öffnung vom Körper weg und nicht in Richtung auf andere Personen halten, ständig leicht schütteln). Brennbare organische Substanzen sind in einem Wasserbad zu erhitzen. Nicht benötigte Bunsenbrenner sind nach Gebrauch wieder abzustellen (Hahn am Labortisch, nicht am Regulierventil!).

## Allgemeine Platzausrüstung<sup>1</sup>

Anzahl	Gerät
1	Maßkolben 500 ml,
4	Maßkolben <sup>2</sup> 100 ml,
1	Messzylinder 50 ml,
2	Büretten <sup>3</sup> 25 ml,
2	Stative,
2	Bürettenklemmen,
2	Bürettentrichter,
8	Weithalsrlenmeyerkolben 300 ml,
6	Bechergläser 50 ml,
2	Bechergläser 250 ml,
2	Vollpipetten 10 ml,
1	Pipettenpumpe,
4	Wegwerf-Pasteur-Pipetten,
1	Spritzflasche,
1	Glasstab,
1	Spatel,
1	Reagenzglasständer mit 48 Reagenzgläsern,
1	Reagenzglashalter, Holz,
2	Reagenzglasbürsten,
1	Mörser mit Pistill,
2	Uhrgläser,
1	Objektträger,
1	Glastrichter,
1	Cobaltglas,
1	Tiegelzange,
1	Bunsenbrenner mit Dreifuß und Drahtnetz,
2	Schutzbrillen.

<sup>1</sup> Überprüfen Sie vor Beginn der Versuche die Ausrüstung auf Sauberkeit und Vollständigkeit!

<sup>2</sup> Maßkolben werden vom Assistenten mit vorbereiteten Analysenlösungen ausgegeben und nach Beendigung des Praktikums **gereinigt** wieder abgegeben.

<sup>3</sup> Büretten stehen für die Komplexe 1 und 2 zur Verfügung.

## Komplex 1

### Anorganische Chemie

### Säuren und Basen, Puffersysteme - Maßanalyse

#### A. Notwendige theoretische Kenntnisse, Vorbereitung

- Säuren und Basen (Definition), Protolysereaktionen, Gleichgewichtsreaktionen
- Massenwirkungsgesetz
- pH- und pK-Wert, starke und schwache Säuren und Basen, korrespondierende Säure-Base-Paare
- Puffersysteme, HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung
- Konzentrationsmaße
- Säure-Base-Indikatoren
- Potentiometrische Titration

#### B. Medizinischer Bezug des Lehrinhaltes

Klinisch-chemische, oder auch forensische Diagnostik schließt die Bestimmung der Konzentration von Säuren oder Basen in den verschiedensten Körperflüssigkeiten bzw. im Verdauungstrakt ein. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Säuren und Basen ist die Maßanalyse.

Der pH-Wert des Blutes beträgt  $7,40 \pm 0,05$ . Dieser Wert wird durch unterschiedliche Puffersysteme konstant gehalten. Dabei macht das System Kohlensäure-Hydrogencarbonat als einziges offenes Puffersystem allein 50% der Pufferkapazität des Blutes aus.

#### C. Aufgaben

- Bestimmung des pH-Wertes von Säuren und Basen
- Darstellung einer Maßlösung (HCl) mit Bestimmung ihres Titers ( $F_N$  = Korrekturfaktor)
- **Prüfungsanalyse:** Alkalimetrische Bestimmung von HCl oder  $H_2SO_4$   
Bewertung: max. 5 Punkte
- Potentiometrische Bestimmung der Konzentration und der  $pK_S$  -Werte von  $H_3PO_4$   
(als Gruppenversuch zu je 10 Studenten)
- **Prüfungsanalyse:** Darstellung eines Puffers mit vorgegebenem pH-Wert  
Bewertung: max. 2 Punkte
- Bestimmung der Pufferkapazität eines Essigsäure-Acetat-Puffers

## D. Durchführung der Versuche

### Chemikalien

Indikatoren: Universalindikatorpapier, Methylrot.

Säuren und Basen: Konzentrierte HCl, 2 M HCl, 0.1 M HCl, 0.01 M HCl, 0.01 M NH<sub>3</sub>, 0.01 M NaOH, 1 M NaOH, 2 M NaOH, 0.5 M und 0.1 M CH<sub>3</sub>COOH, 0.5 M CH<sub>3</sub>COONa, 0.5 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.5 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0.1 M NaCl

Maßlösungen: 0.1 M NaOH, 0.1 M HCl (selbst dargestellt).

### Benutzte Lösungsmittel und Chemikalien mit Gefahrensymbolen, Gefahrenhinweisen und Sicherheitsratschlägen:

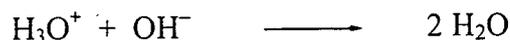
	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Konzentrierte Salzsäure	C	34 – 37	2 – 26
Methylrot-Lösung	F	11	7 – 16
2 M Natronlauge	C	35	26-37/39-45
2 M Salzsäure	X <sub>i</sub>	36/38	26-30-45

### Zentrale Geräte

Hand-pH-Meter

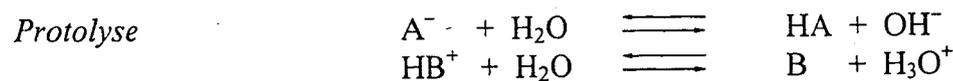
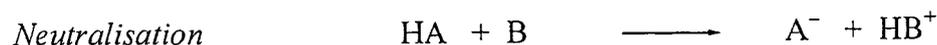
### Einführung

Der volumetrischen Bestimmung von Säuren mit Basen definierter Konzentration (Alkalimetrie) oder Basen mit Säuren definierter Konzentration (Acidimetrie) liegt die Neutralisation zugrunde.

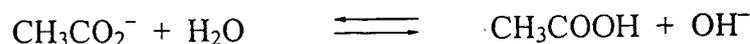


Während des Titrationsverlaufs ändert sich der pH-Wert der Lösung. Am Äquivalenzpunkt sind die Konzentrationen der Säure und der Base gleich. Bei Umsetzung einer starken Säure mit einer starken Base ist am Äquivalenzpunkt die Lösung neutral (pH = 7).

Bei Neutralisation einer schwachen Säure HA oder einer schwachen Base B entstehen die korrespondierende Base A<sup>-</sup> und die korrespondierende Säure HB<sup>+</sup>, die in Wasser einer Protolyse unterliegen.

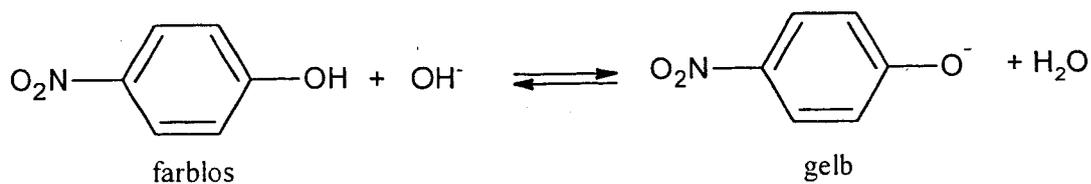


Bei der Titration von Essigsäure mittels NaOH bildet sich Natriumacetat, wobei CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> einer Protolyse unterliegt und die Reaktionslösung am Äquivalenzpunkt alkalisch reagiert.



Der pH-Wert kann potentiometrisch mittels Glaselektrode gemessen und am angeschlossenen pH-Meter abgelesen oder mittels Farbindikatoren bestimmt werden. Mit Indikatorgemischen (Universalindikator) getränkte Papierstreifen zeigen durch spezielle Farbtöne den pH-Wert einer Lösung an.

Säure-Base-Indikatoren sind Verbindungen, für die es mindestens einen charakteristischen pH-Wert gibt, bei dem ein Farbumschlag zu beobachten ist. Dabei handelt es sich häufig um schwache organische Säuren  $\text{HInd}$ , deren korrespondierende Base  $\text{Ind}^-$  eine andere Farbe aufweist. Als Beispiel sei farbloses p-Nitrophenol genannt, dessen korrespondierende Base p-Nitrophenolat intensiv gelb gefärbt ist. In diesem Praktikum verwendete Indikatoren sind in Tab.1 zusammengestellt.



**Tabelle 1.** Einige Säure-Base-Indikatoren

Indikator	pH-Wert	Farbänderung
Bromkresolgrün	3.8 - 5.4	gelb - blau
Bromphenolblau	3.0 - 4.6	gelb - blau
Methylrot	4.4 - 6.2	rotviolett - gelborange
Phenolphthalein	8.2 - 10.0	farblos - rot
Thymolblau	1.2 - 2.8 8.0 - 9.6	rot - gelb gelb - blau
Thymolphthalein	9.3 - 10.6	farblos - blau

## 1. Bestimmung des pH-Wertes von Säuren und Basen

Bestimmen Sie mit Hilfe von Universalindikatorpapier und einem pH-Meter die pH-Werte der folgenden Lösungen und vergleichen Sie die beobachteten mit den von Ihnen berechneten Werten.

Lösung	pH-Wert (Indikatorpapier)	pH-Wert (pH-Meter)	pH-Wert (berechnet)	$pH = -\log [H_3O^+]$ $pOH = -\log [OH^-]$ $pH = 14 - pOH$
0.1 M HCl	1	1,6	1	
0.01 M HCl	2	2,0	2	
0.1 M CH <sub>3</sub> COOH	3	2,6	2,9	$pH = \frac{1}{2}(pK_s - \log c)$
dest. H <sub>2</sub> O	6	7,0	7	
0.01 M NH <sub>3</sub>	9	9,6	10,6	$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c)$
0.01 M NaOH	10-12	11,1	12	

### Berechnung von pH-Werten

#### Starke Säuren und starke Basen

Bei starken Säuren und Basen liegt das Dissoziationsgleichgewicht in hinreichend verdünnten wässrigen Lösungen weitestgehend auf der Seite der dissoziierten Produkte, so dass der pH-Wert wie folgt berechnet werden kann.



$$[H_3O^+] = [HA]_0$$

$$[OH^-] = [B]_0$$

Die pH-Werte einer 0.1 M HCl bzw. 0.1 M NaOH können somit leicht berechnet werden.

$$[H_3O^+] = [HA]_0 = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$pH = -\lg 10^{-1}$$

$$pH = 1$$

$$[OH^-] = [B]_0 = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

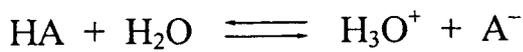
$$pOH = -\lg 10^{-1} = 1$$

$$pH = 14 - pOH$$

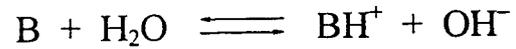
$$pH = 13$$

### Schwache Säuren und schwache Basen

Für die Protolyse von schwachen Säuren bzw. schwachen Basen gelten im allgemeinen die folgenden Gleichgewichtsreaktionen, auf die das Massenwirkungsgesetz angewendet werden kann:



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Für die Protolyse der schwachen Säure gilt  $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Der dissoziierte Anteil ist jedoch so gering, dass er gegenüber  $[\text{HA}]_0$  vernachlässigt werden kann. Damit ist die Gleichgewichtskonzentration der Säure annähernd gleich der Ausgangskonzentration  $[\text{HA}]_0$  und der pH-Wert dieser Säure kann näherungsweise wie folgt berechnet werden. Analoges gilt für die pH-Berechnung der Lösung einer schwachen Base.

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]_0}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s \cdot [\text{HA}]_0}$$

$$\text{pH} = -\lg (K_s \cdot [\text{HA}]_0)^{1/2}$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_s - 1/2 \lg [\text{HA}]_0$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \lg [\text{Säure}])$$

$$\text{pOH} = 1/2 \text{p}K_b - 1/2 \lg [\text{B}]_0$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pH} = 14 - 1/2 (\text{p}K_b - \lg [\text{B}]_0)$$

Der pH-Wert einer 0.1 M Essigsäure ergibt sich also wie folgt:

$$\text{pH} = 1/2 \cdot 4.76 - 1/2 \cdot \lg 10^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.38 + 0.5$$

$$\text{pH} \approx 2.9$$

**Tabelle 2.** pK-Werte einiger korrespondierender Säure-Base-Paare

Säure	pK <sub>s</sub>	Base	pK <sub>b</sub>
HI	-8	I <sup>-</sup>	22
HBr	-6	Br <sup>-</sup>	20
HCl	-6	Cl <sup>-</sup>	20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	17
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0	H <sub>2</sub> O	14
HNO <sub>3</sub>	-1.32	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.32
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.92	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.08
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.96	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12.04
CH <sub>3</sub> COOH	4.76	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	9.24
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	4.9	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	9.1
(H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	6.46	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.54
H <sub>2</sub> S	7.06	HS <sup>-</sup>	6.94
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.21	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.79
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.21	NH <sub>3</sub>	4.79
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10.4	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3.6
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.68
H <sub>2</sub> O	14	OH <sup>-</sup>	0

Kommerzielle konzentrierte Salzsäure hat eine Dichte von  $d_4^{20} = 1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; sie besitzt eine Konzentration von etwa 37 Ma.-% bzw. 12 mol/l. Sollen aus dieser 500 ml einer 0.1 M Salzsäure hergestellt werden, so wird folgende Berechnung durchgeführt:

Da die Menge an gelöstem Stoff (HCl) in beiden Lösungen gleich sein muss, gilt:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$12 \text{ mol/l} \cdot V_1 = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 500 \text{ ml}$$

$$V_1 = \frac{500 \text{ ml} \cdot 0,1 \text{ mol/l}}{12 \text{ mol/l}} = 4,17 \text{ ml konz. HCl}$$

## 2a) Darstellung einer HCl-Maßlösung

Füllen Sie einen sauberen, beschrifteten Maßkolben (500 ml) mit etwa 300 ml destilliertem Wasser und geben Sie dann 4.2 ml konzentrierte Salzsäure hinzu. Nach Umschwenken wird bis zum Eichstrich destilliertes H<sub>2</sub>O nachgefüllt. Durch intensives Umschütteln wird eine homogene Konzentration garantiert. Die Lösung ist nicht exakt eingestellt; sie bekommt daher einen Korrekturfaktor  $F_N$ , der diese Abweichung ausgleicht.

Dazu wird die bereitete HCl gegen eine bereitstehende, exakt eingestellte 0.1 M NaOH ( $F_N = 1.000$ ) titriert.

Bezogen auf die Sollkonzentration kann die reale Konzentration der von Ihnen hergestellten Lösung größer oder kleiner als 0,1 M sein. Entsprechend erhält eine zu gering konzentrierte HCl einen Faktor  $F_N < 1.000$  und eine zu hoch konzentrierte einen Faktor  $F_N > 1$ .

$$F_N = \frac{\text{ml vorgelegte NaOH } (F_N = 1.000) \quad 10 \text{ ml}}{\text{ml verbrauchte HCl} \quad \dots \text{ ml}}$$

## 2b) Bestimmung des Faktors $F_N$ einer HCl-Maßlösung

Man gibt in einen Weithalslerlenmeyerkolben (300 ml) 10.0 ml 0.1 M NaOH (Vollpipette), 2-3 Tropfen Methylrot und etwa 40 ml destilliertes Wasser. Unter kreisendem Schwenken des Kolbens tropft man nun aus einer Bürette die hergestellte, etwa 0.1 M Salzsäure bis zum Farbumschlag des Indikators. Der Vorgang wird dreimal wiederholt.

Indikator: Methylrot

Titration	Verbrauch (ml)
1.	10,90
2.	11,00
3.	10,95
Mittelwert (ml):	10,95

$$F_N = \frac{10 \text{ ml}}{10,95 \text{ ml}}$$

$$F_N = 0,91 \dots \dots \dots$$

### 3. Alkalimetrische Bestimmung von HCl

mit Aquadum.

Die erhaltene Analysenlösung (HCl) wird im Maßkolben auf 100 ml aufgefüllt (Eichmarke beachten, Maßkolben zur Durchmischung gründlich schütteln). In drei Weithalservolumenkolben (300 ml) werden je 10.0 ml abpipettiert und bis zu einem Volumen von etwa 50 ml destilliertes Wasser zugesetzt. Jede der drei Lösungen wird nach Zugabe von 2-3 Tropfen Methylrot bis zum Indikatorumschlag mit 0.1 M NaOH titriert.

Indikator: Methylrot

M (HCl) = 36.45 g/mol; 1 ml 0.1 M NaOH = 3.645 mg HCl

$$m = c \cdot V \cdot M$$

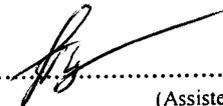
$$= 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,00953 \text{ l} \cdot 36,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$= 347,37 \text{ mg}$$

Prüfungsanalyse Nr.: 22...

	Titration	Verbrauch (ml)
	1.	9,60
	2.	9,50
	3.	9,50
	Mittelwert (ml):	9,53
Gesamtmenge HCl (mg) in 100 ml Lösung:		347,37

Erreichte Punkte: ..... 5 .....

.....  .....  
(Assistent)

### 4. Potentiometrische Bestimmung der Konzentration und der pK<sub>S</sub>-Werte von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Phosphorsäure ist eine dreiprotonige Säure. Die Dissoziation der beiden ersten Stufen kann potentiometrisch bei der Titration mit einer starken Base verfolgt werden.



Die in einem 200 ml Becherglas bereitgestellte Analysenlösung (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) wird mit 50 ml Wasser versetzt, die gut mit dest. Wasser gespülte Elektrode senkrecht in der Lösung platziert und ein kleines Magnetrührstäbchen eingebracht. Unter Anleitung des Assistenten und intensivem Rühren (Magnetrührwerk) wird nun in Schritten von 0,5 ml mit 1 M NaOH titriert. Nach jeder Zugabe wird der sich einstellende pH-Wert registriert. Aus den Wertepaaren wird die Titrationskurve in das beiliegende Diagramm eingezeichnet.

- Bestimmen Sie daraus graphisch die Äquivalenzpunkte und die  $pK_s$ -Werte der ersten und zweiten Dissoziationsstufe!
- Berechnen Sie die Menge an Phosphorsäure (in mg), die in der bereitgestellten Lösung enthalten war!

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.00$$

$$\text{eine Stufe: } 1 \text{ ml } 1 \text{ N NaOH} = 98.0 \text{ mg H}_3\text{PO}_4$$

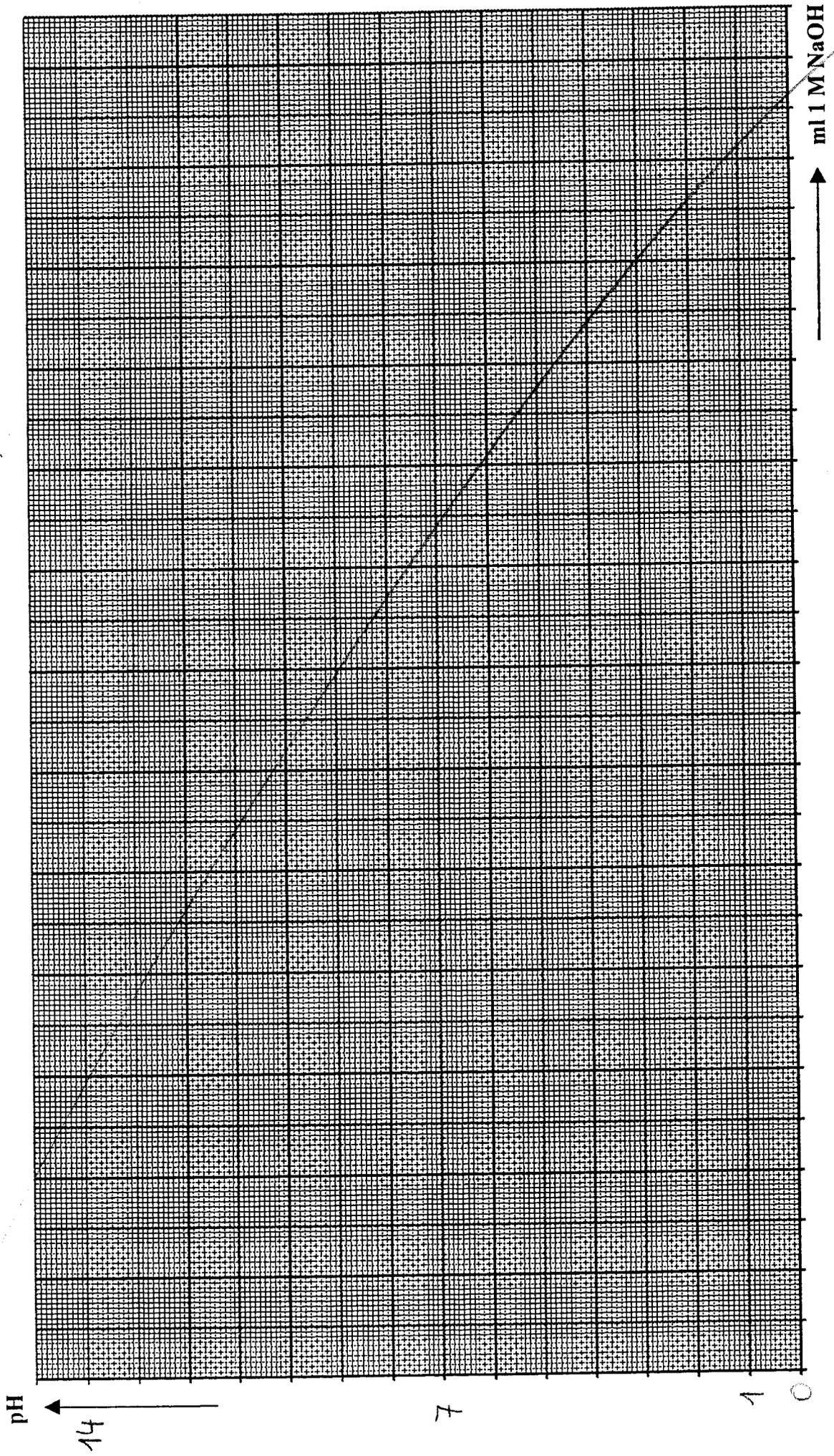
$$\text{zwei Stufen: } 1 \text{ ml } 1 \text{ N NaOH} = 49.0 \text{ mg H}_3\text{PO}_4$$

Analyse Nr.: .....

Titration	Verbrauch (ml)	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (mg) in der Analysenlösung	$pK_s$ -Wert
für 1. Stufe			
für 2. Stufe			
Mittelwert $\text{H}_3\text{PO}_4$ (mg) in der Analysenlösung:			

z.B.  
11,480  
11,490

# Titration curve of Phosphoric acid



## Puffersysteme

Pufferlösungen enthalten schwache Säuren und ihre Alkalimetallsalze (oder schwache Basen und die entsprechenden Salze einer starken Säure), also eine Säure und ihre korrespondierende Base. Bei Zugabe von Säuren oder Basen vermögen sie im Bereich der Pufferkapazität den pH-Wert stabil zu halten. In Organismen spielen Größe und Konstanz des pH-Wertes eine wesentliche Rolle. Um stoffwechselbedingte Schwankungen zu kompensieren, verfügen sie über Puffersysteme, die den pH-Wert in sehr engen Grenzen halten. Als Modellpuffer betrachten wir den Essigsäure-Acetat-Puffer. Bei Zugabe von Säure ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) werden die Protonen von der konjugierten Base des Puffers gebunden. Es kommt zur Erhöhung der Konzentration der schwachen Säure, die nur schwach dissoziiert. Der pH-Wert bleibt praktisch konstant. Bei Zugabe von Base ( $\text{OH}^-$ ) kommt es nicht zur Verschiebung des pH-Wertes, weil undissoziierte Essigsäure die Base weitgehend neutralisiert.



## Berechnung des pH-Wertes von Pufferlösungen

Pufferlösungen lassen sich wie schwache Säuren oder schwache Basen behandeln. Zur Berechnung des pH-Wertes einer solchen Lösung werden die Ausdrücke des MWG herangezogen.



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Die dort getroffene Vereinfachung  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$  bzw.  $[\text{OH}^-] = [\text{HA}]$  gilt hier jedoch nicht, da zur schwachen Säure HA die korrespondierende Base  $\text{A}^-$  zugesetzt wurde.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \text{p}K_s + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Da durch die Protolyse die Ausgangskonzentrationen  $[\text{HA}]_0$  und  $[\text{A}^-]_0$  kaum verändert werden, können diese als Gleichgewichtskonzentrationen verwendet werden (HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung).

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \lg \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0} \quad \text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{[\text{A}^-]_0 \text{ Base}}{[\text{HA}]_0 \text{ Säure}}$$

Bei gleichen Konzentrationen von Säure und korrespondierender Base gilt  $\text{pH} = \text{p}K_s$ .

### 5a) Darstellung eines Puffers mit vorgegebenem pH-Wert

Berechnen Sie mittels der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung für einen vorgegebenen pH-Wert das Verhältnis von Säure und Base und die erforderlichen Mengen (in ml) an 0,5 M Base bzw. Säure für eine Gesamtmenge von 40 ml Pufferlösung. Zur Verfügung stehen dafür 0,5 M Essigsäure / 0,5 M Natriumacetat-Lösung bzw. 0,5 M Lösungen von Natrium-dihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat. Fertigen Sie die Pufferlösung an und überprüfen Sie deren pH-Wert mittels Hand-pH-Meter.

Prüfungsanalyse Nr. ...12...

vorgegebener pH-Wert: ...4,4...

gewähltes Puffersystem: ...Acetat-Puffer.....

Berechnung:  $\text{pH} - \text{p}K_s = \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$   $1,631 = 40 \text{ ml}$   $40 \text{ ml} - 24,52 \text{ ml}$

$4,4 - 4,6 = \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$   $1,0 = x$   $= 15,48 \text{ ml}$

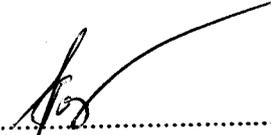
$10^{-0,2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$   $x \cdot 1,631 = 40 \text{ ml} \cdot 1,0$

$x = 24,52 \text{ ml}$

Mengenverhältnis Säure : Base	entspricht:	Lösungsmenge:
<u>1 : 0,631</u>		<u>24,52 ml 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH</u> <u>15,48 ml 0,5 M CH<sub>3</sub>COONa</u>

gefundenener pH-Wert: ...4,4...

Erreichte Punkte: ...2.....

  
.....  
(Assistent)

**5b) Bestimmung der Pufferkapazität eines Essigsäure-Acetat-Puffers**

Mischen Sie 5 ml 0,5 M Essigsäure und 5 ml 0,5 M Natriumacetat-Lösung, die Sie aus je einer OPTIFIX-Dosiereinrichtung entnehmen, durch Umschütteln. Dann geben Sie 10 Tropfen Thymolblau zu und verteilen die Mischung gleichmäßig auf zwei Reagenzgläser. Ein Reagenzglas wird unter Schütteln bis zum Farbumschlag gelb-rot tropfenweise mit 2 M HCl und das andere bis zum Farbumschlag gelb-blau mit 2 M NaOH versetzt. Notieren Sie die Anzahl der Tropfen. Anschließend wird der Versuch mit 0,1 M NaCl-Lösung anstelle der Pufferlösung wiederholt.

Verbrauch (Tropfen)	Essigsäure-Acetat-Puffer	0,1 M NaCl-Lösung
2 M HCl		
2 M NaOH		

## E. Übungsaufgaben

- Beschreiben Sie Säuren und Basen gemäß der Definitionen nach BRÖNSTEDT und LEWIS und nennen Sie entsprechende Verbindungen als Beispiele.
- Was versteht man unter Autoprotolyse? Nennen Sie Beispiele.
- Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für die erste Dissoziationsstufe der Phosphorsäure.
- Beschreiben Sie das Verhalten der folgenden Säuren in wässriger Lösung: Salzsäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Ameisensäure.
- Welchen pH-Wert besitzt eine 0.1 M  $\text{HNO}_3$ ?
- Welche Molarität besitzt eine Salzsäure, die 73 g HCl pro Liter enthält?
- Wieviel Gramm Schwefelsäure sind in einem Liter 2 M Schwefelsäure enthalten?
- Wieviel normal ist eine Schwefelsäure, die 98 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro Liter enthält?
- Skizzieren Sie den pH-Verlauf folgender Titrationsen: starke Säure - starke Base, starke Base - starke Säure, schwache Säure - starke Base, schwache Base - starke Säure.
- Skizzieren Sie den Titrationsverlauf von Phosphorsäure mit NaOH über alle drei Dissoziationsstufen.
- Beschreiben Sie die Pufferwirkung folgender Systeme:  
 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
- Welche Puffersysteme wirken im menschlichen Blut? Welche Anteile an der Gesamtpufferkapazität haben sie? Wie ist die Pufferkapazität definiert?
- Worin besteht die Besonderheit des Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffers im Blut?

## Komplex 2

### Anorganische Chemie

### Komplexbildung, Oxidation, Reduktion – Maßanalyse

#### A. Notwendige theoretische Kenntnisse, Vorbereitung

- Koordinationsverbindungen, Ligandtypen
- Natürlich vorkommende Komplexe
- Komplexometrie
- Redoxreaktionen, NERNST'sche Gleichung

#### B. Medizinischer Bezug des Lehrinhaltes

In der Biosphäre sind Koordinationsverbindungen essentiell. Sie kommen jedoch nur in sehr geringen Konzentrationen vor, wobei von der niedrigen Konzentration nicht auf eine geringe Bedeutung geschlossen werden darf. Ein spezieller Ligandentyp - Chelatliganden - findet eine breite Anwendung in der Analytik, aber auch in Medikamenten.

Chemische Energiespeicherung und -umwandlung wie z.B. bei Photosynthese und Intrazellulärstoffwechsel werden durch Redoxreaktionen vermittelt. Die elektrochemische Spannungsreihe bildet dafür den quantitativen Bezug. So ist Blut ein starkes Reduktionsmittel ( $E = -0,21$  V gegenüber der Kalomelektrode). Dieses Potential kann durch Krankheiten erniedrigt und durch hohe Vitamin C - Gaben regeneriert werden.

Die maßanalytische Erfassung von Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln kann mittels oxidimetrischer Methoden erfolgen. Häufig kommen Manganometrie oder Iodometrie zur Anwendung. Mittels Iodometrie kann beispielweise der Gehalt einer Lösung des Reduktionsmittels Vitamin C bestimmt werden.

#### C. Aufgaben

- Bestimmung des pH-Wertes von Salzlösungen
- Komplexbildungsreaktionen des Kupfers
- Bestimmung des Titers einer EDTA-Lösung (Komplexometrische Übungstitration)
- **Prüfungsanalyse:**  
Komplexometrische Bestimmung einer  $MgCl_2$ -Lösung  
Bewertung: max. 5 Punkte
- Versuch zur elektrochemischen Spannungsreihe
- **Analyse:** Iodometrische Bestimmung des Gehaltes an Vitamin C

## D. Durchführung der Versuche

### Chemikalien

Indikatoren:	Universalindikatorpapier, Thymolblau, Eriochromschwarz T, Stärkelösung
Reine Substanzen:	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, NaCl, Ethylenglykol, Kaliumnatriumtartrat, Biuret, Kupferspäne, Magnesiumspäne, Zinkspäne
Lösungen:	2 M HCl, 0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2 M NaOH, 2 M NH <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl-Pufferlösung, 0.1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0.1 M NH <sub>4</sub> Cl, 0.1 M KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 0.1 M NaCl, 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> (10 %), ZnSO <sub>4</sub> (10%).
Maßlösungen:	0.1 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.05 M KI/I <sub>2</sub> , 0.01 M EDTA, 0.01 M MgCl <sub>2</sub> .

### Benutzte Lösungsmittel und Chemikalien mit Gefahrensymbolen, Gefahrenhinweisen und Sicherheitsratschlägen:

	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Kupfer(II)sulfat Pentahydrat	X <sub>n</sub>	22-36/38	22
0,1 M Kupfersulfat-Lösung	X <sub>n</sub>	22	
Ethylenglykol	X <sub>n</sub>	22	
2 M Natronlauge	C	35	26-37/39-45
Biuret	X <sub>i</sub>	36/37/38	26-36
Triethanolamin	X <sub>i</sub>	36/37/38	26-36
Kupfersulfat-Lösung, 10 %ig	X <sub>n</sub> , N	36/38-50/53	22-60-61
Zinksulfat-Lösung, 10 %ig	X <sub>i</sub> , N	36/38-50/53	23.1-25
Magnesiumspäne	F	11-15	7/8-43,11
LUGOL'sche Lösung (I <sub>2</sub> /KI)	X <sub>n</sub>	42/43	23-36/37-45
2 M Schwefelsäure	X <sub>i</sub>	36/38	26-30-45
2 M Salzsäure	X <sub>i</sub>	36/38	26-30-45
2 M Ammoniak-Lösung	X <sub>i</sub>	36/37/38	26-36-45

### Protonenübertragung beim Lösen von Salzen

Die meisten Anionen sind mehr oder minder stark basisch. Kationen, wie NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oder höher geladene, hydratisierte Metallionen, z.B. [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, verhalten sich wie Säuren. Beim Lösen von Salzen, die stärker basische oder saure Ionen enthalten, muss deshalb eine Protolyse eintreten, und es entstehen die Ionen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> oder OH<sup>-</sup>. Der pH-Wert eines sauren oder basischen Salzes lässt sich berechnen wie der pH-Wert von schwachen Säuren oder schwachen Basen (vgl. S. 14).

Lösung eines sauren Salzes  $\text{pH} = 1/2 \text{pK}_s - 1/2 \lg [\text{Salz}]$

Lösung eines basischen Salzes  $\text{pOH} = 1/2 \text{pK}_b - 1/2 \lg [\text{Salz}]$

$$\text{pH} = 14 - 1/2(\text{pK}_b - \lg [\text{Salz}])$$

## 1. Bestimmung des pH-Wertes von Salzlösungen

Bestimmen Sie den pH-Wert folgender Salzlösungen bekannter Konzentration mittels Indikatorpapier und einem pH-Meter und erklären Sie die Beobachtung.

Lösung	Konzentration	pH-Wert (Indikatorpapier)	pH-Wert (pH-Meter)	pH-Wert (berechnet)
NaCl	0,1 M	7	6,9	7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1 M	12	10,7	11,7
NH <sub>4</sub> Cl	0,1 M	5	5,5	5,1
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	0,1 M	3	3,4	2,95

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \log 10^{-1})$$

$$= \frac{1}{2} (pK_s - \log 10^{-1})$$

$$= \frac{1}{2} (9,21 + 1)$$

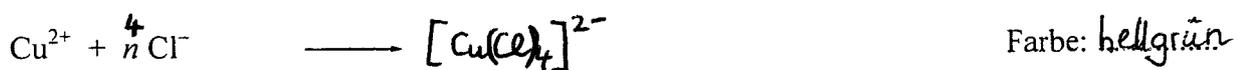
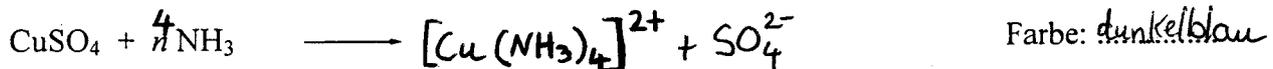
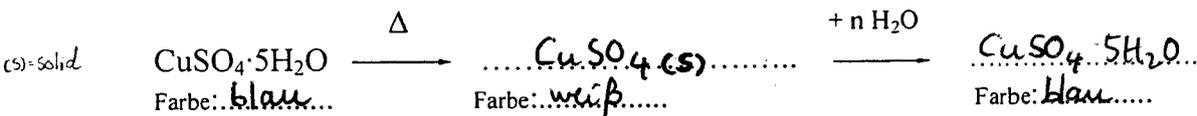


### Komplexbildung

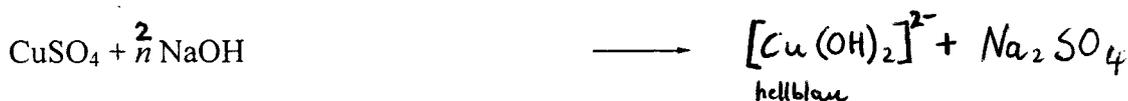
$$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = \frac{1}{2} (pK_s - \log 10^{-1}) = \frac{1}{2} (4,9 + 1) = 2,95$$

## 2. Komplexbildungsreaktionen des Kupfers

In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O über der Bunsenbrennerflamme erhitzt und das entweichende Wasser restlos vertrieben. Nach Abkühlen wird das entwässerte Kupfersulfat auf drei Reagenzgläser verteilt und dann das erste mit 3 ml destilliertem Wasser, das zweite mit 3 ml 2 M NH<sub>3</sub>-Lösung und das dritte mit 2 ml destilliertem Wasser und mehreren Spatelspitzen NaCl versetzt. Notieren Sie die Beobachtungen.



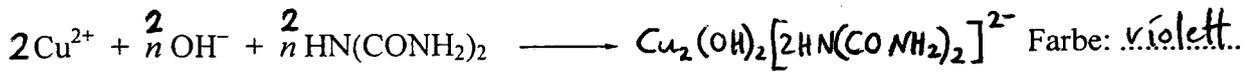
Etwa 3 ml 0.1 M Kupfersulfat-Lösung werden tropfenweise mit etwa 3 ml verdünnter NaOH versetzt. In einem zweiten Reagenzglas werden zu 3 ml einer 0.1 M Kupfersulfat-Lösung ca. 1 ml Ethylenglykol und anschließend 3 ml verdünnte NaOH gegeben. Erklären Sie die Beobachtungen (Chelatbildner werden beispielsweise bei Schwermetallvergiftungen verabreicht).



Etwa 3 ml einer 0.1 M Kupfersulfat-Lösung werden mit 2 Tropfen verdünnter NaOH versetzt, wobei ein Niederschlag entsteht. Durch Zugabe von 1-2 Spatelspitzen Kaliumnatriumtartrat geht der Niederschlag wieder in Lösung (FEHLING'sche Lösung). Diese Lösung dient zum

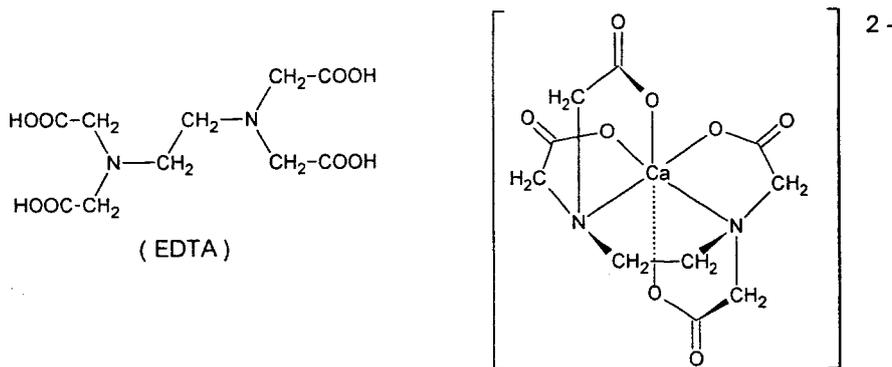
Nachweis reduzierender Verbindungen, so z.B. von Zuckern (Zuckerbestimmung im Harn, vgl. Kompl. 5 und 6).

Etwa 1 ml einer 0.1 M Kupfersulfat-Lösung und 2 ml Wasser werden mit einer großen Spatelspitze Biuret versetzt und die Lösung dann alkalisch gemacht. Eine positive Farbreaktion weist auf das Vorhandensein von zwei oder mehreren CO-NH-Gruppen hin. Sie ist Grundlage für die colorimetrische Eiweißbestimmung in der klinischen Chemie (vgl. Kompl. 6).

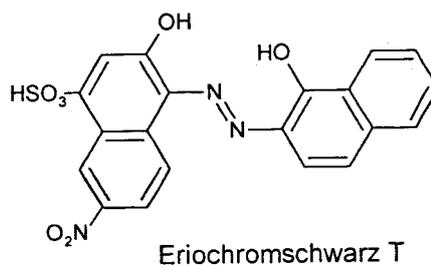


### Komplexometrische Titration

Das Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  ist in der analytischen Chemie der am häufigsten verwendete Chelatbildner. Nahezu alle Metalle können durch direkte Titration oder eine indirekte Methode mit EDTA quantitativ erfasst werden.



Die Titration beruht darauf, dass der zu bestimmenden Metallsalz-Lösung ein Indikator zugesetzt wird, der mit dem Metallion einen farbigen Komplex bildet. Im neutralen und basischen Medium liegt EDTA als Ethylentetraacetat (sechszähliger Ligand) vor und ergibt mit dem gleichen Metallion einen stabileren Komplex als der Indikator. Dadurch wird der Indikator wieder freigesetzt. Da der metallfreie Indikator eine andere Farbe hat als der Metall-Indikator-Komplex, kommt es zum Farbumschlag. Ein häufig verwendeter Indikator ist Eriochromschwarz T (Metall-Indikator-Komplex  $\text{H}_2\text{Ind}^-$  rot,  $\text{HInd}^{2-}$  blau,  $\text{Ind}^{3-}$  orange):



### 3. Bestimmung des Titers einer EDTA-Lösung (Komplexometrische Übungstitration)

Man pipettiert in vier Weithalservolumenkolben (300 ml) jeweils 10.0 ml 0.01 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung ( $F_N = 1.000$ ), setzt ca. 30 ml destilliertes Wasser, 1 Tropfen Eriochromschwarz T sowie 5 ml  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer (warum?) zu. Es entsteht ein weinroter Indikatorkomplex. Nun wird mit 0.01 M EDTA bis zum Umschlag weinrot - hellblau titriert. Berechnen Sie den Mittelwert für den Verbrauch sowie den Faktor  $F_N$  für die verwendete EDTA-Lösung.

**Für einen späteren Farbvergleich heben Sie eine der Titrationslösungen auf!**

Titration	Verbrauch (ml)
1.	10,05
2.	10,00
3.	9,95
4.	9,95
Mittelwert:	9,9875

$$F_N = \frac{\text{ml vorgelegte } \text{MgCl}_2\text{-Lösung } (F_N = 1.000)}{\text{ml verbrauchte EDTA-Lösung}} \frac{10}{9,9875}$$

$$F_N = 1,001$$

Der von Ihnen berechnete Faktor sollte in der Nähe von 1.000 liegen!

#### 4. Komplexometrische Bestimmung einer $MgCl_2$ -Lösung

Die erhaltene Analysenlösung ( $MgCl_2$ ) wird im Maßkolben auf 100 ml aufgefüllt (Eichmarke beachten, Maßkolben zur Durchmischung gründlich schütteln). In drei Weithalservolumenkolben (300 ml) werden jeweils 10 ml Maßlösung abpipettiert und ca. 30 ml dest. Wasser zugesetzt. Nach Zugabe von 1 Tropfen Indikator-Lösung und 5 ml  $NH_3-NH_4Cl$ -Puffer titriert man mit 0,01 M EDTA bis zum Farbumschlag.

Indikator: Eriochromschwarz T, weinrot - hellblau  
 $M(Mg) = 24,32 \text{ g/mol}$ ; 1 ml 0.01 M EDTA = 0,2432 mg Mg

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$= 24,32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 11,8118 \text{ ml} \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$= 28,73 \text{ mg}$$

Prüfungsanalyse Nr.: 22.....

Titration	Verbrauch (ml)
1.	11,75
2.	11,85
3.	11,80
Mittelwert (ml):	11,80
Korrigierter Verbrauch ( $F_N \cdot x \text{ ml}$ ):	11,8118
Gesamtmenge Mg (mg) in 100 ml Lösung:	28,73

Erreichte Punkte: .....4.....

.....  
 (Assistent)

#### Allgemeine Anmerkungen zu Redoxreaktionen

Während bei Säure/Base-Reaktionen Protonen übertragen werden, erfolgt bei Redoxreaktionen der Austausch von Elektronen zwischen den Reaktionspartnern. Oxidation und Reduktion sind stets miteinander verknüpft. Oxidation bedeutet Abgabe, Reduktion dagegen Aufnahme von Elektronen. Reduktionsmittel sind Elektronendonatoren, Oxidationsmittel sind Elektronenakzeptoren. In einer Redoxreaktion wird folglich ein Partner reduziert, der andere oxidiert.

#### Elektrochemische Spannungsreihe

Die Einschätzung von Richtung und Ausmaß der Redoxreaktionen bedarf quantitativer Kennzahlen zur Stärke der reduzierenden bzw. oxidierenden Eigenschaften von Stoffen. Diese drücken sich in deren Redoxpotential aus. Dabei faßt man die Elektronenverschiebung als elektrischen Strom auf, der nur dann fließt, wenn zwischen den Stoffen eine Potentialdifferenz herrscht. Diese wird in Volt gemessen.

Das Potential der Halbelemente ( $E$ ) wird durch die NERNST'sche Gleichung beschrieben:

$$E = E_0 + \frac{0,06}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$E_0$  ist das Normalpotential des betreffenden Redoxpaares bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode. Im Zähler steht immer die Konzentration der oxidierten, im Nenner die der reduzierten Form des Redoxpaares. Anhand von  $E_0$  können die Metalle in einer elektrochemischen Spannungsreihe geordnet werden. So lassen sich Voraussagen treffen, ob eine Redoxreaktion spontan abläuft und welcher Partner als Reduktions- bzw. Oxidationsmittel fungiert.

### 5. Spannungsreihe der Metalle

Man stellt 7 Reagenzgläser bereit, die mit Glasfaserstift gekennzeichnet werden und trägt bei nachfolgenden Reaktionen die Beobachtungen wie Gasentwicklung (a), Farbveränderung/Trübung der Lösung (b), Veränderungen an der Metalloberfläche (c) in die Tabelle ein. Die ggf. zugehörigen Reaktionsgleichungen sind zu formulieren!

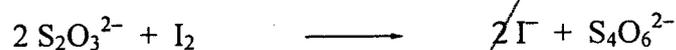
1. Einige Kupferspäne werden mit 1 ml verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen
2. Ein Magnesiumspan wird mit 1 ml verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen
3. Einige Zinkspäne werden mit 1 ml verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen
4. 1 ml Kupfersulfat-Lösung versetzt man mit einem Magnesiumspan
5. 1 ml Kupfersulfat-Lösung versetzt man mit ein paar Zinkspänen (oder Granalie)
6. 1 ml Zinksulfat-Lösung versetzt man mit einigen Kupferspänen
7. 1 ml Zinksulfat-Lösung versetzt man mit einem Magnesiumspan

	Cu	Mg	Zn
verd. $\text{H}_2\text{SO}_4$	1. a)..... b)..... c).....	2. a)..... b)..... c).....	3. a)..... b)..... c).....
$\text{CuSO}_4$ -Lsg. (10%)		4. a)..... b)..... c).....	5. a)..... b)..... c).....
$\text{ZnSO}_4$ -Lsg. (10%)	6. a)..... b)..... c).....	7. a)..... b)..... c).....	



### Bestimmung von Oxidationsmitteln – Indirekte Iodometrie

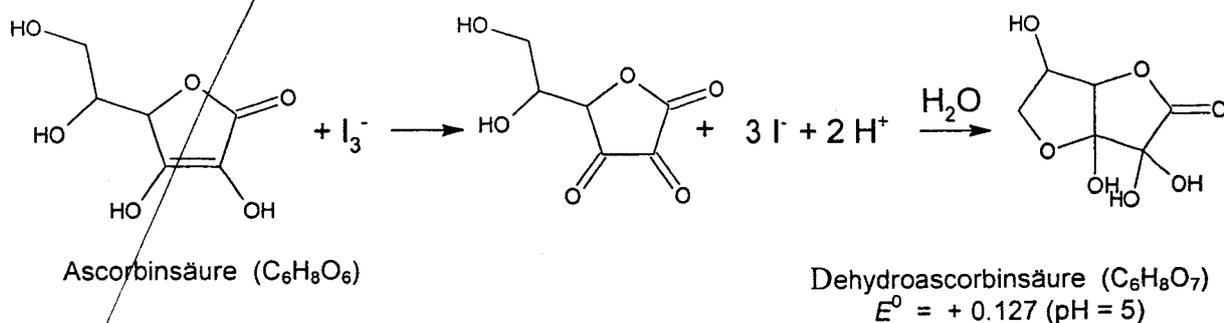
Bei der Bestimmung von Oxidationsmitteln geht man so vor, dass der zu titrierenden Lösung zunächst ein Überschuss an KI-Lösung zugesetzt wird. Das entstehende Iod, das dem Oxidationsmittel äquivalent ist, kann dann mit einer eingestellten Thiosulfat-Lösung titriert werden:



### Bestimmung von Reduktionsmitteln – Direkte Iodometrie

Reduktionsmittel, deren elektrochemisches Potential kleiner als das des Systems  $2\text{I}^-/\text{I}_2$  ist, können direkt mit einer  $\text{I}_2$ -Maßlösung titriert werden. Da Iod eine relativ geringe Löslichkeit in Wasser aufweist, wird für maßanalytische Zwecke eine Lösung von Iod in Kaliumiodid (LUGOL'sche Lösung) verwendet. Der Äquivalenzpunkt ist am Verschwinden bzw. Auftreten der charakteristischen Färbung des Iods zu erkennen. Die verwendete Lösung enthält anstelle von Iod das Ion  $\text{I}_3^-$ , wodurch eine dunkelbraune Färbung hervorgerufen wird. Auch sehr verdünnte Lösungen sind noch schwach gelb gefärbt, so dass eine Endpunktserkennung kaum möglich ist. Man fügt daher gegen Ende der Titration etwas Stärke-Lösung hinzu, wodurch die Anwesenheit selbst geringer Mengen an Iod zu einer Blaufärbung der Lösung führt (Iod-Stärke-Reaktion).

Die direkte Iodometrie kann beispielsweise verwendet werden, um Ascorbinsäure (Vitamin C) in Fruchtsäften oder auch Tabletten zu bestimmen:



Vitamin C-Gehalt (in mg/100g) in Spinat bzw. Kartoffeln 25, Orangensaft 50, Zitronensaft 60.

### 6. Iodometrische Bestimmung des Gehaltes an Vitamin C

Wegen der geringen Differenz der Standardpotentiale von  $I_2/I^-$  und Ascorbinsäure/Dehydroascorbinsäure ist es zweckmäßig, die quantitative Bestimmung der Ascorbinsäure mittel indirekter Iodometrie auszuführen. Man setzt zur Beschleunigung der Reaktion einen definierten Überschuss an LUGOL'scher Lösung zu. Das Vitamin C reduziert eine äquivalente Menge an  $I_2$  zu  $I^-$ . Das unumgesetzte Iod wird schließlich mit Thiosulfatlösung titriert.

Die erhaltene Analysenlösung (Ascorbinsäure) wird im Maßkolben auf 100 ml aufgefüllt (Eichmarke beachten, Maßkolben zur Durchmischung gründlich schütteln). In drei Weithalslerlenmeyerkolben (300 ml) werden jeweils 10.0 ml abpipettiert, mit je 20 ml dest. Wasser verdünnt, und 5 ml einer 0.05 M  $H_2SO_4$  sowie 10.0 ml 0.05 M  $I_2/KI$ -Lösung (definierter Überschuss) zugesetzt. Es wird mit 0.1 M  $Na_2S_2O_3$ -Lösung titriert, bis die Lösung gelb gefärbt ist. Nach Zugabe von 2 ml Stärke-Lösung wird bis zum Umschlag von tiefblau nach farblos titriert. Die erste Titration dient zur Orientierung für den Farbumschlag!

Indikator: Stärke, tiefblau - farblos

Ascorbinsäure, M ( $C_6H_8O_6$ ) = 176.13 g/mol; 1 ml 0.05 M  $I_2/KI$ -Lösung = 8.806 mg  $C_6H_8O_6$

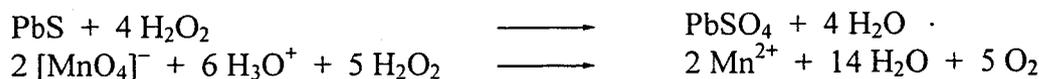
Effektiver Verbrauch = ml  $I_2/KI$  - ml  $Na_2S_2O_3$

Analyse Nr.: .....

Titration	ml $I_2/KI$ - Lösung (vorgelegt)	Verbrauch $Na_2S_2O_3$ (ml)	effektiver Verbrauch (ml $I_2/KI$ )
1.			
2.			
3.			
Mittelwert effektiver Verbrauch:			
Gesamtmenge Ascorbinsäure (mg) in 100 ml Lösung:			

### E. Übungsaufgaben

- Beschreiben Sie übliche Methoden zur Bestimmung des pH-Wertes.
- Skizzieren Sie eine Einstabmesskette (Glaselektrode und Bezugselektrode) zur pH-Wert-Messung.
- Erläutern Sie das Verhalten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  anhand der folgenden Gleichungen

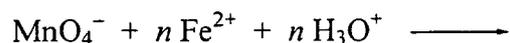


- Erläutern Sie anhand der NERNST'schen Gleichung die Abhängigkeit der oxidierenden Wirkung von  $\text{MnO}_4^-$  von der Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration. Nehmen Sie an, dass  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$  im Verhältnis 1:100 vorliegen und Sie bei pH-Werten 0 und 3 arbeiten ( $E^0 = 1.51 \text{ V}$ ).



$$E =$$

- Vervollständigen Sie die folgende Redoxgleichung und formulieren Sie Teilreaktionen für die Oxidation und Reduktion!



- Entscheiden Sie anhand der Differenz der Redoxpotentiale, welche der folgenden Reaktionen tatsächlich ablaufen!



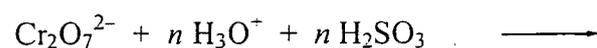
$$E_0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = +0,77 \text{ V}$$

$$E_0 (\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$$



$$E_0 (\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34 \text{ V}$$

- Vervollständigen Sie die folgende Redoxgleichung und formulieren Sie Teilreaktionen für die Oxidation und Reduktion!



- Skizzieren Sie den Versuchsaufbau zum Messen von Redoxpotentialen im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode.
- Berechnen Sie das Potential einer Wasserstoffelektrode bei 25<sup>0</sup> C ( $p_{H_2} = 1$  atm bzw. 1.013 bar) mit Hilfe der NERNST'schen Gleichung (vgl. S. 30 ), wenn die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung  $10^{-5}$  mol/l beträgt.
- Was versteht man unter einem Chelatliganden? Nennen Sie biologisch relevante Chelatkomplexe und Anwendungen von Chelatliganden in der Medizin.
- Welche der nachfolgend aufgeführten Moleküle können als Chelatligand fungieren?  
NH<sub>3</sub>,  
CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>,  
H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>COOH,  
HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH,  
HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH, HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH
- Bestimmen Sie die Oxidationsstufen der Zentralatome:  
[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Fe(SCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>.
- Wann reagiert eine wässrige Salzlösung neutral, wann sauer und wann basisch?

## Komplex 3

### Anorganische Chemie

### Reaktionen und Nachweise häufiger Kationen und Anionen - Vollanalyse

#### A. Notwendige theoretische Kenntnisse, Vorbereitung

- Element, Atomaufbau, Periodensystem
- Chemische Bindung, Massenwirkungsgesetz
- Säuren, Basen, Salze, Löslichkeitsprodukt
- Redoxreaktionen, Komplexbildung
- Starke und schwache Säuren und Basen, Anhydride
- Namen und Formeln der wichtigsten Mineralsäuren und deren Salze

#### B. Medizinischer Bezug des Lehrinhaltes

In diesem Komplex werden die im menschlichen Organismus am häufigsten vorkommenden Kationen und Anionen betrachtet. Sie alle sind mit essentiellen Stoffwechselfvorgängen verbunden. Mit diesen Versuchen soll sowohl das Verständnis für Zusammenhänge innerhalb des Periodensystems der Elemente (PSE) als auch das Grundverständnis für die Wirkungsweise der Ionen im Organismus entwickelt werden. Nur die zielgerichtete Durchführung dieser Säure-Base-, Redox- und Komplexbildungsreaktionen unter Beachtung der Stellung der Elemente im PSE, der pK-Werte, der Löslichkeiten und der Beeinflussung von Gleichgewichten erlaubt den zweifelsfreien Nachweis der hier ausgewählten Ionen.

#### C. Aufgaben

- Nachweisreaktionen der Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$
- Nachweisreaktionen der Anionen  ~~$\text{CO}_3^{2-}$~~ ,  ~~$\text{NO}_3^-$~~ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  ~~$\text{PO}_4^{3-}$~~ ,  $\text{Cl}^-$ ,  ~~$\text{I}^-$~~
- Qualitative **Prüfungsanalyse** einer Salzlösung, die folgende Ionen enthalten kann:

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$

( $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  liegen nicht nebeneinander vor)

Bewertung: max. 8 Punkte

## Chemikalien

ACKERMANN-Flaschensatz mit Reagenzien, Flaschensatz mit Grundchemikalien, Magnesiastäbchen.

### Benutzte Lösungsmittel und Chemikalien mit Gefahrensymbolen, Gefahrenhinweisen und Sicherheitsratschlägen:

	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Natriumnitrat-Lösung	Xi	36/38	26-36
Calciumnitrat-Lösung	Xi	36/38	26-36
Magnesiumnitrat-Lösung	Xi	36/38	26-36
Ammoniumoxalat-Lösung	Xn	21/22	24/25
Eisen(III)chlorid-Lösung	Xn	22-36/38	26
Kupfer(II)sulfat-Lösung	Xi	36/38	26-36
Natriumcarbonat-Lösung	X <sub>i</sub>	36/38	26-36
Trinatriumphosphat-Lösung	X <sub>i</sub>	36/38	26-36
Natriumiodid-Lösung			24/25
Bariumhydroxid-Lösung	X <sub>n</sub>	22	24/25
LUNGE's Reagenz A	C	34	23-26-45
LUNGE's Reagenz B	C	34	23-26-45
Essigsäure (Eisessig)	C	10-35	23-26-45
konzentrierte Salpetersäure	O,C	35	23-26-36-45
Ammoniummolybdat-Lösung	X <sub>i</sub>	36/37/38-52/53	26-36-61
Bariumchlorid-Lösung	X <sub>n</sub>	22	24/25
Silbernitrat-Lösung, 0.1 M	C	34	26
Ammoniak-Lösung 25%ig	X <sub>i</sub>	36/37/38	26-39
Chlorwasser	X <sub>n</sub>	20-22-31-37	7-9-23
Chloroform	X <sub>n</sub>	22-38-40-48/20/22	36/37
Ammoniumrhodanid-Lösung	X <sub>n</sub>	20/21/22-32	13
2 M Natronlauge	C	35	26-37/39-45
Eisen(II)sulfat-Lösung	X <sub>n</sub>	22-36/37/38	26-36

## Zentrale Geräte

Handspektroskop mit Stativ, Mikroskop.

Alkalimetalle =  
bilden wenig  
Niederschlag, schwerlösliche Verbindg.  
→ Flammenfärbung

## Kationennachweise

### 1. Spektralanalytischer Nachweis von Alkali- und Erdalkalimetallen

Elemente senden im atomaren gasförmigen Zustand (hohe Temperaturen) Licht charakteristischer Wellenlänge aus. Die Anregungsbedingungen sind für die einzelnen Elemente sehr verschieden. Bei Alkali- und Erdalkalimetallen genügt, wenn die Verbindung ausreichend flüchtig ist, die Temperatur der Bunsenbrennerflamme. Durch Zuordnung der Spektrallinien können die Metalle identifiziert werden. Da sich die Farben der einzelnen Elemente überdecken können, ist die Verwendung eines Handspektroskops vorteilhaft. Prinzipiell ist mit dieser Methode auch eine quantitative Auswertung des Spektrums möglich (Flammenphotometrie).

Tabelle 1. Charakteristische Spektrallinien einiger Alkali- und Erdalkalimetalle

Element	Wellenlänge (nm)	Farbe der Linie	Flammenfärbung
Lithium <sup>*</sup>	670.8	rot	rot
	610.4	orange	
Natrium	589.6	gelb	gelb
	589.0	gelb	
Kalium	789.9	rot	rotviolett <sup>1</sup>
	766.5	rot	
	404.7 <sup>2</sup>	violett	
	404.4 <sup>2</sup>	violett	
Calcium <sup>3</sup>	622.0	rot	ziegelrot
	553.3	grün	
Strontium <sup>3*</sup>	605.0	rot	karminrot
	460.7	blau	
Barium <sup>3*</sup>	524.2	grün	grün
	513.7	grün	

<sup>1</sup> Cobaltglas verwenden; <sup>2</sup> schwer erkennbar; <sup>3</sup> Sulfat zuvor reduzieren,

\* nicht in der Analyse enthalten

Die folgenden Versuche müssen im Abzug durchgeführt werden! Zum Vergleich stehen Lösungen der entsprechenden Ionen bereit.

#### 1a) Flammenfärbung

Ein Magnesiastäbchen wird durch mehrfaches Eintauchen in verdünnte Salzsäure und anschließendes Ausglühen so lange gereinigt, bis die Flamme nicht mehr gefärbt wird. Dann bringt man etwas Probelösung auf ein Uhrglas, feuchtet das Magnesiastäbchen mit verdünnter Salzsäure an, nimmt etwas von der Probelösung auf und hält das Stäbchen in die Randzone der entleuchteten Flamme. Die Flammenfärbung kann mit der im aushängenden Poster verglichen werden.

farblos = gleich = weiß

### 1b) Nachweis der Spektrallinien

Zum Nachweis der Spektrallinien wird wie unter 1a) vorgefahren und die Flammenfärbung durch ein Handspektroskop beobachtet. Anzahl und Lage der Spektrallinien sind aus dem aushängenden Poster ersichtlich.

*Das Spektroskop darf nie so nahe am Brenner stehen, dass es sich erwärmt!*

### 2. Nachweisreaktionen für einige Kationen

Für die verschiedenen Kationen werden ein oder mehrere Nachweise beschrieben; führen Sie diese Reaktionen mit den zur Verfügung gestellten Vergleichslösungen durch und ergänzen Sie unvollständige Reaktionsgleichungen.

*0,5 ml Lösung + 0,5 ml Wasser*

#### Nachweis von Natrium $\text{Na}^+$

Farbigkeit:  $\text{NaNO}_3$  farblos

Flammenfärbung: **gelb**

#### Nachweis von Kalium $\text{K}^+$

Farbigkeit:  $\text{KNO}_3$  farblos

Flammenfärbung (Cobaltglas verwenden): **violett**

Nachweis als Kaliumperchlorat

Etwa 0.5 ml der Probelösung werden tropfenweise mit Perchlorsäure versetzt bis ein farbloser Niederschlag von  $\text{KClO}_4$  entsteht.

Störung:  $\text{NH}_4^+$  **weißlicher Niederschlag**

#### Nachweis von Ammonium $\text{NH}_4^+$

Farbigkeit:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  farblos

Auf einem Uhrglas wird 1 ml Probelösung mit 1-2 ml 2 M Natronlauge versetzt:

- Charakteristischer Geruch
- Ein Streifen angefeuchtetes Unitest-Papier wird auf die konkave Seite eines zweiten Uhrglases geheftet und mit diesem schnell das erste bedeckt. Dabei darf der Unitest-Streifen keinen Kontakt zur Flüssigkeit haben.

Im Gasraum auftretendes Ammoniak färbt den Streifen blau. ✓



#### Nachweis von Magnesium $\text{Mg}^{2+}$

Farbigkeit:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  farblos

Etwa 1 ml der Probelösung wird mit 1 ml Wasser und einer Spatelspitze  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt (auf vollständige Lösung des Salzes achten) und danach ammoniakalisch gemacht. Bei Zugabe von Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung fällt ein farbloser Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat aus. ✓

Farblose, prismatische Kristalle (Mikroskop)

Störung:  $\text{Ca}^{2+}$  und Schwermetallionen

*→ Filtersystem*

*2-3 Tr.  $\text{NH}_3$  zugeben (ca. 1)*

*Analyse verdünnen!*

**Nachweis von Calcium  $\text{Ca}^{2+}$**  Handspektrometer: rot  
 Farbigkeit:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  farblos

Nachweis als  $\text{CaCO}_3$

Zu etwa 1 ml ammoniakalischer Probelösung wird Ammoniumcarbonat zugesetzt.  $\text{CaCO}_3$  fällt als farbloser Niederschlag aus, dieser Niederschlag ist in verdünnten Säuren löslich.

Störung:  $\text{Mg}^{2+}$

farblos<sup>weißer</sup> Niederschlag  $\rightarrow$  Zugabe von  $\text{HCl}$  verd.  $\rightarrow$  Auflösung  
 des Niederschlags

Nachweis als  $\text{CaC}_2\text{O}_4$

Zu etwa 1 ml Probelösung wird Ammoniumoxalat-Lösung zugesetzt. Es fällt Calciumoxalat aus. Der Niederschlag ist in verdünnter Essigsäure unlöslich, jedoch in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure löslich.  $\checkmark$

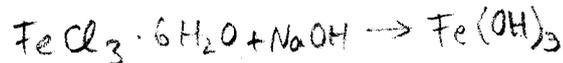
ausreichend Salzsäure hinzufügen oder Probe/Analyseflsg. verdünnen!

**Nachweis von Eisen  $\text{Fe}^{3+}$**

Farbigkeit:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hellgrün,  
 schmutziggelb

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  rosa,

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Nachweis als Hydroxid

Eine geringe Menge der Probelösung wird mit  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{NH}_3$  alkalisch gemacht. Es entsteht ein rotbrauner Niederschlag von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , der im Überschuß des Fällungsmittels nicht löslich ist.

rotbrauner Niederschlag

Nachweis als Rhodanid

Ein Tropfen der schwach  $\text{HCl}$ -sauen Probelösung wird auf einem kleinen Uhrglas mit einem Tropfen  $\text{NH}_4\text{SCN}$  versetzt. Eine blutrote Färbung zeigt das Vorhandensein von Eisen(III)-Ionen an. A. rhodanid

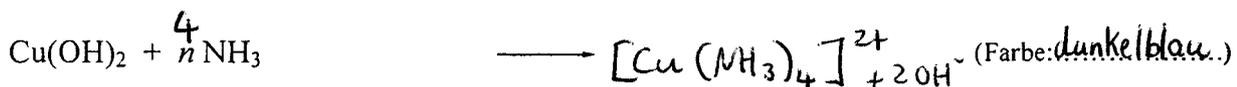
blutrote Färbung

**Nachweis von Kupfer  $\text{Cu}^{2+}$**

Farbigkeit:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  blau

Zu etwa 1 ml der Probelösung wird zunächst nur **wenig** Ammoniak gegeben, wobei ein hellblauer, gelartiger Niederschlag von Kupferhydroxid ausfällt.

Bei weiterer Zugabe von Ammoniak geht der Niederschlag wieder in Lösung



## Anionennachweise

### 3. Nachweisreaktionen für einige Anionen

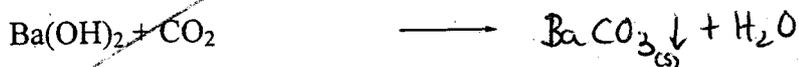
Führen Sie die angeführten Anionennachweise einschließlich der Vorversuche mit den bereitgestellten Vergleichslösungen durch und ergänzen Sie die Reaktionsgleichungen.

#### Nachweis von Carbonat $\text{CO}_3^{2-}$

a) Zu einer carbonathaltigen Probe werden einige Tropfen verdünnter Salzsäure gegeben. Gasentwicklung weist auf das Vorhandensein von  $\text{CO}_3^{2-}$  hin. ✓

b) Nachweis mittels Barytwasser (Bariumhydroxid)

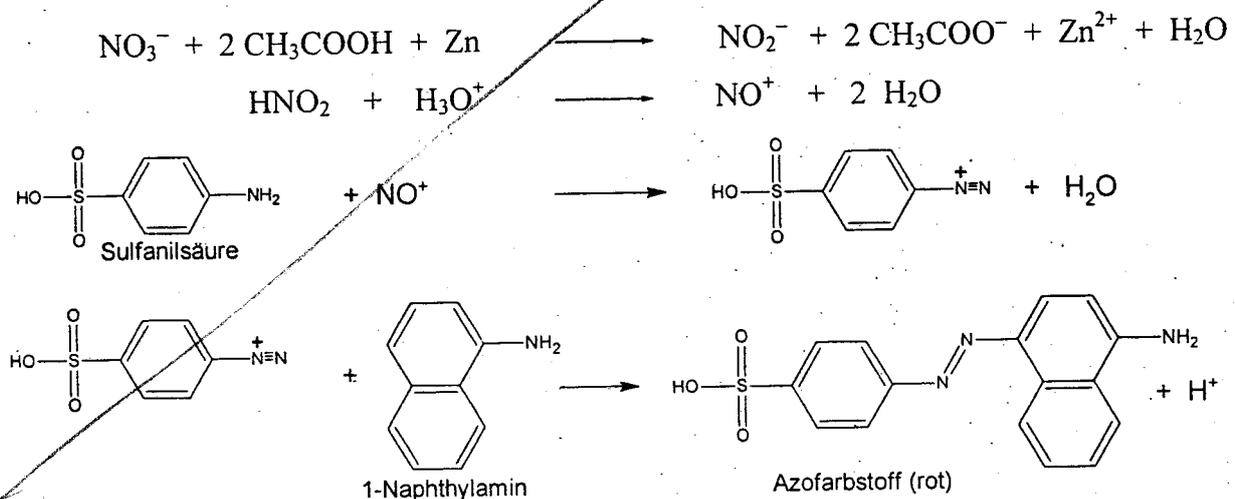
Mit einer Pipette wird etwas klare  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung angesaugt und die Spitze der Pipette knapp über die Oberfläche der Probelösung, die zuvor mit verdünnter  $\text{HCl}$  angesäuert wurde, gehalten. Aus der Pipette wird so vorsichtig ein Tropfen herausgedrückt, dass dieser daran hängen bleibt. Bei Vorliegen von  $\text{CO}_3^{2-}$  bildet sich im Tropfen ein farbloser Niederschlag.



#### Nachweis von Nitrat $\text{NO}_3^-$

a) Nachweis mittels LUNGE's Reagenz

Ein Tropfen einer nitrathaltigen Lösung wird auf einem Uhrglas mit 1 Tropfen Essigsäure, etwas Zink und jeweils 1 Tropfen 1%iger Sulfanilsäure-Lösung in 30%iger Essigsäure (LUNGE's Reagenz A) und 1 Tropfen 0.3 %iger 1-Naphthylamin-Lösung in 30 %iger Essigsäure (LUNGE's Reagenz B) versetzt. Eine Rotfärbung zeigt  $\text{NO}_3^-$  an.



## b) Nachweis als brauner Ring

Zu einer geringen Menge der Probelösung werden 0.5 ml verdünnte Schwefelsäure und 0.5 ml einer kalt gesättigten  $\text{FeSO}_4$ -Lösung gegeben. In das schräg gestellte Reagenzglas lässt man **vorsichtig** an der Glaswand entlang 0.5 ml konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  laufen (**Vorsicht, konzentrierte Schwefelsäure ist stark ätzend!**), so dass die Säure die Probelösung unterschichtet. An der Schichtgrenze bildet sich sofort oder nach kurzer Zeit in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration ein braun bis violett gefärbter Ring.

Störung:  $\Gamma$

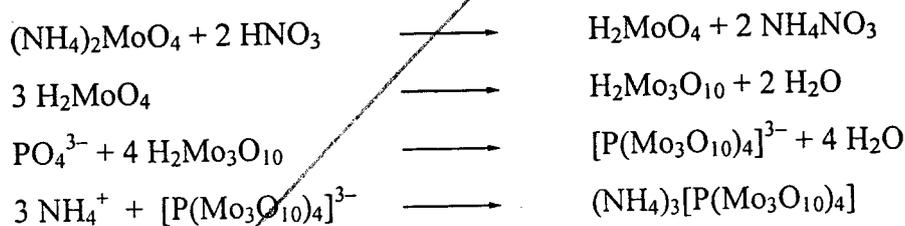
**Nachweis von Phosphat  $\text{PO}_4^{3-}$** 

Nachweis als schwerlösliches, gelbes Ammoniummolybdatophosphat

Etwa 1 ml Probelösung wird mit 10 Tropfen konzentrierter Salpetersäure 5 min bei  $70^\circ\text{C}$  im Wasserbad erwärmt (Oxidation reduzierender Ionen). Es werden weitere 5 Tropfen konzentrierte Salpetersäure und dann in der Kälte 20-30 Tropfen Ammoniummolybdat-Lösung zugesetzt.

Nach Erwärmen im Wasserbad entsteht eine gelbe Fällung von  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot \text{aq}]$ .

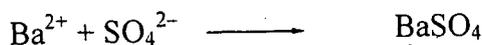
Störung:  $\Gamma$  (Reduktion von  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Es entsteht Molybdänblau und der Phosphatnachweis wird überdeckt. Bei Anwesenheit von  $\Gamma$  muss dieses zunächst als  $\text{AgI}$  gefällt werden; danach kann der Nachweis von  $\text{PO}_4^{3-}$  erfolgen.



**Dieser Versuch ist unbedingt im Abzug auszuführen!**

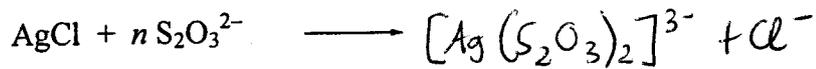
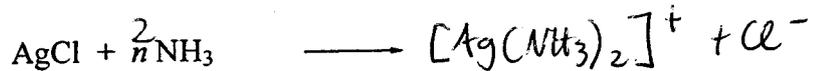
**Nachweis von Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$** 

Etwa 1 ml einer sulfathaltigen Probelösung wird tropfenweise mit halbkonzentrierter  $\text{HCl}$  versetzt ( $\text{pH} = 1-2$ ) und dann einige Tropfen  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zugegeben. Es entsteht ein weißer, feinkristalliner Niederschlag.



### Nachweis der Halogenide $\text{Cl}^-$ und $\text{I}^-$

Die Halogenide  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  ergeben mit salpetersaurer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung einen schwerlöslichen Niederschlag (Farbe?). Die Niederschläge können anhand ihrer Löslichkeit in  $\text{NH}_3$ -, Ammoniumcarbonat- und in Natriumthiosulfat-Lösung (Komplexbildung) voneinander unterschieden werden.



Silberhalogenid	Löslichkeitsprodukt [mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> ]	Löslichkeit in		
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lsg.	verd. NH <sub>3</sub> -Lsg.	konz. NH <sub>3</sub> -Lsg.
AgCl	1,6 · 10 <sup>-10</sup>	+	+	+
AgBr	6,3 · 10 <sup>-13</sup>	-	-	+
AgI	1,5 · 10 <sup>-16</sup>	-	-	-

#### a) Nachweis von $\text{Cl}^-$ als Silberhalogenid:

Die **salpetersaure**, kurz erwärmte Probelösung wird mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung versetzt. Es fällt der Niederschlag des schwerlöslichen Silberhalogenids aus.

Chlorid: Der *weiße* Niederschlag ist löslich in verdünnter NH<sub>3</sub>- oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. ✓

~~Iodid: Der *gelbe* Niederschlag ist selbst in konzentriertem Ammoniak unlöslich.~~

Zum Nachweis von Chlorid neben Iodid filtriert man die ausgefällten Silberhalogenide ab (auf Vollständigkeit der Fällung achten!) und wäscht sie gut mit destilliertem Wasser aus. Dann versetzt man sie auf dem Filter mit 2 M NH<sub>3</sub>- oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. AgCl geht dabei in Lösung. Es kann anschließend im Filtrat nachgewiesen werden, denn beim Ansäuern der Lösung mit verd. HNO<sub>3</sub> fällt es als weißer Niederschlag wieder aus.

**Die Silberhalogenid-Rückstände sind in einem gesonderten Behälter zu sammeln!**

#### b) Nachweis von $\text{I}^-$ mittels Chlorwasser:

Je 2 Tropfen  $\text{I}^-$ -Vergleichslösung bzw. 3 Tropfen Analysenlösung werden mit 2 ml Wasser verdünnt und mit 2-3 Tropfen verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Anschließend unterschichtet man mit 2 ml Chloroform und setzt **tropfenweise** Chlorwasser zu (gut schütteln!).



Gemäß Gl.(1) entsteht bei Vorhandensein von Iodid freies Iod, das sich in der organischen Phase besser als in Wasser und mit violetter Farbe löst. Bei weiterer reichlicher Zugabe von Chlorwasser kann das Iod zur farblosen Iodsäure oxidiert werden (Gl.2).



**4. Qualitative Analyse eines Salzgemisches (Anionen und Kationen)**

Sie erhalten eine wässrige Lösung, die bis zu <sup>6</sup> ~~sieben~~ verschiedene Ionen enthält, die unter C genannt wurden. Weisen Sie diese Ionen zweifelsfrei nach.  
Die Zahl der Anionen muss **nicht** mit der Anzahl der Kationen übereinstimmen!  
Beachten Sie mögliche *Störungen!*

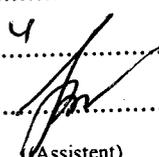
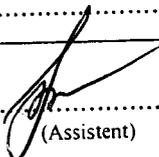
Prüfungsanalyse Nr: .....

Vorproben:

Beobachtung

Farbe der Lösung: .. Klar ..  
 Flammenfärbung: .. gelb ..  
 pH-Wert der Lösung: .. 5 ..  
 langsame Zugabe von NaOH: .. Schlierenbildung, klar ..  
 Ansäuern mit Mineralsäuren: .. klar ..

Ergebnis:

Einzelnachweise:	<u>Anionen</u>	<u>Kationen</u>
<b>1. Angabe:</b>		
Gefundene Ionen:	<del>.....</del> , $SO_4^{2-}$	Na <sup>+</sup>
Nachweis als:	<del>.....</del> Bariumsulfat	Flammenfärbung
Bewertung: (Pkte.)	4	4  (Assistent)
<b>2. Angabe</b>		
Gefundene Ionen:	.....	.....
Nachweis als:	.....	.....
Bewertung: (Pkte.)	.....	.....
Gesamt: (Pkte.)	8	 (Assistent)

- Definieren Sie die Begriffe Haupt- und Nebengruppenelemente!
- Vergleichen Sie die Eigenschaften der Elemente der 4. Hauptgruppe!
- Definieren Sie die Begriffe kovalente, koordinative und Ionenbindung!
- Beschreiben Sie Wasserstoffbrückenbindungen und deren Einfluss auf die Eigenschaften von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ !
- Nennen Sie die Bindungstypen in den folgenden Verbindungen und beschreiben Sie die Reaktion mit Wasser:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  sowie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SiCl}_4$ !
- Vervollständigen Sie die folgenden einfachen Reaktionsgleichungen!
 

$\text{Na} + n \text{Cl}_2$	—————>
$\text{Na} + n \text{H}_2\text{O}$	—————>
$\text{Al} + n \text{Cl}_2$	—————>
$\text{Al} + n \text{H}_2\text{O}$	—————>
- Wie groß ist die Löslichkeit von  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , wenn das Löslichkeitsprodukt  $10^{-10} \text{mol}^2\text{l}^{-2}$  beträgt? Lösliche Bariumverbindungen sind toxisch! Warum kann  $\text{BaSO}_4$  trotzdem als Kontrastmittel für Röntgenaufnahmen des Magen-Darm-Traktes verwendet werden?
- Formulieren Sie die Valenzstrichformeln und diskutieren Sie die Strukturen der folgenden Spezies:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ !
- Definieren Sie die Begriffe Oxidation und Reduktion!
- Geben Sie die Elektronenkonfiguration der Elemente Stickstoff, Sauerstoff und Fluor an!
- Wie ändern sich die Eigenschaften der Halogene innerhalb der Gruppe (Aggregatzustand, Elektronegativität, Redoxpotentiale, Oxidationsstufen)?
- Zeichnen Sie die Valenzstrichformeln der nachfolgenden Ionen oder Moleküle und bestimmen Sie die Oxidationsstufen der Zentralatome:  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_5$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{IO}_3^-$ . Nennen Sie die Namen der Spezies!
- Formulieren Sie die mesomeren Grenzstrukturen für die Anionen Sulfat und Phosphat!
- Was verstehen Sie unter dem Begriff Ampholyt? Nennen Sie Beispiele!
- Wie kann die folgende Gleichgewichtsreaktion beeinflusst werden?
 

$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
--	----------------------	-----------------------------

 Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz. Was geschieht bei Erhöhung der Temperatur? Wie können Sie optisch die Verschiebung des Gleichgewichts verfolgen?

## Komplex 4

### Organische Chemie

### Nachweisreaktionen funktioneller Gruppen, Chromatografie

#### A. Notwendige theoretische Kenntnisse, Vorbereitung

- Aufbau organisch-chemischer Verbindungen
- Stoffklassen: Alkane (Paraffine), Alkene (Olefine), Halogenalkane und Halogenaromaten, Alkohole, Phenole, Amine, Darstellung und typische Eigenschaften
- Reaktionstypen in der organischen Chemie: Addition, Substitution, Eliminierung
- Nomenklatur organisch-chemischer Verbindungen
- Massenwirkungsgesetz, Verteilungsgleichgewichte, NERNST'scher Verteilungssatz
- Löslichkeit, Mischbarkeit von Lösungsmitteln
- Grundkenntnisse der Säulenchromatographie, Papierchromatographie, Dünnschichtchromatographie, Elektrophorese

#### B. Medizinischer Bezug des Lehrinhaltes

- Für chemische Reaktionen im Organismus sind Wandlungen funktioneller Gruppen verantwortlich. Ihre Kenntnis und Nachweisreaktionen sind damit von fundamentaler Bedeutung.
- Chromatografische Verfahren werden zur Prüfung biologischer Flüssigkeiten (Urin, Serum etc.), von Drogen und Arzneistoffen, aber auch zur Trennung und Reinigung radioisotopmarkierter Verbindungen sowie zur Isolierung und Identifizierung von Substanzspuren (forensische Analyse) herangezogen.

#### C. Aufgaben

- Durchführung von Handversuchen zu den Stoffklassen Olefine, Halogenalkane, Alkohole, Phenole, Amine
- **Prüfungsanalyse:** Nachweis des Halogengehalts einer Verbindung (BEILSTEIN-Probe).  
Bewertung: 2 Punkte
- Dünnschichtchromatographische Bestimmung der  $R_F$ -Werte von Inhaltsstoffen herkömmlicher Schmerzmittel.
- **Analyse:** Aufnahme des Dünnschichtchromatogramms eines mitgebrachten Schmerzmittels. (bitte pro Gruppe eine Tablette eines gebräuchlichen Schmerzmittels mitbringen)
- **Prüfungsanalyse:** Dünnschichtchromatographische Analyse einer vom Assistenten ausgegebenen Schmerzmittel-Lösung.  
Bewertung: max. 5 Punkte

## D. Durchführung der Versuche

### Benötigte Geräte und Chemikalien

Reagenzglasgestell mit Reagenzgläsern, Reagenzglashalter, Tiegelzange, 2 Pasteurpipetten, elektrisches Wasserbad, Thermometer, Cu-Draht, Flaschensatz (verd. Säuren und Laugen), Mörser mit Pistill, 2 Uhrgläser, Mikropipetten, DC Platten, Laufmittelkammer, UV-Lampe, Spritzflasche mit dest. Wasser, Bleistift, Lineal.

Die Chemikalien und Reagenzien sowie Unitest-Indikatorpapier werden zentral bereitgestellt. Die Chemikalien werden aufgrund ihrer Flüchtigkeit und ihres Geruches in Schliffstopfenflaschen oder Tropfflaschen aufbewahrt. Bei Schliffstopfenflaschen dürfen die Stopfen nicht vertauscht werden. Die Flaschen bitte nicht offen stehen lassen! Es werden grundsätzlich alle Abfälle in die dafür vorgesehenen Sammelbehälter gegeben.

### Benutzte Lösungsmittel und Chemikalien mit Gefahrensymbolen, Gefahrenhinweisen und Sicherheitsratschlägen:

	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Cyclohexen	F, X <sub>n</sub>	11-21/22-65	9-16-33-36/37-62
Chloroform	X <sub>n</sub>	22-38-40-48/20/22	36/37
Cyclohexan	F	11	9-16-33
Brom in Chloroform	X <sub>n</sub>	22-38-40-48/20/22	23-36/37
Ethylalkohol	F	11	7-16
Toluol	F, X <sub>n</sub>	11-20	16-25-29-33
Phenol in Chloroform	T	24/25-34	28.2-45
n-Amylalkohol	X <sub>n</sub>	10-20/22	24/25
n-Butylalkohol	X <sub>n</sub>	10-20	16
n-Propylalkohol	F, X <sub>i</sub>	11-41-67	7-16-24-26-39
Phenolphthalein-Lösung	F	11	7-16
Phenol-Lösung in Wasser	T	24/25-34	28.2-45
0,1 M Silbernitrat-Lösung	C	34	26
o-Dihydroxybenzol	X <sub>n</sub>	36/37/38	22-26-37
m-Dihydroxybenzol	X <sub>n</sub> , N	22-36/38-50	26-61
p-Dihydroxybenzol	X <sub>n</sub> , N	20-40-41-43-50	26-36/37/39-61
Eisen(III)chlorid-Lösung	X <sub>n</sub>	22-36/38	26
Essigsäureethylester	F	11	16-23-29-33
2 M Natronlauge	C	35	26-37/39-45
Methylenchlorid	X <sub>n</sub>	40	23-24/25-36/37

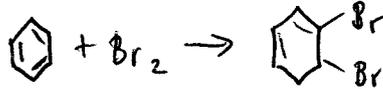
## 1. Additionsreaktionen

Die nachfolgenden Reaktionen a) und b) werden im Abzug durchgeführt!

a) Mischen Sie ca. 10 Tropfen Cyclohexen mit 2 ml Chloroform und geben Sie tropfenweise (Pasteur-Pipette) eine Lösung von Brom in Chloroform zu!

Beobachtung: Entfärbung

Reaktionsgleichung:



b) Machen Sie dazu einen Vergleichsversuch, indem Sie 5 Tropfen Cyclohexan in 2 ml Chloroform lösen und tropfenweise Brom in Chloroform zugeben!

Beobachtung:

## 2. Oxidation einer olefinischen Doppelbindung

Lösen Sie 5 Tropfen Cyclohexen in 1 ml Ethanol und versetzen Sie tropfenweise mit BAEYER's Reagenz (sodaalkalische  $\text{KMnO}_4$ -Lösung).

Beobachtung:

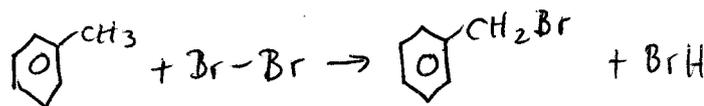
Reaktionsgleichung:

## 3. Substitutionsreaktionen

Stellen Sie 2 trockene Reagenzgläser bereit und geben Sie in das erste ca. 1 ml Toluol und in das zweite ca. 1 ml Lösung von Phenol in Chloroform. Nun geben Sie in jedes Reagenzglas 5 Tropfen Brom in Chloroform und messen die Zeit bis zur Entfärbung beider Lösungen.

- Toluol                   ...1..... min  
Methylbenzol  
- Phenol                   Sofort... min

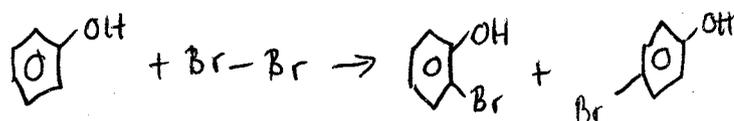
Reaktionsgleichung 1:



Reaktionstyp:

radikalische Substitution

Reaktionsgleichung 2:



Reaktionstyp:

elektrophile Substitution

#### 4. Halogenkohlenwasserstoffe

Die Halogenatome in Halogenalkanen, Halogenaromaten und Halogen-carbonsäuren sind kovalent gebunden. Sie können nicht als Anion abdissoziieren. Mit  $\text{AgNO}_3$  ist somit kein Halogenidnachweis möglich. Man bedient sich deshalb für den Halogenachweis in organischen Verbindungen der sogenannten BEILSTEIN-Probe. Dabei bilden sich aus dem Halogen mit erhitztem metallischem Kupfer flüchtige Kupferhalogenide, die die Flamme blaugrün färben.

Gehen Sie wie folgt vor: Mit der Tiegelzange halten Sie ein Stück Kupferdraht in die entleuchtete Flamme des Bunsenbrenners und glühen dieses so lange aus, bis es auf mindestens 3 cm Länge keine Flammenfärbung mehr zeigt. Hierzu ist gegebenenfalls etwas Geduld nötig. Nun tauchen Sie den abgekühlten Draht in die bereit gestellte organische Substanz (Chloressigsäure, Chlorbenzol, Dichlorbenzol o.a.) und erhitzen ihn erneut in der Bunsenbrennerflamme.

Beobachtung:

Sie erhalten von Ihrem Assistenten eine organische Substanz, die Sie auf Halogene prüfen sollen.

Prüfungsanalyse Nr. 22.....

Ergebnis: Keine Halogene.....

Erreichte Punkte: 0.....

.....

(Assistent)

#### 5. Alkohole, Löslichkeitsverhalten

Die Wassermischbarkeit der Alkohole wird durch die hydrophile (wasserfreundliche) OH-Gruppe ausgelöst. Der unpolare, hydrophobe Alkylrest wirkt dem entgegen. Markieren Sie mit Faserstift an 3 Reagenzgläsern die gleiche Höhe von ca. 3 ml, füllen bis dahin mit dest. Wasser auf und geben aus je einer bereitgestellten Dosiereinrichtung (im Abzug) in das erste Reagenzglas 4 ml Ethylalkohol, in das zweite 4 ml n-Propylalkohol und in das dritte 4 ml n-Butylalkohol.

Schütteln Sie gut durch und lassen Sie abstehen!

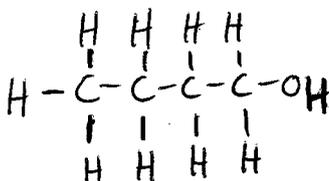
Beobachtung: Ethylalkohol  $\rightarrow$  vollständig mischbar

Propyl "  $\rightarrow$  nur bedingt mischbar  $\rightarrow$  Schlierenbildung

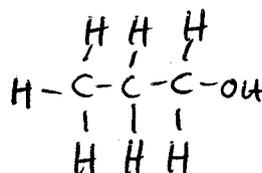
Butyl "  $\rightarrow$  nicht mischbar  $\rightarrow$  2 Phasen erkennbar

Ordnen Sie diese 3 Alkohole nach steigender Wassermischbarkeit; schreiben Sie unter den Namen des Alkohols seine Strukturformel:

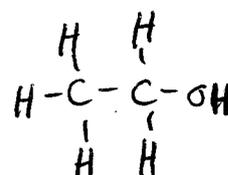
1. Butylalkohol



< 2. Propylalkohol



< 3. Ethylalkohol



$$pK_s \text{ EtOH} = 18$$

50

$$pK_s = 10$$

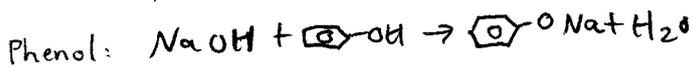
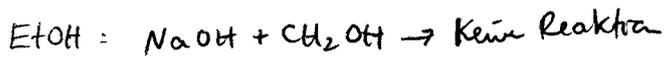
## 6. Aciditätsvergleich Phenol - Ethylalkohol

Füllen Sie 2 **saubere** Reagenzgläser mit je 3 ml dest. Wasser, 1 Tropfen (Pipette) 0,5 M NaOH und 1 Tropfen (Tropfflasche) Phenolphthalein-Lösung. Nun geben Sie in das erste Reagenzglas ca. 1 ml Ethylalkohol, in das zweite ca. 1 ml wässrige Phenol-Lösung.

<sup>Phenol</sup>  
Beobachtung RG 1: violette Färbung wurde durch Zugabe von Phenol wieder klar

<sup>EtOH</sup>  
Beobachtung RG 2: violette Färbung bleibt fast vollständig bestehen → 2 Phasen, wobei obere Phase intensiv violett gefärbt ist

Begründung (mit Formelgleichung):



## 7. Reduktionswirkung der zweiwertigen Phenole

Stellen Sie eine Lösung von TOLLENS-Reagenz her, indem Sie in einem Reagenzglas ca. 3 ml AgNO<sub>3</sub>-Lösung mit 10 Tropfen verd. NaOH versetzen und den ausgefallenen Niederschlag von AgOH/Ag<sub>2</sub>O mit verd. Ammoniak wieder als Komplex in Lösung bringen.

Diese Lösung von TOLLENS-Reagenz verteilen Sie auf 2 Reagenzgläser. Nun bereiten Sie von den 2 zweiwertigen Phenolen (o- und p-Dihydroxybenzol) in weiteren zwei Reagenzgläsern, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen, wässrige Lösungen (1 kleine Spatelspitze in 2 ml dest. Wasser), von denen Sie jeweils die Hälfte zu einer Probe TOLLENS-Reagenz geben. Beobachten Sie die Reaktionen. Formulieren Sie die Bildung von TOLLENS-Reagenz und die zwei Reaktionen.

Nennen Sie die Trivialnamen der Oxidationsprodukte der zweiwertigen Phenole!

Bildung von TOLLENS-Reagenz:

Reaktion von o-Dihydroxybenzol:

Reaktion von p-Dihydroxybenzol:

**Die silberhaltigen Rückstände sind in den Behälter für Schwermetall-Rückstände zu entsorgen!**

### 8. Eisen(III)chlorid-Reaktion der Phenole

Zum Rest der zweiwertigen Phenole (aus Vers.7) sowie zu 1 ml einer wässrigen Lösung von 1 Kristall m-Dihydroxybenzol geben Sie jeweils 5 Tropfen FeCl<sub>3</sub>-Lösung und 3 ml dest. Wasser. Die Lösungen färben sich; die Färbung ist für jedes dieser Phenole typisch. Auch das Phenol selbst gibt eine Eisen(III)chlorid-Reaktion (1 ml Phenol-Lösung + 5 Tropfen FeCl<sub>3</sub>-Lösung + 3 ml dest. Wasser).

Färbung der Eisen(III)chlorid-Reaktion der Phenole (Trivialnamen der zweiwertigen Phenole einsetzen!):

Substanz	Trivialname	Farbe
Hydroxybenzol		
o-Dihydroxybenzol		
m-Dihydroxybenzol		
p-Dihydroxybenzol		

### 9. Basizität von Aminen

Amine zeigen in Abhängigkeit von den Substituenten am N-Atom unterschiedliche Basizität (I- und M-Effekte). Für die Versuche stehen die wässrigen Lösungen von Ammoniak, Diethylamin, Anilin, Pyridin (heterocyclische Stickstoffverbindung) und Acetamid (Säureamid der Essigsäure) in Tropfflaschen bereit.

Tragen Sie auf einen ca. 5 cm langen Streifen Unitest-Indikatorpapier in obiger Reihenfolge jeweils **einen Tropfen** der Amin-Lösung auf und vergleichen Sie die angezeigten pH-Werte mit der pH-Skala.

Amin	Formel	gefundener pH-Wert
Ammoniak		
Diethylamin		
Anilin		
Pyridin		
Acetamid		

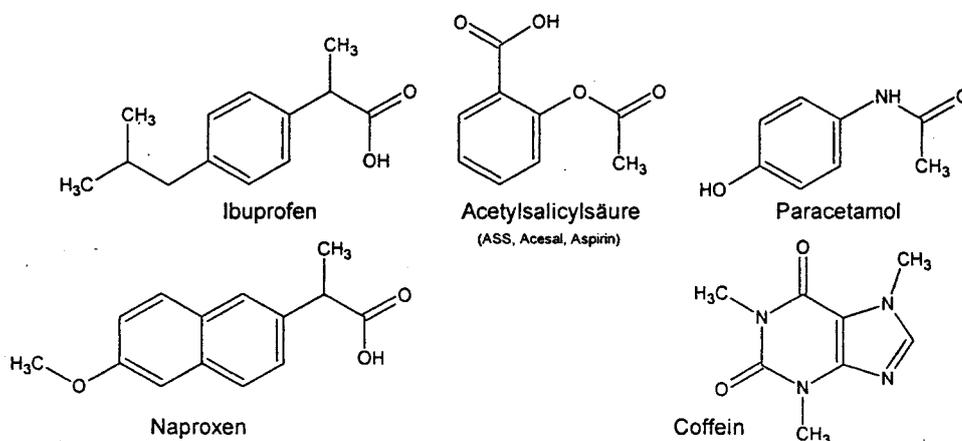
Begründen Sie die Unterschiede der gefundenen pH-Werte!

## 10. Chromatographie eines Schmerzmittels

Unter Chromatographie versteht man allgemein Verfahren zur Trennung von Substanzgemischen, wobei sich die einzelnen Komponenten zwischen einer stationären und einer mobilen Phase verteilen. Ist die stationäre Phase ein Feststoff, beruht der Trenneffekt weitgehend auf unterschiedlich starken Adsorptionskräften zwischen der festen Phase und den mit der mobilen Phase mitgeführten Bestandteilen des zu trennenden Gemisches (Adsorptionschromatographie). Besteht die stationäre Phase aus einer an ein festes Trägermaterial gebundenen Flüssigkeit, beruht der Trenneffekt auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Komponenten in beiden Phasen (Verteilungschromatographie).

Oft wird hierbei als mobile Phase ein Gas eingesetzt (Gaschromatographie). Die stationäre Phase wird oft in einer Trennsäule untergebracht, und die mobile Phase strömt aufgrund der Schwerkraft (Säulenchromatographie) oder des angelegten hohen Druckes (HPLC = high performance liquid chromatography) darüber bzw. die stationäre Phase wird auf einer Glasplatte oder Folie in dünner Schicht aufgebracht, und die mobile Phase steigt aufgrund von Kapillarkräften nach oben (Dünnschichtchromatographie). Als stationäre Phasen dienen meist feinteilige Pulver anorganischer Feststoffe wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  oder organische Stoffe wie Cellulose, die Wasser fest gebunden haben. Als mobile Phase wird ein dem Trennproblem angepasstes Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch verwendet.

Dünnschichtchromatographisch lassen sich sehr viele Stoffgemische trennen bzw. deren Bestandteile sichtbar machen, so z.B. auch die Bestandteile von Arzneimitteln. Eine große Anzahl von Schmerzmitteln enthält als Wirkstoffe folgende Komponenten:



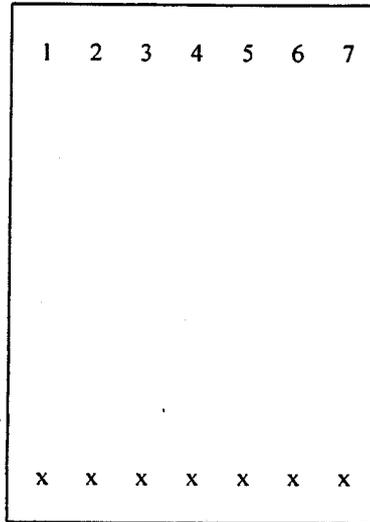
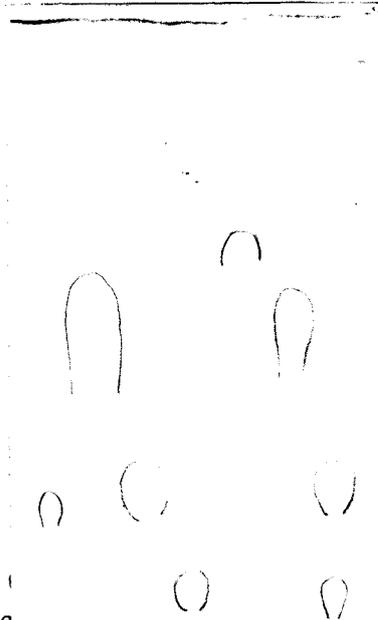
### Aufgabe:

Je Praktikumsgruppe zerkleinern Sie eine halbe Tablette eines käuflichen oder verordneten Schmerzmittels in einer Reibschale mit Pistill, überführen das erhaltene Pulver in ein sauberes und trockenes Reagenzglas, setzen ca. 5 ml Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zu und schütteln kräftig um.

Nach dem Absetzen des Niederschlags filtrieren Sie die überstehende Lösung auf ein Uhrglas und geben davon mittels einer Mikropipette (ausgezogene Kapillare) eine kleine Menge auf Punkt 1 Ihrer vorher vorbereiteten Dünnschichtchromatographieplatte in der Weise, dass die entstehenden Flecken nicht größer als 3 mm im Durchmesser werden.

Die DC-Platte bereiten Sie vor, indem Sie parallel zum unteren Rand in etwa 1 cm Abstand mit einem Bleistift (nicht Kugelschreiber!) 7 Punkte markieren (keine Linie ziehen!), auf denen der Schmerzmittelextrakt, die Referenzlösungen sowie Ihre Analyse wie folgt aufgetragen werden:

- Punkt 1:
- Punkt 2:
- Punkt 3:
- Punkt 4:
- Punkt 5:
- Punkt 6:
- Punkt 7:



Kontrollieren Sie die UV-Licht der bereitstehenden Lampe!  
 Nun **trocknen** Sie die Platte und stellen sie dann in eine bereitstehende Laufmittelkammer, die mit einem Gemisch aus Methylenchlorid/Essigester im Verhältnis 1:1 enthält. Die Laufmittelkammer sollte mit einem Lösungsmittel im Verhältnis 1:1 gefüllt sein (nicht früher, aber auch nicht bis an das Ende laufen lassen!), nehmen Sie die DC-Platte heraus, markieren **sofort** mit einem Bleistift die Laufmittelkammerfront und lassen die Platte im Abzug **trocknen**. Nach 5-10 min halten Sie die Platte unter die UV-Lampe und markieren die Umrisse aller Substanzflecken. Charakteristisch für jede Substanz ist ihr  $R_f$ -Wert (ratio of fronts, Retentionsfaktor), der wie folgt bestimmt wird:

$$R_f = \frac{\text{Abstand Mitte Substanzfleck vom Startpunkt}}{\text{Abstand Lösungsmittelfront von den Startpunkten}}$$

Bestimmen Sie zunächst die  $R_f$ -Werte der Vergleichssubstanzen (innerer Standard):

Vergleichssubstanz	$R_f$ - Wert
Acetylsalicylsäure	0,54
Paracetamol	0,27
Coffein	0,11
Ibuprofen	0,63
Naproxen	0,55

Durch Vergleich mit den inneren Standards können Sie die Bestandteile des von Ihnen mitgebrachten Schmerzmittels und der Analyse ermitteln.

Schmerzmittelname: Paracetamol

Prüfungsanalyse Nr.: 21

Inhaltsstoffe: Paracetamol  $R_f = 0,24$

Inhaltsstoffe: Coffein  $R_f = 0,10$

.....  $R_f =$  .....

Paracetamol  $R_f = 0,27$

.....  $R_f =$  .....

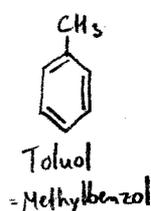
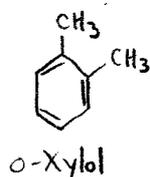
.....  $R_f =$  .....

Erreichte Punkte: 5

  
 (Assistent)

## E. Übungsaufgaben

- Welche Formen der Isomerie kennen Sie?
- Erläutern Sie die Begriffe Konfiguration, cis-trans-Isomerie und Diastereoisomerie!
- Formulieren Sie die Strukturen für Malein- und Fumarsäure!  
Sind beide Verbindungen enantiomer oder diastereomer?
- Formulieren Sie die Umsetzung von Brom mit Toluol nach der SSS- und KKK-Regel!  
Wie heißen die Produkte und die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen?
- Welche Isomere des Xylols gibt es?  
Schreiben Sie die Strukturformeln auf und benennen Sie diese!
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von  $\alpha$ -Chlorpropionsäure zu Milchsäure (verbal und mit Bruttoreaktionsgleichung)!  
Welcher Reaktionstyp liegt vor?
- Schreiben Sie ein primäres, sekundäres und tertiäres Amin sowie deren Hydrochloridsalze auf!  
Durch welche Reaktion lassen sich die aliphatischen Amine unterscheiden?
- Formulieren Sie die Reaktion von Methylamin mit
  - a) Salzsäure und
  - b) Salpetriger Säure!
 Wie heißen die entstehenden Produkte?
- Ordnen Sie folgende Substanzen nach steigender Basizität:  
Ammoniak, Anilin, Dimethylamin, Methylamin,  
(Begründung und Formeln)!
- Welche Oxidationsprodukte entstehen aus
  - a) primären und
  - b) sekundären Alkoholen?
 Stöchiometrische Teilgleichungen formulieren!
- Formulieren Sie die Oxidationsreaktion von
  - a) Ethanol und
  - b) Isopropanol!
 Benennen Sie die Reaktionsprodukte!
- Formulieren Sie die nucleophile Substitution von tert-Butanol zu tert-Butylchlorid!



## Komplex 5

### Organische Chemie

### Carbonylverbindungen - Nachweise und Derivatisierung

#### A. Notwendige theoretische Kenntnisse, Vorbereitung

- Mesomerie, mesomere Effekte
- polare Atombindungen, induktive Effekte
- Säure-/Base-Katalyse
- Stoffklassen:  
Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Carbonsäurederivate, substituierte Carbonsäuren (z.B. Hydroxy- und Ketocarbonsäuren), Kohlensäurederivate

#### B. Medizinischer Bezug des Lehrinhaltes

- Carbonylverbindungen und ihre Derivate als Schlüsselverbindungen in der organischen Chemie und Biochemie; hohe Giftigkeit kurzkettiger Aldehyde
- Verstehen ihrer Grundreaktionen ist wichtig für deren Anwendung in der Chemie der Eiweiße, Fette, Kohlenhydrate
- Azomethine als wichtige Zwischenstoffe bei Transaminierungen
- Energiespeicher und energiereiche Verbindungen im Organismus, Thioester (Acetyl-CoA), Säurederivate, Phosphorsäureester und -anhydride (z.B. ATP)
- Stoffwechselketten und -cyclen (z.B. Citratcyclus)
- Harnstoff als Stoffwechselendprodukt des Säugerorganismus

#### C. Aufgaben

- Durchführung von Handversuchen zu den Stoffklassen Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Derivate, Kohlensäurederivate
- **Prüfunganalyse** einer Carbonylverbindung durch Fällung, Umkristallisation und Charakterisierung ihres 2,4-Dinitrophenylhydrazons (Versuch 5, Bestimmung der gesuchten Verbindung aus dem Schmelzpunkt des Derivates).  
Bewertung: max. 7 Punkte

## D. Durchführung der Versuche

### Benötigte Geräte und Chemikalien

analog Komplex 4, Geräte zur Schmelzpunktbestimmung, Trockenschränke, Waagen

### Benötigte Lösungsmittel und Chemikalien mit Gefahrensymbolen sowie Gefahrenhinweisen und Sicherheitsratschlägen:

	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
FEHLING I	X <sub>i</sub>	36/38	26-36
FEHLING II	C	34	26-36/37/39-45
Benzaldehyd-Lösung	F, X <sub>n</sub>	11-22	7-16-24
Benzaldehyd	X <sub>n</sub>	22	24
Formaldehyd-Lösung	T	23/24/25-34-40-43	26-36/37/39-45-51
Acetaldehyd-Lösung	X <sub>n</sub>	12-36/37-40	16-33-36/37
Aceton	F	11	9-16-23-33
2 M Natronlauge	C	35	26-37/39-45
2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung	X <sub>n</sub> , C	21/22-34	24/25-26
Essigsäure (Eisessig)	C	10-35	23-26-45
Ameisensäure	C	34	23-26-45
n-Amylalkohol	X <sub>n</sub>	10-20/22	24/25
konzentrierte Schwefelsäure	C	35	26-30-45
Natriumcarbonat-Lösung	X <sub>i</sub>	36/38	26-36
Phenolphthalein-Lösung	F	11	7-16
Eisen(III)chlorid-Lösung	X <sub>n</sub>	22-36/38	26
Ammoniak 25%ig	X <sub>i</sub>	36/37/38	26-39
0,1 M Silbernitrat-Lösung	C	34	26
Bromwasser	C	26-35	7/9-24/25-26
10 M Natronlauge	C	35	2-26-27-37/39
0.1 M KmnO <sub>4</sub> -Lösung	-	52/53	61

### 1. Aldehyde und Ketone - Reduktionswirkung

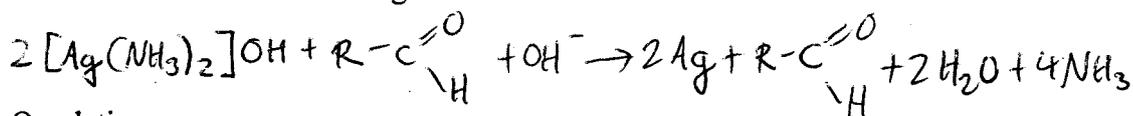
Bereiten Sie TOLLENS-Reagenz analog 4.7. (gleiche Menge, 3 ml AgNO<sub>3</sub>-Lösung) und verteilen Sie die Lösung auf 3 Reagenzgläser. In das erste geben Sie Acetaldehyd (als wässrige Lösung), in das zweite Aceton - jeweils ca. 1 ml.

Beobachtungen: Niederschlag → Acetaldehyd

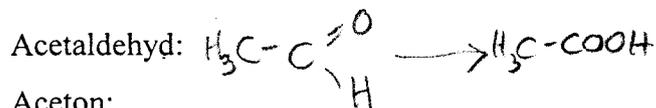
klare Lsg. → Aceton

Gleichungen:

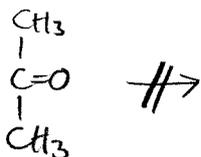
Reduktion von TOLLENS-Reagenz:



Oxydation von



Aceton:



## 2. Nachweis der Reduktionswirkung mit FEHLING'scher Lösung

Bereiten Sie aus 2 ml FEHLING I ( $\text{CuSO}_4$ -Lösung) und 2 ml FEHLING II (Seignettesalz-Lösung + verd. NaOH) [Lösungen werden bereitgestellt] ein Gemisch, schütteln Sie dieses kräftig durch und verteilen es auf 2 Reagenzgläser. In das erste geben Sie 2 ml Acetaldehyd-Lösung, in das zweite 1 ml Benzaldehyd-Lösung und erwärmen beide Reagenzgläser gemeinsam 10 min in einem Wasserbad (ca. 70 °C).

Beobachtung:

Acetaldehyd (Formel)

Benzaldehyd (Formel)

Schreiben Sie die Reaktionsgleichung in 2 Teilgleichungen:

Oxidation:

Reduktion:

## 3. Aldoladdition

In Carbonylverbindungen sind die zur Carbonyl-(C=O)-Gruppe  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome aktiviert, so dass sie eine mehr oder weniger große C-H-Acidität zeigen und durch starke Basen unter Bildung eines Carbanions abgespalten werden können. Dieses Carbanion ist nucleophil; es kann sich an die Carbonylgruppe eines Reaktionspartners anlagern.

Mischen Sie in einem Reagenzglas 1 ml Aceton, 2 ml Benzaldehyd-Lösung und 1 ml 2 M NaOH und lassen Sie das Gemisch 10 min stehen (evtl. 5 min bei 70 °C im Wasserbad erwärmen).

Beobachtung:

Formulieren Sie die Reaktion in Teilschritten - Abschluss: Bildung von Dibenzalaceton durch Wasserabspaltung!

## 4. Kondensationsreaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Einige Kondensationsreaktionen der Aldehyde und Ketone werden zur Identifizierung dieser Substanzen herangezogen; die Kondensation mit Hydroxylamin (Oxime), Semicarbazid (Semicarbazone) und 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-Dinitrophenylhydrazone) liefert gut kristallisierende Verbindungen (sogenannte „Derivate“) mit scharfem Schmelzpunkt, anhand dessen die Carbonylverbindungen identifiziert werden können.

Mischen Sie in einem Reagenzglas ca. 2 ml Aceton und 2 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (in Phosphorsäure, die Lösung wird bereitgestellt).

Beobachtung:

Reaktionsgleichung:

### 5. Derivatisierung einer Carbonylverbindung - Fällung eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons

Mischen Sie analog 5.4. in einem Reagenzglas 3 ml der bereitgestellten 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in Phosphorsäure intensiv mit der erhaltenen Analysensubstanz, erwärmen Sie das Gemisch <sup>15 min</sup> 5 min im Wasserbad bei 78 °C, lassen es erkalten und kühlen dann unter fließendem Wasser. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon fällt aus. Filtrieren Sie das Rohprodukt ab, waschen Sie es mit 2-3 ml Ethanol und kristallisieren Sie es aus wenig Ethylalkohol um (Anleitung zu Praktikumsbeginn durch den Assistenten). <sup>Abzug</sup>

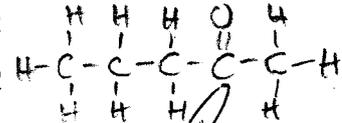
Trocknen Sie das umkristallisierte 2,4-Dinitrophenylhydrazon auf dem Filterpapier im Trockenschrank bei 70 °C und bestimmen Sie dessen Schmelzpunkt. <sup>2 me</sup>

Vergleichen Sie den erhaltenen Schmelzpunkt mit denen der aushängenden Tabelle und identifizieren Sie mit deren Hilfe Ihre Substanz. <sup>Schluss-Messung</sup>

Prüfungsanalyse-Nr.: 22.

Gefundener Schmelzpunkt: 140,5... °C

Literaturschmelzpunkt: 140... °C



bei der Analysensubstanz handelt es sich um: n-Propylmethylketon

Erreichte Punkte: 7

(Assistent)

### 6. Verhalten von Carbonsäuren gegenüber Oxydationsmitteln

Gesättigte Carbonsäuren stellen die Oxidationsprodukte der Aldehyde dar; sie können normalerweise nicht weiter oxidiert werden und zeigen deshalb auch keine reduzierende Wirkung. Es gibt jedoch Ausnahmen wie z.B. Ameisensäure, Oxalsäure oder Ascorbinsäure. Bereiten Sie analog Komplex 4.7. eine Lösung von TOLLENS-Reagenz vor, verteilen Sie diese auf 2 Reagenzgläser und geben Sie in jedes Reagenzglas zusätzlich 4 ml Ammoniak-Lösung (25%ig). Dann unterschichten Sie diese Lösungen mit 1 ml Essigsäure bzw. 1 ml Ameisensäure, indem Sie die Säure vorsichtig an der Glasinnenseite schräg einlaufen lassen (nicht schütteln!).

Erklären Sie Ihre Beobachtungen jeweils anhand einer Formelgleichung für die Veränderungen an der Carbonsäure:

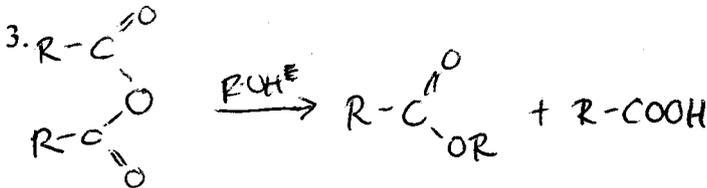
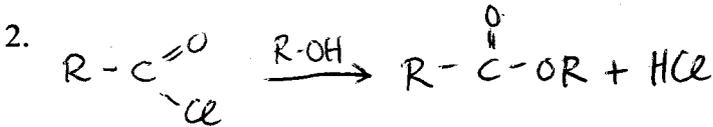
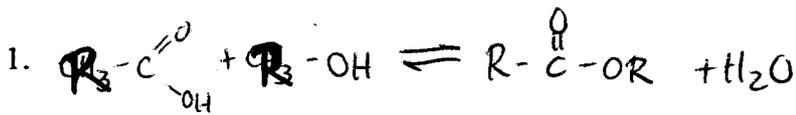
Ameisensäure:

Essigsäure:

Entsorgung der silberhaltigen Rückstände vgl. 4.7.

## 7. Veresterung einer Carbonsäure

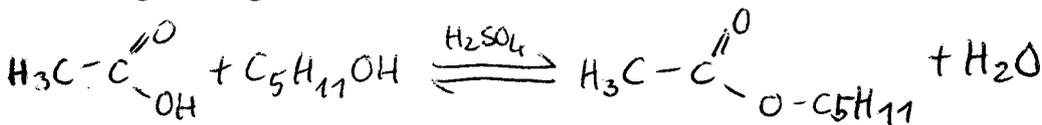
Für die Darstellung von Carbonsäureestern sind verschiedene Methoden möglich:  
Formulieren Sie drei davon!



Geben Sie in ein **trockenes** Reagenzglas 1 ml Essigsäure und 1 ml n-Amylalkohol, versetzen Sie mit 8-10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure (**Vorsicht!**) und lassen 5 min stehen. Zur Vervollständigung der Reaktion stellen Sie das Reagenzglas noch weitere 10 min in ein Wasserbad (70 °C). Nach dem Abkühlen der Lösung neutralisieren Sie die Schwefelsäure und evtl. überschüssige Essigsäure durch Zugabe von Soda-Lösung (Vorsicht, Schäumen!).

Welchen Geruch nehmen Sie wahr? *Revellkleber, überreife Banane*

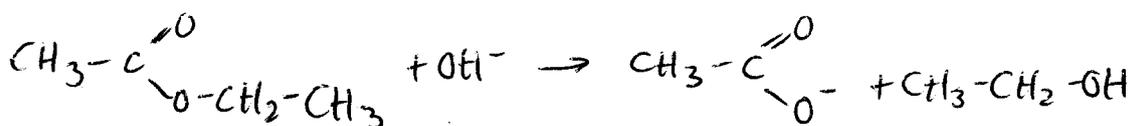
Reaktionsgleichung:



## 8. ROJAHN'sche Probe

Carbonsäureester und -amide lassen sich durch Basen spalten („verseifen“). Dabei wird die Base verbraucht. Dies läßt sich durch geeignete Indikatoren wie z.B. Phenolphthalein (basisch: rosa, neutral und sauer: farblos) nachweisen. Geben Sie in ein Reagenzglas 10 Tropfen Essigsäureethylester, ca. 3 ml Ethylalkohol als „Lösungsvermittler“, 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung und 1 Tropfen verdünnte Natronlauge (Tropfpipette), so dass das Phenolphthalein durch Rosafärbung gerade basische Reaktion zeigt. Stellen Sie das Reagenzglas in ein Wasserbad (60 - 70 °C). Geben Sie erneut tropfenweise NaOH bis zur Rosafärbung zu, und erwärmen Sie wiederum. Die ROJAHN'sche Probe ist nur dann eindeutig positiv, wenn die Entfärbung mehrmals hintereinander gelingt.

Reaktionsgleichung: *2x entfärbt*



### 9. Eisen(III)chlorid-Reaktion enolisierbarer $\beta$ -Ketocarbonsäureester

1,3-Dicarbonylverbindungen können in 2 tautomeren Formen vorliegen, in der Keto- und in der Enol-Form. Schreiben Sie die Strukturformeln dieser beiden Formen am Beispiel des Acetessigsäureethylesters auf.

Keto-Form

Enol-Form

Versetzen Sie in einem Reagenzglas ca. 3 ml einer wässrigen Lösung von Acetessigsäureethylester mit 5 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Beobachtung:

Geben Sie nun ca. 2 ml Bromwasser zu und schütteln Sie gut durch. Nach kurzer Zeit verändert sich die Färbung wieder. Wiederholen Sie die Zugabe von Brom 2-3 mal.

Beobachtung:

Erklärung:

### 10. Alkalische Hydrolyse des Harnstoffs

Harnstoff als wichtigstes Endprodukt des Eiweißstoffwechsels wird vom erwachsenen Menschen in Mengen von etwa 30 g täglich ausgeschieden. Er ist das Diamid der zweiprotonigen Kohlensäure.

Erwärmen Sie eine kleine Spatelspitze Harnstoff im Reagenzglas mit 1 ml 10 M Natronlauge (**Vorsicht, Natronlauge stark ätzend!**) 2 min unter Schütteln über dem Bunsenbrenner zum Sieden. Welches Gas entsteht (Geruch)? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

Kühlen sie die Reaktionslösung unter der Wasserleitung auf Raumtemperatur ab. Säuern Sie die Lösung vorsichtig tropfenweise mit verd. Schwefelsäure an.

Welches Gas entweicht?

Wie könnten Sie dieses Gas nachweisen?

Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen:

## 11. Modellversuch zur Giftigkeit von Methanol (Formaldehyd)

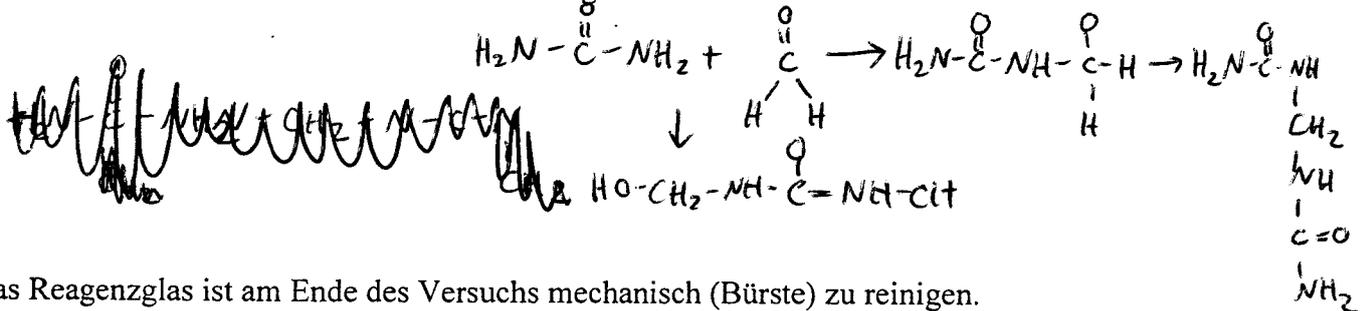
Methanol wird im lebenden Organismus enzymatisch rasch zu Formaldehyd dehydriert. Dieser wiederum blockiert wichtige Schrittmacher-Enzyme des Zellstoffwechsels. Außerdem reagiert Formaldehyd mit Nucleinsäuren und denaturiert Eiweiße (Konservierung anatomischer Präparate). Darauf könnte seine cancerogene Wirkung beruhen. Bei der Eiweiß-Denaturierung entstehen durch Polykondensation von Aminogruppen mit Formaldehyd dreidimensionale unlösliche Netzwerke.

**Achtung: Für den folgenden Versuch benutzen Sie den Abzug!**

In einem Reagenzglas werden 2 g Harnstoff in 2 ml 25 %iger Formaldehyd-Lösung (gesundheitsschädigend!) aufgenommen. Man schüttelt die Mischung so lange, bis eine klare Lösung entstanden ist (starke Abkühlung!). Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur setzt man der Harnstoff-Formaldehyd-Lösung einige Tropfen verd. Salzsäure (Tropfpipette) zu und lässt kurz stehen.

Beobachtungen:

Formulieren Sie die Reaktion unter Ausbildung einer Raumstruktur:



Das Reagenzglas ist am Ende des Versuchs mechanisch (Bürste) zu reinigen.

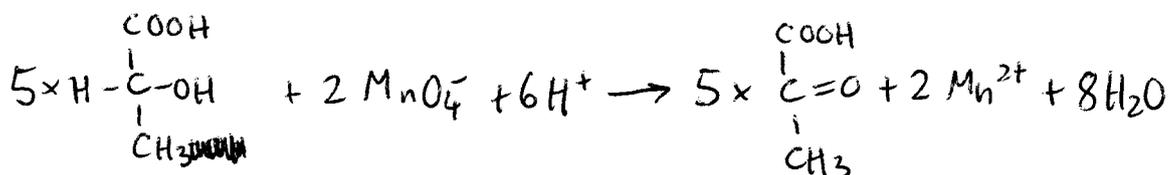
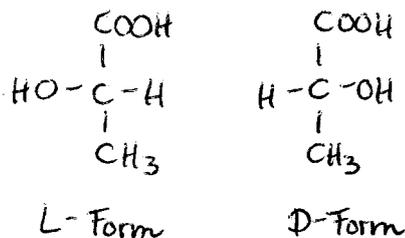
## 12. Oxidation und Decarboxylierung ausgehend von Milchsäure über Brenztraubensäure

3 Tropfen der sirupösen Milchsäure werden mit 3 ml verd. Schwefelsäure im Wasserbad erwärmt (70 °C) und dann tropfenweise mit 0,1 M KMnO<sub>4</sub>-Lösung versetzt. 3-4 min.

Beobachtung (Farbe, Geruch usw.):

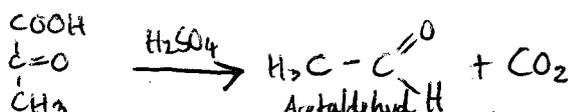
erst violett → dann Entfärbung

Formulieren Sie die beiden Reaktionsgleichungen.



KMnO<sub>4</sub> entfärbt

Brenztraubensäure



## E. Übungsaufgaben

- Formulieren Sie folgende Umsetzungen und benennen Sie die Reaktionsprodukte:
 

Acetylchlorid	+	Ethanol	→
Acetylchlorid	+	Ammoniak	→
Benzaldehyd	+	Anilin	→
Propionaldehyd	+	Phenylhydrazin	→
Harnstoff	+	Malonsäurediethylester	→
Cyclohexanon	+	Hydroxylamin	→
  
- Formulieren Sie die Oxidationsreaktion von
 

a) Ethanol	b) Oxalsäure	c) Isopropanol
------------	--------------	----------------
  
- Schreiben Sie die Formeln und Namen der Reduktionsprodukte folgender Stoffe auf:
 

a) Aceton	b) Benzaldehyd	c) Propanal
-----------	----------------	-------------
  
- Formulieren Sie die Anhydride von Kohlensäure, Essigsäure, Maleinsäure und Bernsteinsäure!  
Wie heißen die entsprechenden Salze der Säuren?
  
- Formulieren Sie folgende Reaktionen am Beispiel der Brenztraubensäure
 

a) Decarboxylierung
b) Bildung des Methylesters
c) Hydrierung zu einer konstitutionell anderen substituierten Carbonsäure
  
- Ordnen Sie die Strukturformeln folgender Säuren nach steigender Acidität:  
Trichloressigsäure,  $\beta$ -Chlorpropionsäure, Essigsäure, Buttersäure
  
- Formulieren Sie die Biuretreaktion des Harnstoffes, erklären Sie mit Worten den Farbnachweis!
  
- Das Diamid der Kohlensäure wird durch das Enzym Urease hydrolysiert, wobei 2 Produkte entstehen.  
Formulieren Sie die entsprechende Reaktionsgleichung!
  
- Formulieren Sie die 2 isomeren Formen des  $\beta$ -Oxobuttersäureethylesters (Acetessigeste).  
Welchen Namen trägt diese Art der Isomerie?
  
- Was löst sich besser in Wasser: Buttersäure oder Bernsteinsäure?  
Warum?
  
- Formulieren Sie die Reaktion von Benzoesäure mit wässriger Ammoniak-Lösung!
  
- Erläutern Sie anhand der Fischer-Projektionsformeln von Milchsäure die Spiegelbildisomerie (Begriffe: Enantiomere, optische Aktivität, Racemat, Racemattrennung, Konfiguration)!

## Komplex 6

### Organische Chemie

### EiweiÙe, Fette, Kohlenhydrate

#### A. Notwendige theoretische Kenntnisse, Vorbereitung

- Reaktionen von Carbonylverbindungen
- Aminosäuren, Peptide, Proteine
- Fettsäuren, Fette, Seifen, Lipide, Verseifungszahl, ungesättigte Fettsäuren, Iodzahl
- Mono- und Disaccharide, Mono- und Dicarbonylbindung, Polysaccharide (Stärke, Cellulose)
- Kenntnisse über Eigenschaften und Reaktionen vorstehender Stoffklassen

#### B. Medizinischer Bezug des Lehrinhaltes

- Hydrolyse von Neutralfetten in Analogie zur Fettverdauung im Darm sowie zur diätetischen Qualitätsbeurteilung von Nahrungsfetten
- Bedeutung der Aminosäuren als Bausteine der Proteine und bei der Proteinbiosynthese
- Derivatisierungs- und Aktivierungsmöglichkeiten von Aminosäuren in der Zelle → Phenylketonurie, Proteinbiosynthese, Transaminasen
- Aminosäurestoffwechsel und Bedeutung von Aminosäurederivaten, Peptidhormonen, Neurotransmittersubstanzen, biogenen Aminen
- Oxidation von Glucose, Blutgruppenrelevanz von Oligosacchariden (Glykopeptiden), Glykogenspeicherkrankheiten,
- spezifische und unspezifische Methoden zum Nachweis von Hexosen im klinischen Labor (Normalwerte)

#### C. Aufgaben

- Durchführung von Handversuchen zu Fetten, Aminosäuren und EiweiÙen sowie Kohlenhydraten
- **Prüfungsanalyse:** Quantitative Bestimmung von Glucose nach der o-Toluidin-Methode  
Bewertung: maximal 6 Punkte

## D. Durchführung der Versuche

### Benötigte Geräte und Chemikalien

analog Komplex 4, Photometer-Typ Spekol (640 nm), Plast-Küvetten ( $d = 1 \text{ cm}$ )

### Benutzte Lösungsmittel und Chemikalien mit Gefahrensymbolen, Gefahrenhinweisen und Sicherheitsratschlägen:

	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Ethanol	F	11	7-16
2 M Natronlauge	C	35	26-37/39-45
10 M Natronlauge	C	35	2-26-27-37/39
Chloroform	X <sub>n</sub>	22-38-40-48/20/22	36/37
Fett-Lösungen in Chloroform	X <sub>n</sub>	22-38-40-48/20/22	36/37
Brom-Lösung in Chloroform	X <sub>n</sub>	22-38-40-48/20/22	23-36/37
Phenolphthalein-Lösung	F	11	7-16
Formaldehyd-Lösung	T	23/24/25-34-40-43	26-36/37/39-45
Bleiacetat-Lösung	T	60-61-33-48/22.1	53.1-45
Kupfer(II)sulfat-Lösung	X <sub>i</sub>	36/38	26-36
0,1 M Silbernitrat-Lösung	C	34	26
FEHLING I	X <sub>i</sub>	36/38	26-36
FEHLING II	C	34	26-36/37/39-45
Dextrogens-Lösung	T,N	45-23/25.1-36	53.1-23-26-45
2 M Salzsäure	X <sub>i</sub>	36/38	26-30-45
2 M Salpetersäure	X <sub>i</sub>	36/38	2-26

### 1. Fette - Unterschied zwischen Pflanzenöl und Mineralöl

Geben Sie in 2 Reagenzgläser je 3 ml 10 M NaOH (**Vorsicht, stark ätzend!**) und 3 ml Ethylalkohol (Lösungsvermittler). In das erste tropfen Sie 5 Tropfen Rapsöl, in das zweite 5 Tropfen Mineralöl und stellen beide für mindestens 15-20 min in das Wasserbad bei 70 °C (gelegentlich umschütteln). Anschließend füllen Sie mit ca. 3 ml dest. Wasser auf, durchmischen gut und lassen abstehen.

Beobachtung: Rapsöl → 2 Phasen Mineralöl → keine Mischung

Erklärung: lange Kohlenwasserstoffketten → apolar → lösen sich nicht in H<sub>2</sub>O

### 2. Bromaddition an Fette und Öle

Füllen sie in 3 Reagenzgläser je 2 ml Chloroform. In das erste geben Sie 5 Tropfen einer Lösung von Schweinefett, in das zweite 5 Tropfen Rapsöl-Lösung und in das dritte 5 Tropfen Leinöl-Lösung (Tropfenzahl muss in allen Reagenzgläsern gleich sein!). Nun geben Sie unter leichtem Schütteln tropfenweise mit der Pasteur-Pipette eine Lösung von Brom zu und zählen die Tropfen, die zur Entfärbung gebraucht werden. Tropfen Sie jeweils bis zu einer bleibenden blassgelben Färbung zu.

Probe	Iodzahl	Verbrauch (Tropfen Br <sub>2</sub> -Lösung)
Schweinefett:	46-66	15
Rapsöl:	94-106	25
Leinöl:	155-205	60

Erklärung:

Verbrauch abhängig von Doppelbindungshäufigkeit, d.h. je höher der Verbrauch desto mehr ungesättigte Doppelbindungen sind vorhanden

Je höher desto mehr ungesättigte Bindungen

→ inhomogen

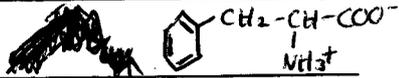
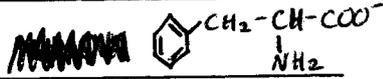
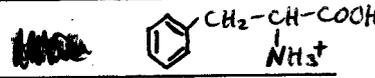
### 3. Aminosäuren - Isoelektrischer Punkt und Löslichkeit

Aminosäuren können aufgrund ihrer Ambifunktionalität als Zwitterion (Betain) vorliegen, je nachdem, welchen pH-Wert die umgebende Lösung besitzt. Geben Sie in 3 Reagenzgläser je eine Spatelspitze Phenylalanin und versetzen Sie das erste mit destilliertem

Wasser, das zweite mit verd. NaOH und das dritte mit verd. HCl (jeweils ca. 3 ml).

Beobachtung: alle 3 lösen sich mehr oder weniger gut auf

Schlussfolgerung:

Milieu	Löslichkeit	Strukturformel
neutral	teilweise	
basisch	sehr gut	
sauer	sehr gut	

### 4. Kondensation der Aminogruppe mit Formaldehyd - SÖRENSEN-Reaktion

Die NH<sub>2</sub>-Gruppe der Aminosäuren lässt sich mit zahlreichen Carbonylverbindungen unter Addition mit anschließender Eliminierung von Wasser<sup>1</sup> umsetzen. Die Aminogruppe wird damit blockiert. Zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren wird die Blockierung mit Formaldehyd benutzt, weil danach die Aminosäure als schwache Säure mit Natronlauge titriert werden kann (SÖRENSEN-Titration, Formoltitration).

Stellen Sie eine Lösung von Glycin (1 Spatelspitze in ca. 3 ml Wasser, leicht erwärmen) her, geben Sie dazu 1 Tropfen Phenolphthalein und so viel verd. NaOH, dass sich die Lösung gerade rot färbt. In einem zweiten Reagenzglas versetzen Sie ca. 3 ml Formalin (Formaldehyd-Lösung) ebenfalls mit 1 Tropfen Phenolphthalein und verd. NaOH bis zur beginnenden Rosafärbung. Mischen Sie den Inhalt beider Reagenzgläser und schütteln Sie um.

Beobachtung:

Reaktionsgleichung:

<sup>1</sup> Die Gesamtreaktion heißt Kondensation

## 5. Ninhydrin-Reaktion

Mit Ninhydrin (Triketohydrindenhydrat) gelingt der Nachweis von Aminosäuren auch in sehr verdünnten Lösungen. Dabei läuft ein komplizierter Redoxprozeß ab, im Rahmen dessen die Aminosäure durch Ninhydrin oxidativ desaminiert und zum Aldehyd decarboxyliert wird; das Ninhydrin wird dabei reduziert. Aus Ninhydrin, dem abgespaltenen Ammoniak (Desaminierung) und dem Ninhydrin-Reduktionsprodukt bildet sich dann ein blauer Farbstoff.

Markieren Sie an 3 Reagenzgläsern mit Faserstift die gleiche Füllhöhe von ca. 5 cm. Füllen Sie das erste mit einer 1 %igen Glycin-Lösung bis zur Füllmarke, geben davon 1/10 in das zweite und füllen es mit dest. Wasser bis zur Füllmarke auf. Nach Umschütteln geben Sie aus dem zweiten Reagenzglas 1/10 in das dritte und füllen dieses ebenfalls mit dest. Wasser bis zur Füllmarke auf. So haben Sie eine Verdünnungsreihe von 1:0,1:0,01 hergestellt. Nun geben Sie in jedes der 3 Reagenzgläser ca. 1 ml 0,1%ige Ninhydrin-Lösung und stellen die Reagenzgläser 10 min in das Wasserbad. Beobachten Sie die Farbintensität als Maß für die Empfindlichkeit der Reaktion.

Beobachtung: RG 1:

tieflblau

RG 2:

hellblau

RG 3:

farblos

## 6. Schwefelnachweis in Proteinen

Geben Sie in ein Reagenzglas entweder einige abgeschnittene Fingernägel oder eine Strähne Haare oder ein Stück Wollfaden (keine Baumwolle - weshalb nicht?) und erwärmen dieses mit 2-3 ml verd. NaOH bis zur völligen Homogenisierung über dem Bunsenbrenner. Nach Abkühlen und Neutralisation der Natronlauge mit verd. HNO<sub>3</sub> (Unitestpapier) geben Sie einige Tropfen Blei(II)acetat-Lösung zu.

Beobachtung:

Erklärung:

## 7. Biuret-Reaktion mit Eiweiß

Stoffe mit mindestens zwei Peptidbindungen geben mit Kupfersalzen in alkalischer Lösung die Biuret-Reaktion. Sie beruht auf der Komplexbildung eines Kupfer(II)-Ions mit 4 Peptid-N-Atomen. Sie ist spezifisch für Peptide, Polypeptide und Proteine und gibt negative Ergebnisse mit einfachen Aminosäuren.

Versetzen Sie 1 ml Albumin-Lösung mit 5 Tropfen verd. Natronlauge und 1 Tropfen Kupfersulfat-Lösung.

Beobachtung:

Allgemeine Strukturformel:

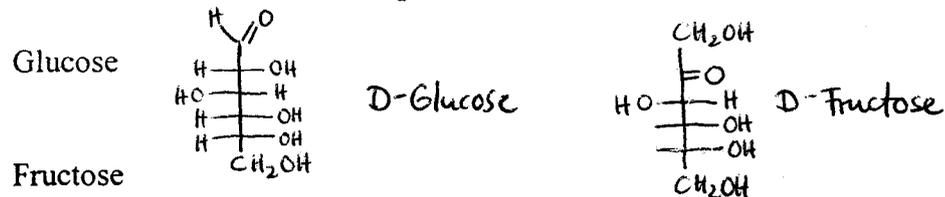
## 8. Kohlenhydrate - Reduktionswirkung der Monosaccharide

### a) TOLLENS-Reage.

Stellen Sie analog Komplex 4.7. eine Lösung von TOLLENS-Reagenz her; verteilen Sie diese auf 2 Reagenzgläser. In das erste geben Sie ca. 2 ml wässrige Glucose-Lösung, in das zweite ca. 2 ml Fructose-Lösung und stellen beide in ein Wasserbad.

Beobachtung:

Strukturformel des Reaktionsproduktes:



Erklärung:

*S. Rückseite des Blattes (Eckgerade)*

**Zur Entsorgung der silberhaltigen Rückstände vgl. 4.7.**

### b) FEHLING'sche Lösung

Bereiten Sie analog Komplex 5.2. eine FEHLING'sche Lösung und verteilen Sie diese auf 2 Reagenzgläser. Geben Sie, wie oben, je 2 ml Glucose- bzw. Fructose-Lösung zu und erwärmen Sie im Wasserbad.

Beobachtung:

Glucose:

Fructose:

## 9. Kohlenhydrate - Reduktionswirkung von Disacchariden

### a) Lactose (Milchzucker)

Führen Sie die FEHLING'sche Probe mit 2 ml Lactose-Lösung analog Vers. 5.2. durch.

Beobachtung:

## b) Saccharose (Rohrzucker)

Geben Sie in 2 Reagenzgläser je ca. 2 ml Rohrzucker-Lösung. Im ersten führen Sie die FEHLING'sche Probe analog 5.2. durch; in das zweite geben Sie 1 ml verd. Salzsäure und stellen es für 5 min in das Wasserbad. Nach Abkühlen neutralisieren Sie die Salzsäure mit Natronlauge (Prüfen mit Unitestpapier) und führen die FEHLING'sche Probe durch.

Ergebnis:

Keine Reaktion  
reine Rohrzucker-Lösung: Glucose + Fructose = Rohrzucker acetalisch verbunden

Rohrzucker-Lösung nach Erwärmen mit HCl: deshalb reduziert Rohrzucker weder Tollens noch Fehling'sche Lsg. im basischen

Erklärung:

Im Sauren kann es reduzieren, weil halbacetalische Bindungen gespalten werden können

## 10. Zuckernachweis nach der Hydrolyse von Cellulose

Schieben Sie einen kleinen Wattebausch auf den Boden eines Reagenzglases. Setzen Sie 4 ml verd. Salzsäure und zwei 2 mm lange Reststücke eines Magnesiastäbchens („Siedesteine“ zur Verhinderung eines Siedeverzuges) hinzu und erhitzen Sie ca. 5 min über dem Bunsenbrenner unter leichtem Schütteln zum Sieden, bis die Struktur des Wattebausches zerfallen ist.

Die abgekühlte Lösung wird mit verd. NaOH wie bei 9b neutralisiert. → pH-Papier soll schwach basisch sein

Anschließend wird die FEHLING'sche Probe durchgeführt. Überstand Watte - 70°C-Wind  
4 ml  
1 ml F<sub>1</sub> + 1 ml F<sub>2</sub>

Ergebnis: Watte löst sich auf  
Bildung von rötlichem Niederschlag

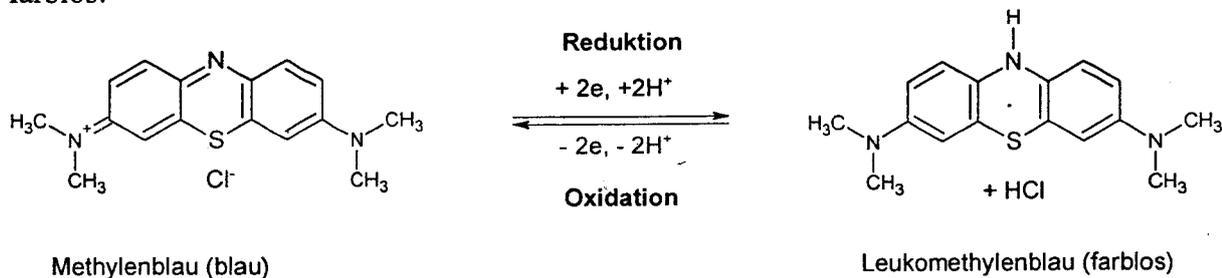
Erklärung: Watte = Cellulose = Glucose

~ Keine reduzierende Wirkung auf Tollens-Reagenz + Fehling'sche Lsg., weil die halbacetalischen Bindungen blockiert sind.

→ mit HCl + Erwärmung können die blockierten Bindungen gelöst werden

## 11. Methyleneblau als wasserstoffübertragendes Enzym-Modell bei der Oxidation von Glucose durch Luftsauerstoff

Glucose ist gegenüber Luftsauerstoff normalerweise stabil, da ihre Oxidation kinetisch gehemmt ist; d.h. die Reaktion verläuft wegen der zu hohen Aktivierungsenergie unmessbar langsam. Katalysatoren können die Aktivierungsenergie stark erniedrigen und damit die Reaktion beschleunigen. Im Organismus heißen diese Biokatalysatoren Enzyme. Als Modell für ein Enzym soll Methyleneblau dienen, das die Oxidation von Glucose zu Gluconsäure durch Luftsauerstoff katalysiert, angezeigt durch einen Farbwechsel zwischen blau und farblos:



- 1) Versetzen Sie 5 ml Wasser mit 5 Tropfen einer 0,1%igen wässrigen Methyleneblau-Lösung und 5 Tropfen 2 M NaOH. Geben Sie zu dieser Mischung 0,5 ml 10%ige Glucose-Lösung, bringen dann das Reagenzglas über dem Bunsenbrenner auf Handwärme (ca. 30-40 °C) und lassen kurz stehen.

Beobachtung: *farblos*

- 2) Schütteln Sie die Lösung gut durch!

Beobachtung: *wieder blau*

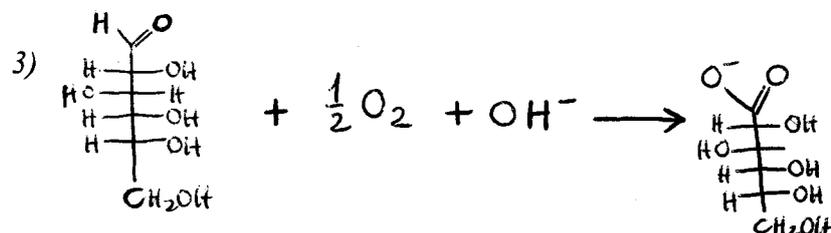
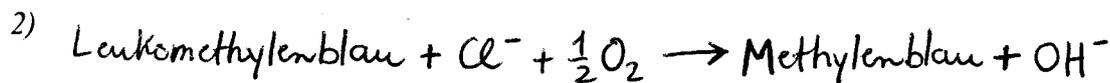
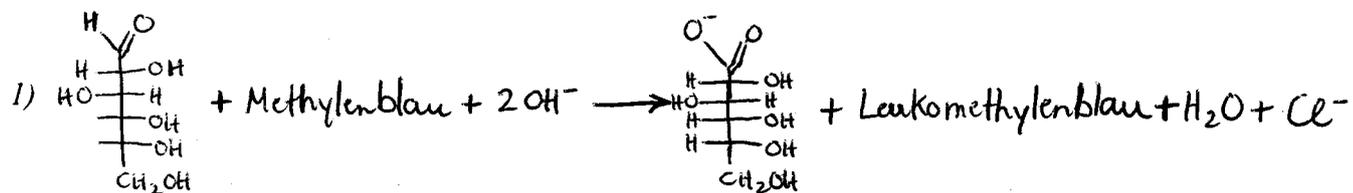
- 3) Lassen Sie erneut für einige Minuten stehen!

Beobachtung: *farblos*

Sie können den Vorgang noch mehrmals wiederholen.

Wie erklären Sie sich diese Beobachtungen? Welche Redoxreaktionen verbergen sich dahinter?

Formulieren Sie diese:



Welches dieser Redoxsysteme ist reversibel? Welches ist irreversibel?

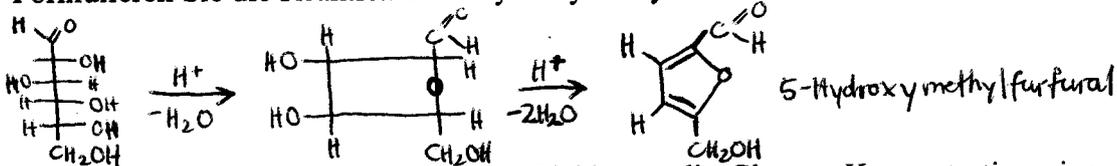


## 12. Quantitative Bestimmung von Glucose mit o-Toluidin

Die Methode beruht darauf, dass Glucose beim Erhitzen mit Säure unter mehrfacher Wasserabspaltung zu Hydroxymethylfurfural (heterocyclischer Aldehyd) kondensiert.

Dieses bildet dann mit dem aromatischen Amin ein blaues Kondensationsprodukt, dessen Struktur noch nicht restlos aufgeklärt ist, das aber photometrisch vermessen werden kann.

Formulieren Sie die Reaktion zu 5-Hydroxymethylfurfural:



Jeder Student bestimmt anhand einer Eichkurve die Glucose-Konzentration einer Probe (in mM/l). Die Eichkurve beschreibt die Abhängigkeit der Extinktion des gebildeten Farbstoffs von der Glucose-Konzentration und ist aus vorgegebenen Wertepaaren zu zeichnen.

Man pipettiert je 500  $\mu$ l Analysenlösung (vom Assistenten) in 2 Reagenzgläser (Doppelbestimmung), gibt jeweils 4,5 ml Dextrogens-Lösung (o-Toluidin in Eisessig, **Vorsicht beim**

**Umgang - cancerogene und ätzende Wirkung!**) aus der Bürette zu und setzt die Reagenzgläser nach Durchmischung in ein <sup>100°C</sup> **siedendes** Wasserbad für **genau 10 min.** Danach wird

<sup>3-5 min</sup> **sofort abgekühlt** (Proben in ein Becherglas mit kaltem Wasser stellen). Innerhalb von 30 min wird die Extinktion am Photometer bei 640 nm gegen Eisessig gemessen.

Die Glucosekonzentration der Analysenlösung wird aus den Extinktionen nach Leerwertsubtraktion und Mittelwertbildung mit Hilfe der Eichkurve ermittelt.

Prüfungsanalyse Nr.: 22

	Extinktion	$\Delta E$
Leerwert	0,057	—
1. Messung	1,068	1,011
2. Messung	1,058	1,001
	Mittelwert:	1,006

Glucosekonzentration laut Eichkurve: 5,15 (mmol/l)

Erreichte Punkte: 6/7

Pe

(Assistent)

Zur quantitativen Glucosebestimmung werden bevorzugt enzymatische Verfahren eingesetzt (Glucoseoxidase/Peroxidase-Methode).

Abreakt  
auf Tisch  
⇒ Proben ins  
100°C Wasserbad  
stellen

## E. Übungsaufgaben

- Formulieren Sie die Reaktion für die alkalische Hydrolyse eines Fettes (Triglycerid). Benennen Sie die Produkte!
- Warum ist die saure Hydrolyse eines Fettes eine Gleichgewichtsreaktion?
- Wie ist die Verseifungszahl definiert, und was kann man aus einer großen Verseifungszahl schlussfolgern?
- Was versteht man unter der Iodzahl? Welche Aussage gestattet sie?
- Welche chemischen Unterschiede bestehen zwischen tierischen und pflanzlichen Fetten?
- Was geschieht bei der Fetthärtung?
- Formulieren Sie die Innersalzstruktur (Betain) von Glycin am Isoelektrischen Punkt (IEP) und die Reaktion des Zwitterions mit A) Salzsäure und B) Natronlauge!
- Formulieren Sie die Verknüpfung der Aminosäuren Glycin, Alanin und Phenylalanin zu einem Tripeptid! Wieviel und welche Tripeptide können aus diesen drei Aminosäuren synthetisiert werden? Geben Sie alle Strukturen an!
- Formulieren Sie die Tripeptide  
A) ALA-GLY-HIS B) CYS-ALA-GLY C) PHE-GLY-SER D) GLY-ALA-TRP
- Formulieren Sie zwei quantitative Bestimmungsmethoden für Aminosäuren!
- In welchen Grundnahrungsmitteln sind die Einzelbausteine über Peptidbindungen verknüpft? Schreiben Sie ein Formelbeispiel für diese Verknüpfung auf und benennen Sie die Bausteine!
- Erläutern Sie die Begriffe Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur von Proteinen!
- Schreiben Sie die Kettenformeln der Monosaccharide Fructose und Ribose auf, geben Sie die Konfiguration an und entwickeln Sie die cyclischen Halbacetalformeln!
- Was ist die Rohrzucker-Inversion?  
Erklären Sie die optische Erscheinung und benennen Sie die Endprodukte!
- Beschreiben Sie den Glucose-Nachweis mit FEHLING'sche Lösung (Bestandteile, äußere Erscheinungen, Reaktionsprodukte aus FEHLING und Glucose)!
- Beschreiben Sie den Aufbau der Maltose und der Amylose (Formeldarstellung der Bausteine und Verknüpfung, Eigenschaften, Hydrolyseprodukte, charakteristischer Farbnachweis der Amylose)!
- Beschreiben Sie das Phänomen der Mutarotation an der Glucose und die Ursachen!  
Welche Disaccharide zeigen Mutarotation?

- Formulieren Sie die Osazonbildung am Beispiel der Mannose in 3 Stufen!
- Formulieren Sie ausgehend von den Kettenformeln die Cyclohalbacetal-Formeln für D-Glucose und D-Fructose und vereinigen Sie beide zum Disaccharid!  
Was entsteht, welches Bauprinzip, welche Eigenschaften?
- Nennen Sie zwei typische Reagenzien und ihre Zusammensetzung für den Nachweis der reduzierenden Eigenschaften von Monosacchariden!
- Beschreiben Sie den Aufbau eines Malzzuckermoleküls (mit Formel) und charakteristische Eigenschaften der Verbindung. Aus welchen Polysacchariden kann Maltose durch enzymatischen Abbau gewonnen werden?
- Formulieren Sie 3 Oxidationsmöglichkeiten der Glucose (mit Bezeichnung der Endprodukte)!
- Formulieren Sie die Umsetzung von Mannose mit TOLLENS-Reagenz!  
Benennen Sie alle Produkte!
- Erklären Sie den Begriff Oxo-Cyclo-Tautomerie am Beispiel der D-Glucose!

E

h

115

112

111

110

109

108

107

106

105

104

103

102

101

1

13

2

24

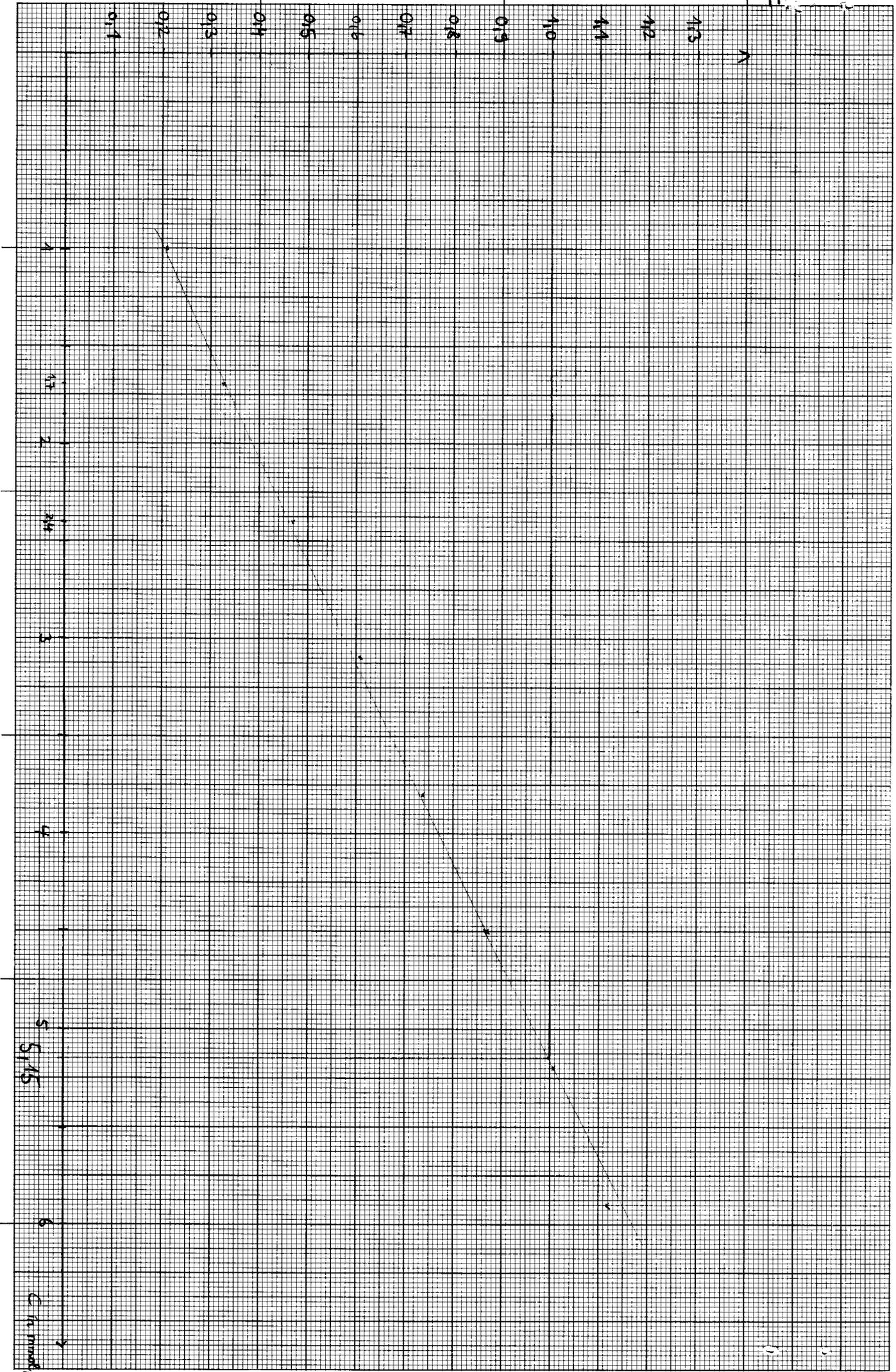
3

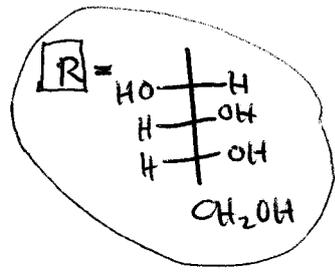
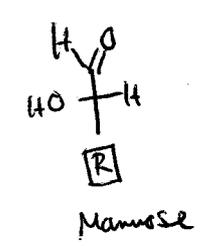
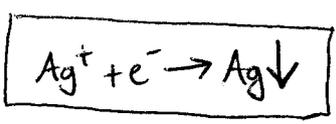
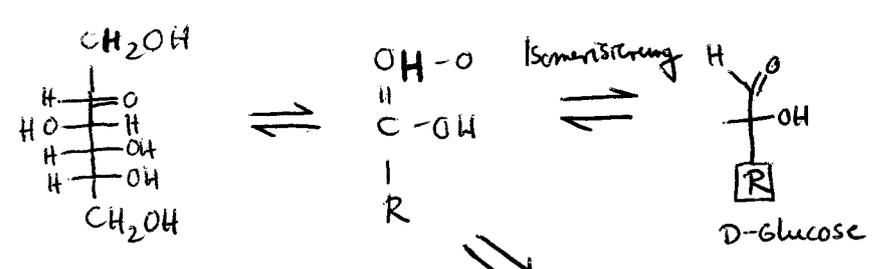
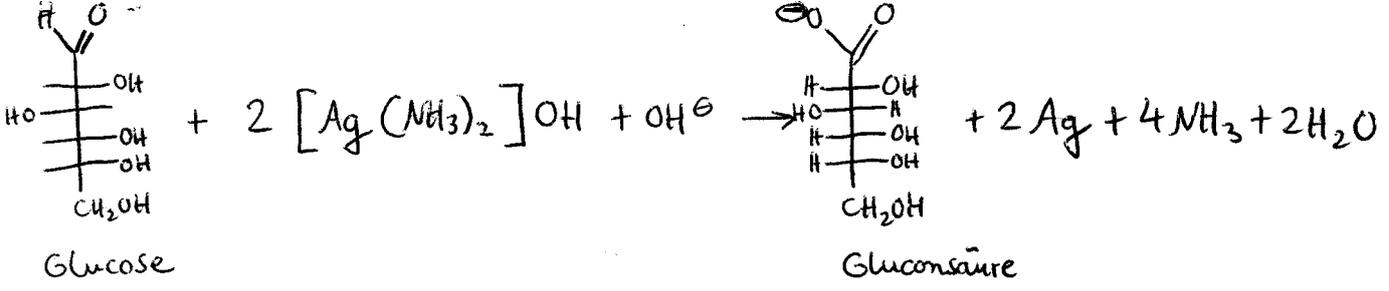
4

5  
S115

6

C in mmol/l





# Anhang

## Gefahrenhinweise

### Bezeichnung der besonderen Gefahren - R-Sätze

- R1: In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
- R2: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
- R3: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
- R4: Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
- R5: Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R6: Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- R7: Kann Brand verursachen.
- R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- R9: Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
- R10: Entzündlich.
- R11: Leichtentzündlich.
- R12: Hochentzündlich.
- R13: nicht belegt
- R14: Reagiert heftig mit Wasser.
- R15: Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R16: Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
- R17: Selbstentzündlich an der Luft.
- R18: Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf/Luft-Gemische möglich.
- R19: Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- R20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R21: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R23: Giftig beim Einatmen.
- R24: Giftig bei Berührung mit der Haut
- R25: Giftig beim Verschlucken.
- R26: Sehr giftig beim Einatmen.
- R27: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R28: Sehr giftig beim Verschlucken.
- R29: Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- R30: Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
- R31: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- R32: Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- R33: Gefahr kumulativer Wirkungen.
- R34: Verursacht Verätzungen.
- R35: Verursacht schwere Verätzungen.
- R36: Reizt die Augen.
- R37: Reizt die Atmungsorgane.
- R38: Reizt die Haut.
- R39: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
- R40: Irreversibler Schaden möglich.
- R41: Gefahr ernster Augenschäden.
- R42: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R43: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R44: Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- R45: Kann Krebs erzeugen.
- R46: Kann vererbare Schäden verursachen.
- R47: nicht belegt
- R48: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
- R49: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R50: Sehr giftig für Wasserorganismen.
- R51: Giftig für Wasserorganismen.
- R52: Schädlich für Wasserorganismen.
- R53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

- R54: Giftig für Pflanzen.
- R55: Giftig für Tiere.
- R56: Giftig für Bodenorganismen.
- R57: Giftig für Bienen.
- R58: Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
- R59: Gefährlich für die Ozonschicht.
- R60: Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R61: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R62: Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R63: Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
- R64: Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- R65: Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R66: Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen.
- R67: Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

### Kombination der R-Sätze

- R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R15/29: Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger hochentzündlicher Gase.
- R20/21: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berühren mit der Haut.
- R20/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
- R21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R23/24: Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R23/25: Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R24/25: Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R26/27: Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R26/27/28: Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R26/28: Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R27/28: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
- R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- R36/38: Reizt die Augen und die Haut.
- R37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- R39/23: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R39/23/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/23/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/23/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R39/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R39/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R39/26: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R39/26/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/26/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/26/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R39/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R39/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R40/20: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R40/20/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R40/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

- R40/20/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R40/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R40/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R40/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R42/43: Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
- R48/20: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/20/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R48/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition bei Berührung mit der Haut.
- R48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/23/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R48/23/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/23/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R48/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition bei Berührung mit der Haut.
- R48/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

## Sicherheitsratschläge

### Bezeichnung der Sicherheitsmaßnahmen - S-Sätze

- S1: Unter Verschluss aufbewahren.
- S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S3: Kühl aufbewahren.
- S4: Von Wohnplätzen fernhalten.
- S5: Unter ... aufbewahren. (Geeignete Flüssigkeit von Hersteller anzugeben.)
- S6: Unter ... aufbewahren. (Inertes Gas vom Hersteller anzugeben.)
- S7: Behälter dicht geschlossen halten.
- S8: Behälter trocken halten.
- S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S10: nicht belegt
- S11: nicht belegt
- S12: Behälter nicht gasdicht verschließen.
- S13: Von Nahrungsmittel, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- S14: Von ... fernhalten. (Inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben.)
- S15: Vor Hitze schützen.
- S16: Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.
- S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S19: nicht belegt
- S20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S21: Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S22: Staub nicht einatmen.
- S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen. (Geeignet(e) Bezeichnung(en) sind vom Hersteller anzugeben.)
- S24: Berührung mit der Haut vermeiden.
- S25: Berührung mit den Augen vermeiden.
- S26: Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S28: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).
- S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S30: Niemals Wasser hinzugießen.
- S31: nicht belegt
- S32: nicht belegt
- S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S34: nicht belegt
- S35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37: Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S40: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen. (vom Hersteller anzugeben)
- S41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42: Bei Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen.
- S43: Zum Löschen ... verwenden. (Geeignetes Löschmittel vom Hersteller anzugeben. Wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: „Kein Wasser verwenden,,“)
- S44: nicht belegt
- S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen. (Wenn möglich dieses Etikett vorzeigen.)
- S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S47: Nicht bei Temperaturen über ...°C aufbewahren. (vom Hersteller anzugeben)
- S48: Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben)
- S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S50: Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
- S51: Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.
- S52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S53: Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- S54: nicht belegt
- S55: nicht belegt

- S56: Diesen Stoff und seinen Behälter auf entsprechend genehmigter Sondermülldeponie entsorgen.  
 S57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.  
 S58: nicht belegt  
 S59: Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.  
 S60: Dieser Stoff und seine Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.  
 S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.  
 S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.  
 S63: Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen.  
 S64: Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist).

### Kombination der S-Sätze

- S1/2: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.  
 S3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.  
 S3/9: Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.  
 S3/14: An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren. (Die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben.)  
 S3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von .. aufbewahren. (Die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben.)  
 S3/9/14/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren. (Die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben.)  
 S3/9/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.  
 S7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten.  
 S7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.  
 S7/47: Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ...°C aufbewahren. (vom Hersteller anzugeben)  
 S20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen.  
 S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.  
 S29/56: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.  
 S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.  
 S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe, Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.  
 S36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.  
 S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.  
 S47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ...°C aufbewahren. (vom Hersteller anzugeben)