



Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

FAKULTÄT
FÜR MATHEMATIK, INFORMATIK
UND NATURWISSENSCHAFTEN

Kleines Chemisches Praktikum für Naturwissenschaftler

Für Studierende

B.Sc. Geowissenschaften, B.Sc. Bioressourcennutzung,
und der Gewerblich-Technischen Wissenschaften

Stand 2025

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie

Martin-Luther-King-Platz 6 - 20146 Hamburg

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
Verhaltensregeln.....	6
Entsorgung.....	6
Literatur	7
1. Kurstag: Einführung in chemische Arbeitstechniken	8
Chemische Arbeitstechniken	8
Übersicht der benötigten Geräte und Chemikalien.....	8
Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze	9
Zur Benutzung von Volumenmessgeräten, Peleusball und Waagen	9
Zu den Versuchen.....	11
Fragen zum 1. Praktikumstag	15
2. Kurstag: Chemisches Gleichgewicht, Osmose, Elektrochemie.....	16
Einleitung	16
Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien.....	16
Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze	18
Zu den Versuchen.....	18
Versuch 1: Reaktionen des Silberions	19
Versuch 2: Ausfällung des Barium-Kations mit Carbonat- und Sulfationen.....	20
Osmose	22
Elektrochemie.....	23
Fragen zum 2. Praktikumstag	26
3. Kurstag: Säuren und Basen, Pufferlösungen	27
Einleitung	27
Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien.....	27
Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze	29
Säuren und Basen nach Brønsted	29
Puffersysteme	31
Fragen zum 3. Praktikumstag	35
4. Kurstag: Oxidation und Reduktion, Komplexverbindungen	36
Einleitung	36
Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien.....	37
Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze	39

Oxidation und Reduktion	40
Das Daniell-Element.....	44
Komplexverbindungen	46
Fragen zum 4. Praktikumstag	49
5. Kurstag: Photometrie, Komplexometrie und Energetik	50
Einleitung	50
Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien.....	51
Sicherheitsrelevante Daten: H- und P- Sätze.....	52
Photometrie.....	53
Energetik chemischer Reaktionen	59
Lösungswärme von Salzen	60
Fragen zum 5. Praktikumstag	61
6. Kurstag: Kohlenwasserstoffe und funktionelle Gruppen I	62
Einleitung	62
Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien.....	64
Sicherheitsrelevante Daten: H- und P- Sätze.....	65
Versuch 6.1: Darstellung von 2-Chlor-2-methylpropan	66
Versuch 6.2: Darstellung von Propan-1-ol aus 1-Brompropan	68
Versuch 6.3: Reaktivität von Alkylbromiden mit Silbernitratlösung	69
Versuch 6.4: Reaktivität von Alkylbromiden gegenüber Natriumiodid.....	70
Fragen zum 6. Praktikumstag	70
7. Kurstag: Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.....	72
Erläuterungen	72
Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien.....	73
Sicherheitsrelevante Daten: H- und P- Sätze.....	74
Versuch 7.1: Darstellung von Cyclohexen aus Cyclohexanol.....	75
Versuch 7.2: Qualitativer Nachweis von Alkenen mit Brom	77
Versuch 7.3: Darstellung von Polystyren (Polystyrol).....	79
Versuch 7.4: Nachweis von Alkenen mit Kaliumpermanganat.....	80
Funktionelle Gruppen (Teil II): Carbonyle (Aldehyde und Ketone)	81
Redox-Reaktionen	81
Versuch 7.5: Nachweis von Aldehyden und Zuckern mit Tollens-Reagenz	82
Fragen zum 7. Praktikumstag	83

8. Kurstag: Funktionelle Gruppen und Zucker	85
Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien.....	85
Versuch 8.1: Darstellung von 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on (Dibenzalacetone)	87
Erläuterungen	89
Versuch 8.2: Herstellung von Fehling'scher Lösung	92
Versuch 8.3: Nachweis von Aldehyden und nicht reduzierenden Zuckern mit Fehling'scher Lösung	93
Versuch 8.4: Saure Hydrolyse von Saccharose	93
Fragen zum 8. Praktikumstag	94
9. Kurstag: Funktionelle Gruppen und Ester	96
Funktionelle Gruppen und ihre Reaktionen (Teil III)	96
Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien.....	98
Versuch 9.1: Darstellung einer Seife durch alkalische Esterspaltung von Fetten	100
Versuch 9.2: Test der emulgierenden Wirkung von Seife.....	101
Versuch 9.3: Darstellung von Acetylsalicylsäure (Aspirin)	101
Versuch 9.4: Veresterung von Salicylsäure: Herstellung von „Wintergrünöl“	104
Versuch 9.5: Qualitative Nachweisreaktion auf Phenole	105
Fragen zum 9. Praktikumstag	105
10. Kurstag: Amine und Aminosäuren	108
Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien.....	108
Versuch 10.1: Qualitativer Carbonylnachweis mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin	109
Aminosäuren.....	110
Versuch 10.2: Experimentelle Bestimmung des IEP von Tyrosin	114
Erläuterungen	114
Versuch 10.3: Nachweis von Proteinen in Milch mit der Biuret-Reaktion	116
Versuch 10.4: Abtrennung von Casein aus Milch.....	117
Fragen zum 10. Praktikumstag	118
Musterprotokoll 1	122
Musterprotokoll 2	124
Anhang	126

Einleitung

Das kleine chemische Praktikum für Naturwissenschaftler (LV 13.815 und 13.816) richtet sich an Studierende der Holzwirtschaft, des Oberstufenlehramts mit dem Fach Biologie, der BWL (Warenkunde) und der Gewerblich-Technischen Wissenschaften. Das Praktikum wird pro Semester in Form eines zweiwöchigen Blockpraktikums angeboten und umfasst Lehrinhalte aus der allgemeinen und anorganischen, wie der organischen Chemie. Es sind an zehn Praktikumstagen verschiedene Aufgabenstellungen erfolgreich zu bearbeiten. Das Praktikum wird in den Räumen der Pharmazie durchgeführt. Von 9:00-10:00 Uhr findet täglich ein Seminar statt, anschließend wird bis maximal 15 Uhr im Labor gearbeitet. Für die erfolgreiche Teilnahme (*S c h e i n*) am Praktikum sind alle Versuche erfolgreich durchzuführen und für jeden Versuch ein vom zuständigen Laborassistenten mit bestanden abgezeichnetes Protokoll anzufertigen.

Eingangsvoraussetzung ist das Bestehen einer Eingangsklausur. Gegenstand der Klausur ist der Stoff der Vorlesung "Grundlagen der Chemie" (LV 13.820) sowie der Begleitveranstaltung "Seminar zu Grundlagen der Chemie" (LV 13.821).

Es ist notwendig, das jeweilige Tagesprogramm in diesem Heft vor dem jeweiligen Praktikumstag durchzuarbeiten und sich über die Theorie zu informieren.

Es ist von jedem Studierenden ein **Laborjournal** (festes Heft, DIN A4) zu führen, in dem die Beobachtungen zu den einzelnen Versuchen notiert werden, weiterhin alle Aufgaben und Auswertungen niedergelegt werden.

Zur Vertiefung der Theorie und zur Lernkontrolle sollen die Fragen zum jeweiligen Tagesprogramm, welche man im Skript zu jedem Praktikumstag findet, schriftlich in Laborjournal beantwortet werden. Die Fragen werden mit den Gruppenassistenten im Seminar abgefragt bzw. besprochen.

Weiterhin sind von jedem Studierenden an jedem Praktikumstag ein **Kittel** (Baumwolle, langärmelig, vorne zu schließen), eine **Laborschutzbrille** sowie mindestens ein Paar Haushaltshandschuhe mitzubringen. Weiterhin ist angemessene Bekleidung und Schuhwerk zu tragen, näheres dazu in der Sicherheitsunterweisung.

Es werden je ca. 8 Studierende von einem Gruppenassistenten/einer Gruppenassistentin betreut. Innerhalb dieser Gruppe werden die Experimente dann in maximal 2er Kleingruppen durchgeführt. Jede dieser Gruppen protokolliert die durchgeführten Versuche im Rahmen eines **Protokolls**, welches zum kommenden Praktikumstag bei dem Gruppenassistenten/der Gruppenassistentin abzugeben ist.

In dem anzufertigenden Protokoll sollen ausgewählte Fragen aus dem Skript stichpunktartig beantwortet werden. Diese sind als **Protokollfragen** gekennzeichnet. Am Ende dieses Skriptes sind zwei Musterprotokolle zu finden, denen der Aufbau eines Protokolls zu entnehmen ist.

Des Weiteren existieren im Praktikum 3 **Gruppenversuche**. Diese werden von einer Kleingruppe vorbereitet und anschließend gemeinsam mit der ganzen Gruppe durchgeführt.

Während des Praktikums und der Seminare vor Beginn des Praktikumstages besteht **Anwesenheitspflicht**. Der zuständige Gruppenassistent bestätigt die Teilnahme an den einzelnen Praktikumstagen. **Bei einer Verspätung um mehr als 30 Minuten wird der Praktikumstag als Fehltag gewertet.**

Verhaltensregeln



- 1) Im Labor darf nur mit Kittel (Baumwolle) und mit Schutzbrille gearbeitet werden!
- 2) Beim Hantieren mit Gefahrstoffen Schutzhandschuhe tragen, jedoch keinesfalls ständig!

Die Schutzbrille wird gestellt, der Kittel und die Schutzhandschuhe müssen von den Studierenden selbst beschafft werden, andernfalls ist eine Teilnahme am Praktikum nicht möglich.

- 3) Im Labor sind das Essen und Trinken verboten, das Rauchen in gesamten Departement (Vergiftungs- bzw. Brandgefahr)!
- 4) Nutzen sie für ihre persönliche Garderobe ihren zugewiesenen abschließbaren Schrank.
- 5) Lesen Sie vor jedem Praktikumstag die Versuchsbeschreibung ganz durch und informieren Sie sich über die verwendeten Gefahrstoffe (Gefahrenmerkmale, H- und P- Sätze, siehe Anhang).
- 6) Suchen Sie alle benötigten Glasgeräte vor Versuchsbeginn zusammen; scheinen Teile zu fehlen, sehen Sie bitte zuerst auf den Trockenbrettern und im Trockenschrank nach, bevor Sie über den Gruppenassistenten Ersatz beschaffen.
- 7) Halten Sie die angegebenen Stoffmengen ein.
- 8) Bitte reinigen Sie nach der Durchführung des Versuches die benutzten Geräte (Spülen mit Wasser und evt. Aceton) und trocknen Sie diese. Legen Sie dann die Geräte wieder sauber auf ihren Platz zurück. Nur so können die Kommilitonen, die nach Ihnen das gleiche Experiment durchführen, unter guten Bedingungen arbeiten!
- 9) Bitte geben Sie jeden Glasbruch an, damit beschädigte Geräte repariert bzw. ausgetauscht werden können.

Entsorgung

Nach Beendigung des Versuches werden die verwendeten Chemikalien, Lösungsmittel und Verbrauchsmaterialien in die dafür vorgesehenen Behältnisse entsorgt. Genaue Angaben finden Sie in den Versuchsbeschreibungen.

Die Entsorgungsbehälter sind wie folgt unterteilt:

- **Andere Säuren**
Säuren, pH <7 (z. B. HCl, H₂SO₄)
Schwermetallsalzlösungen, pH <7
- **Andere Basen, pH >7**
Alle in diesem Praktikum anfallenden basischen Abfalllösungen
- **Halogenorganische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen**
(z.B. Chloroform, Dichormethan)
- **Andere organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen**
(Ethanol, Methanol, Aceton etc.),

- **Aufsaug- und Filtermaterialien, Wischtücher und Schutzkleidung, die mit gefährlichen Stoffen verunreinigt sind** (gebrauchte Filter, pH Papier, Magnesiastäbchen und ähnliches)
- **Mit Chemikalien verunreinigte Glasabfälle**
- **Hausmüll und saubere (!) Glasabfälle**

Bitte fragen Sie Ihren Gruppenassistenten lieber einmal zuviel als zuwenig!

Literatur

Zum besseren Verständnis der Versuche im Praktikum, als Grundlage für die Seminare und zur Nachbereitung der Vorlesung ist die folgende Literatur zu empfehlen:

- E. Riedel: Allgemeine und Anorganische Chemie, ein Lehrbuch für Studenten mit Nebenfach Chemie; Verlag Walter de Gruyter, Berlin.
- C. E. Mortimer: Chemie - Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten; G. Thieme Verlag, Stuttgart.
- P. Margaretha, „Chemie für Mediziner“, Springer Verlag 2002
- M. Kinder, CD-ROM Organische Chemie, CDCH-Verlag, 2006 (www.cdch.de)
- Zeek, S. C. Fischer, S. Grond, I. Papastravrou, „Chemie für Mediziner“, 5. Auflage, Verlag Urban & Fischer, 2003
- Schülerduden, „Die Chemie“, Bibliographisches Institut
- Netzseite des Fachinformationszentrums Chemie: www.chemgapedia.de

1. Kurstag: Einführung in chemische Arbeitstechniken

Chemische Arbeitstechniken

Die Arbeitsmethoden der Chemie finden sich nicht nur in chemischen Labors sondern auch in der Biologie, Pharmazie, Medizin und Umweltanalytik Anwendung. Sie sind oft unverzichtbar für die Gewinnung von Substanzen und Kenntnis der stofflichen Zusammensetzungen der Stoffe, für vielfältige Fragen und den wissenschaftlichen Fortschritt von Interesse.

Am ersten Tag des Praktikums werden Tätigkeiten wie der Umgang mit dem Peleusball, Volumenmessgeräten (Pipetten, Messkolben), Waagen und die Herstellung von Lösungen definierter Konzentration eingeübt.

Außerdem werden einige Stofftrennverfahren vorgestellt. Stofftrennverfahren spielen auch in der Umweltanalytik, der medizinischen Grundlagenforschung sowie den Lebenswissenschaften generell eine bedeutende Rolle. Bei präparativen Arbeiten liegt das Augenmerk auf der Gewinnung reiner Produkte unter Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte. In der Analytik wird hingegen die qualitative und quantitative Zusammensetzung von Stoffen ermittelt. Eine hinreichend sichere Aussage lässt sich dabei häufig erst nach Auftrennung von Gemischen in seine Bestandteile erhalten.

Substanzen lassen sich unter anderem durch Zentrifugation, Kristallisation, Destillation, Extraktion, chromatographische Methoden und Dialyse trennen. Am ersten Tag des Praktikums werden die Extraktion, Dünnschicht- und Säulenchromatographie vorgestellt.

Übersicht der benötigten Geräte und Chemikalien

Versuch 1

Herstellen von Lösungen definierter Konzentration

Vollpipette 50 mL	Ethanol
Peleusball	Kaliumchlorid
Messkolben 100 mL	

Versuch 2

Trennung von Blattfarbstoffen durch Extraktion

Mörser und Pistill	Ethanol
Papierfilter	Speiseöl
Trichter	Speiseessig
10 mL Becherglas	Petersilie
Reagenzglas und Stopfen	Rotkohl

Versuch 3 Trennung von Blattfarbstoffen durch Chromatographie

Watte	Heptan
Bechergläser : 10, 150 und 400 mL	Ethylacetat
Pasteur-Pipetten	Kieselgel-Dünnschicht- (DC-) Folie
	Kieselgel
Reagenzgläser	Ethanol

Versuch 4 Stofftrennung durch Dialyse

Dialyseschlauch, Zwirn	Disulfonblau-Lösung
Becherglas 400 mL	NaCl-Lösung (2 %)
Magnetrührer und Rührstab	Leitfähigkeitsmessgerät

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze

Substanz	Gefstoffkennz.	H-Sätze	P-Sätze
Ethanol	 Gefahr	225	210
Heptan	    Gefahr	225-304-315-336-410	210-273-301+310-331-302+352-403+235
Ethylacetat	  Gefahr	225-319-336	210-240-305+351+338
Kieselgel	-	-	260
Disulfonblau	-	-	-

Zur Benutzung von Volumenmessgeräten, Peleusball und Waagen**a) Volumenmessgeräte**

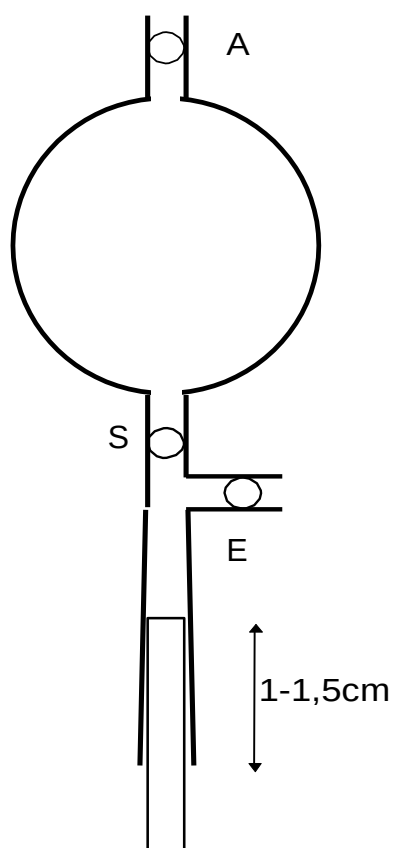
Lassen Sie sich von Ihrem Gruppenassistenten/Ihrer Gruppenassistentin in die Funktionsweise der Volumenmessgeräte einführen, die Sie während des Praktikums benutzen werden (Messzylinder, Messpipette, Vollpipette, Bürette, Messkolben).

Vergewissern Sie sich, welche kalibrierten Geräte Sie für welche Arbeiten sinnvoll verwenden können. Denken Sie dabei an die geforderte Genauigkeit der Volumenmessung.

Lösungen nie mit dem Mund ansaugen. Für das fachgerechte Ansaugen stehen Peleusbälle zur Verfügung.

Aufgabe 1:

1. Erklären Sie die Bedeutung folgender Messkolbenaufschrift:
100 mL Weithals ± 0.12 mL In 20°C
2. Erklären Sie die Bedeutung folgender Pipettenaufschrift:
25 mL ± 0.025 mL Ex + 15sec 20°C

b) Peleusball

1. Die Pipette vorsichtig ca. 1-1.5 cm in den Peleusball einschieben.
2. Die Luft aus dem Peleusball ablassen durch Öffnen des Ventils **A**.
3. Ansaugen der Lösung, indem Ventil **S** gedrückt wird. Dabei ist zu beachten:
 - die Pipette muss während des Ansaugens in die Lösung eintauchen;
 - es ist ausreichend, wenn bis ca. 1 cm oberhalb der Eichmarke aufgesaugt wird.
4. Ablassen der Lösung (Ex) mit Hilfe des Ventils **E** erst auf die Kalibriermarke der Pipette, dann im Messkolben an der Gefäßwand ganz ablaufen lassen (Wartezeit beachten).

Beim Arbeiten mit Pipetten und Messkolben verfahren Sie wie folgt:

1. Pipetten: Vor dem Arbeiten mit wenig der anzusaugenden Lösung spülen.
Nach dem Arbeiten erst mit Leitungswasser, dann mit deionisiertem Wasser spülen.
2. Messkolben: Vor und nach dem Arbeiten erst mit Leitungswasser und dann mit deionisiertem Wasser spülen und trocknen.

c) Waagen

Analysenwaagen sind teure und überaus empfindliche Präzisionsgeräte. Lassen Sie sich die Bedienung der digitalen Analysenwaage von Ihrem Assistenten zeigen. Danach können Sie die Bedienung leicht selbst durchführen. Notieren Sie sich unbedingt alle Zwischen-Einwaagen, da alle Gruppen dieselbe Waage benutzen und den Nullpunkt (Tara) oft verstellen!

Hinterlassen Sie die Waagen bitte nach der Benutzung sauber, damit Sie auch in ordentlicher Umgebung arbeiten können.

Zu den Versuchen**1. Herstellung von Lösungen definierter Konzentration**

1.1. Pipettieren Sie mit einer 50 mL Vollpipette zweimal Wasser in einen vorher ausgespülten 100 mL Messkolben, markieren Sie sich die Stellung des Flüssigkeitsmeniskus am Kolbenhals und entleeren Sie den Kolben!

1.2. Nun pipettieren Sie mit derselben Pipette zunächst einmal Wasser in denselben Messkolben und anschließend einmal Ethanol. Wie in 1.1. haben Sie wieder genau 100 mL Flüssigkeit in den Messkolben gegeben. Markieren Sie sich auch jetzt wieder den Stand des Flüssigkeitsmeniskus am Kolbenhals!

1.3. Wägen Sie in Ihren Messkolben ca. 6 g Kaliumchlorid (KCl) ein (lassen Sie sich vorher die Handhabung der Schnellwaage erläutern; s. auch oben). Pipettieren Sie dann wie in 1.1. 100 mL Wasser in den Messkolben und schütteln Sie um, bis das Salz gelöst ist. Beobachten Sie auch hier den Stand des Flüssigkeitsmeniskus und notieren Sie Ihre Beobachtungen.

Aufgabe 2:

1. Was versteht man unter dem Begriff „Mischungseffekt“?
2. Was versteht man unter der Molarität einer Lösung?
3. Warum benutzt man zum Herstellen von Lösungen genau definierter Molarität einen Messkolben?

2. Stofftrennung durch Extraktion

Am Beispiel der Trennung von Blattfarbstoffen soll gezeigt werden, dass sich Stoffe aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Wasser bzw. wässrigen Lösungen wie z.B. Essig und nicht-wässrigen Lösungsmitteln trennen lassen. Die Löslichkeit in Wasser wird als hydrophiles (wasserfreundliches) Verhalten des Stoffes, die Löslichkeit in Ölen, Fetten und anderen unpolaren, organischen Lösungsmitteln als lipophiles (fettfreundliches) oder hydrophobes (wasserfeindliches) Verhalten bezeichnet. Das Ausmaß der Verteilung eines Stoffes auf zwei Phasen, z.B. wie hier auf eine hydro- und eine lipophile Phase wird durch den Nernstschen Verteilungssatz (Benannt nach dem Chemiker Walther Nernst) beschrieben:

$$c_1/c_2 = \text{const.} \quad \text{Nernstscher Verteilungssatz}$$

wobei c_1 und c_2 die Konzentrationen des Stoffes in den beiden Phasen sind.

Hydro- bzw. Lipophilie spielt für die Verteilung vieler körpereigener Substanzen – aber auch vieler Medikamente – im Organismus eine wesentliche Rolle. Blutserum z.B. ist ein hydrophiles Medium, die Zellmembran ist lipophil.

Für die Versuche zu den am Tag 1 vorgestellten Trennverfahren eignen sich in besonderem Maße die Blätter der Roten Berberitze, eines immergrünen Strauchs, der vielerorts als Heckenpflanze Verwendung findet. Statt Berberitzenblätter kann auch eine Mischung aus Petersilie und Rotkohl verwendet werden.

Versuchsdurchführung

Herstellung des Blattextraktes:

Ca. 0.5 g Berberitzenblätter werden in einen Mörser gegeben, mit 6 mL Ethanol versetzt und mit Hilfe des Pistills zerrieben. Diese Mischung wird durch ein kleines, zuvor angefeuchtetes Papierfilter in einem Trichter in ein 10 mL Becherglas filtriert. (Filtrat für Versuch 3 aufbewahren)

Stehen Berberitzenblätter nicht zur Verfügung, so werden ca. 1 g Petersilie und 0.5 g Rotkohl mit einer 1:1:1 Mischung (je 2 mL) aus Heptan, Ethylacetat und Ethanol verrieben.

Trennung der hydrophilen und lipophilen Bestandteile:

In ein Reagenzglas werden zunächst ca. 2 mL Speiseöl (unpolare Phase) und 2 mL Essig (polare Phase), und hierzu dann 1 mL des Pflanzenextraktes gegeben. Das Reagenzglas wird mit einem Gummistopfen verschlossen und kräftig geschüttelt. Das Reagenzglas wird sodann abgestellt, um die Phasentrennung zu ermöglichen. Diese tritt ein, da Öl und Essig nicht miteinander mischbar sind. Nach Beendigung der Trennung sollten beide Phasen in charakteristischer Weise gefärbt sein.

Aufgabe 3:

1. Die Blätter enthalten u.a. folgende Pigmente (Farbstoffe): Carotine (gelb-orange), Chlorophyll-a (blaugrün), Chlorophyll-b (gelbgrün), Anthocyane (rot bis violett). Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und geben Sie an, welche der Farbstoffe in die lipophile (Öl) bzw. die hydrophile Phase (Essig) gegangen sind.
2. Wann ist ein Stoff lipophil (hydrophob) bzw. hydrophil (lipophob)?

3. Stofftrennung durch Dünnschicht- und Säulenchromatographie

Chromatographische (griech. „Farbenschreiben“) Verfahren werden zur Trennung der Komponenten einer Mischung verwendet. Diese Methode basiert auf der unterschiedlichen Adsorption (und damit Verteilung) der Komponenten in einer stationären Phase. Die stationäre, ortsfeste Phase kann ein Feststoff oder eine daran haftende Flüssigkeit sein. Die an der stationären Phase vorbei geführte mobile Phase kann gasförmig (Gaschromatographie) oder flüssig sein [Flüssigkeits- oder Liquid-Chromatographie (LC)]. Je nach Art stationären Phase unterscheidet man bei der Flüssigkeitschromatographie noch zwischen Papier-, Dünnschicht- und Säulenchromatographie.

Die folgende Analogie beschreibt die bei der Flüssigkeitschromatographie ablaufenden Vorgänge: Die „Chromatographie-Vorrichtung“ sei ein Fluss; das Flussbett ist dann die stationäre Phase (der Träger), das strömende Wasser die mobile Phase. Getrennt werden soll eine Mischung aus Salz, Schlammkreide und Kieselsteinchen. Wird diese Mischung in die „Chromatographie-Vorrichtung“, also in den Fluss gebracht, so wird sich das Salz im Wasser lösen und mit dem fließenden Wasser zügig fortgetragen. Salz hat eine hohe Affinität zur mobilen Phase Wasser. Die Kieselsteine haben eine hohe Affinität zur stationären Phase; sie verbleiben am Boden und werden allenfalls langsam fortgerollt. Die Schlammkreide mit einer mittleren Affinität zu beiden Phasen wird sich mit mittlerer Geschwindigkeit mit der Strömung fortbewegen.

Die Affinität zur mobilen und stationären Phase ist entscheidend für die Stofftrennung. Die Affinität hängt mit der Polarität (bzw. der oben schon erwähnten Hydro- und Lipophilie) eines Stoffes zusammen, und damit auch mit dessen Löslichkeit. Polare Stoffe haben eine höhere Affinität zur polaren Phase, unpolare Stoffe eine höhere Affinität zur unpolaren Phase. Normalerweise (und im Unterschied zur eben beschriebenen Analogie) ist die stationäre Phase polar, das „Laufmittel“, die mobile Phase, unpolar. Die polare, stationäre Phase ist z.B. das Filterpapier (= Zellulose) bei der Papier-, das Kieselgel bei der Dünnschicht-Chromatographie. Als unpolare oder wenig polare mobile Phase werden häufig organische Lösungsmittel eingesetzt. Bei der Säulenchromatographie kann man durch aufeinanderfolgende Verwendung zunächst unpolarer, dann zunehmend polarer werdender Laufmittel die einzelnen Komponenten der Mischung abtrennen.

Versuch 3a: Dünnschichtchromatographie

Diese Methode wird vielfach zur Auftrennung kleiner und kleinster Mengen für analytische Zwecke angewandt. Hier findet der schon in Versuch 2 hergestellte Pflanzenextrakt Verwendung.

Versuchsdurchführung

Der Versuch wird zweckmäßig **im Abzug** durchgeführt.

Stellen Sie etwa 10 mL eines Gemisches aus gleichen Teilen Heptan und Ethylacetat her und geben Sie davon nur so wenig in ein 150 mL Becherglas, dass der Boden gerade bedeckt ist. Stülpen Sie ein 400 mL Becherglas umgekehrt darüber. Tragen Sie mit Hilfe einer Kapillarpipette (z.B. Pasteur-Pipette) eine punktgroße Menge des Blattextraktes mittig nahe der schmalen Kante eines ca. 6 cm langen und 1.5 cm breiten Streifens Dünnschicht-Folie auf. Die Auftragungsstelle soll von der schmalen Kante ca. 1 cm entfernt sein. Warten Sie 2-3 Sekunden, und tupfen Sie erneut auf. Diesen Vorgang wiederholen Sie gegebenenfalls weitere zwei bis dreimal. Stellen Sie den Streifen möglichst aufrecht in das 150 mL Becherglas. *Achten Sie hierbei darauf, dass der Auftragungspunkt oberhalb des Lösungsmittelspiegels im Becherglas liegt.* Stülpen Sie das 400 mL Becherglas erneut über. Der Versuch ist beendet, wenn die Lösungsmittelfront fast bis zum oberen Rand der Folie vorgedrungen ist. Nehmen Sie den Streifen dann mit einer Pinzette heraus und lassen Sie ihn unter dem Abzug trocknen.

Aufgabe 4

Beschreiben und erklären Sie Ihre Beobachtungen. Siehe hierzu auch die Angaben in Aufgabe 1 zu Versuch 2.

Versuch 3b: Säulenchromatographie

Sie gestattet im Idealfall die Rückgewinnung aller Bestandteile des Gemisches.

Versuchsdurchführung

Auch dieser Versuch soll im Abzug durchgeführt werden.

Halten Sie in kleinen Bechergläsern oder Reagenzgläsern folgende Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische bereit: Heptan, Ethylacetat, Heptan:Ethylacetat 9:1, Heptan:Ethylacetat 7:3, Heptan:Ethylacetat 5:5 (1:1).

Als Säule dient eine Pasteurpipette, in deren Verengung ein kleiner Wattebausch gestopft wird. Die Pipette wird mit der Spitze nach unten lotrecht eingespannt; unter die Spitze wird ein größeres Becherglas gestellt. In einem 10 mL Becherglas werden sodann ca. 5 mL Kieselgel und 7 mL Heptan gegeben. Die Mischung wird gut gerührt, bis keine Luftblasen mehr vorhanden sind. Die Suspension wird in die Pipette gegeben. Im Becherglas verbleibende Reste werden mit wenig Heptan erneut aufgenommen und ebenfalls in die Pipette verbracht. Unter leichtem Klopfen an die Pipette sorgt man dafür, dass während des Ablaufens des Heptans eine gleichmäßige Verteilung des Kieselgels erfolgt. *Die Säule darf dabei nicht trocken laufen; gegebenenfalls ist Heptan nachzugeben.* Sobald das Heptan bis auf ca. 0.5 cm oberhalb der Kieselgelfüllung abgelaufen ist, werden etwa 5 Tropfen des Pflanzenextraktes vorsichtig auf die Säule getropft. Man lässt bis auf wenige Millimeter Flüssigkeitsüberstand einsinken, gibt etwas Heptan auf die Säule und lässt erneut einsinken. *Auch hierbei ist stets darauf zu achten, dass die Säule nicht trocken läuft.* Schließlich werden nacheinander jeweils eine zu ca. $\frac{3}{4}$ gefüllte Pipette mit folgenden Lösungsmitteln auf die Säule gegeben: Heptan : Ethylacetat 9:1; 7:3; 5:5 (1:1); 0:1.

Aufgabe 5:

Beschreiben und erklären Sie Ihre Beobachtungen

4. Stofftrennung durch Dialyse

Abschließend soll ein im biologischen Geschehen weit verbreitetes Trennverfahren behandelt werden: die Dialyse. Dieses Verfahren beruht auf dem Durchgang von Molekülen durch die Poren semipermeabler (halbdurchlässiger) Membranen, also durch Osmose. Die Leichtigkeit des Durchtritts hängt von verschiedenen Eigenschaften des Moleküls ab (z.B. Größe und Polarität).

Auch die Zellwand ist eine semipermeable Membran. In der Medizin und Biochemie wird die Dialyse oft benutzt, um kleine Moleküle von großen zu trennen (z.B. Salze von Proteinen; siehe auch „künstliche Niere“).

Versuchsdurchführung

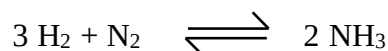
Ca. 5 mL Disulfinsblau und ca. 5 mL Natriumchloridlösung (2 %) werden in einem Reagenzglas gemischt. Ein vorher in Wasser eingeweichter Dialyseschlauch wird an einem Ende mit Zwirn verschlossen. Dann wird er mit dem Lösungsgemisch gefüllt und am anderen Ende mit Zwirn zugebunden, wobei darauf zu achten ist, dass möglichst wenig Blasen im Schlauch bleiben. Spülen Sie den Schlauch von außen ab, um sicher zu gehen, dass keine

Reste der Lösung außen anhaften. Nun wird der Schlauch in ein Becherglas mit Wasser gelegt. Das Rühren mit dem Magnetrührer beschleunigt den Dialysevorgang erheblich. Die Leitfähigkeit des Wassers wird eine Stunde lang mit einem Leitfähigkeitsmessgerät verfolgt. Welche Farbe zeigt nach einer Stunde der Schlauch, welche das Wasser?

Aufgabe 6: Was beobachten Sie, und wie lässt sich die Beobachtung erklären?

Fragen zum 1. Praktikumstag

1. Welches Ordnungsprinzip liegt dem Periodensystem zugrunde?
2. Was sind Elemente?
3. Was versteht man unter *Nuklid* und *Isotop*?
4. Was geben die *Kernladungszahl* und die *Massenzahl* an?
5. Was lässt sich aus der Stellung eines Elementes im Periodensystem über dessen Eigenschaften aussagen?
6. Erklären Sie den Unterschied zwischen den Begriffen *Summenformel* und *Strukturformel*.
7. Wodurch sind heterogene und homogene Systeme gekennzeichnet?
8. Was versteht man unter Dialyse, Extraktion, Chromatographie?
9. Was sagt der NERNST'sche Verteilungssatz aus?
10. Wie groß ist das Volumen, das von einem Mol eines idealen Gases eingenommen wird?
11. Wie viele Atome eines Elements bzw. Moleküls entsprechen einem Mol? (Definition des Begriffes *Mol*)
12. Welche Bedingungen für p, V und T gelten für ein ideales Gas?
13. Was können Sie einer Reaktionsgleichung im Hinblick auf die Stöchiometrie entnehmen?
Beispiel:



Protokollfragen:

1. Welche Elemente sind für den Menschen lebensnotwendig?
2. Welche Typen der chemischen Bindungen kennen Sie? Nennen Sie je eine Verbindung, die charakteristisch für den Bindungstypen ist.
3. Erläutern Sie die Begriffe polar, unpolar, hydrophil, hydrophob und lipophil.
4. Wie lässt sich eine Konzentrationsangabe von g/L in mol/L umrechnen?

2. Kurstag: Chemisches Gleichgewicht, Osmose, Elektrochemie

Einleitung

Mit den Versuchen 1-3 soll das Massenwirkungsgesetz mit seinem Einfluss auf die Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes veranschaulicht werden. Man lernt verstehen, warum z.B. beim Zusammenmischen von bestimmten Lösungen Niederschläge gebildet werden und warum diese sich bei Zugabe bestimmter Reagenzien wieder auflösen lassen. Dem osmotischen Druck liegt das Prinzip zugrunde, dass bei der Einstellung des chemischen Gleichgewichtes durch die Angleichung von unterschiedlichen Salzkonzentrationen nur die Wassermoleküle eine trennende Membran durchdringen können (und nicht die gelösten Ionen), wodurch sich letztlich ein Druckunterschied aufbaut. Bei der Bildung sogenannter „Chemischer Gärten“ spielt der osmotische Druck eine wichtige Rolle (siehe Aufgabe 4).

In den Versuchen 4 und 5 befasst man sich mit einem Begriff aus der Elektrochemie, nämlich der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen. In Versuch 4 wird die elektrische Leitfähigkeit unterschiedlicher Lösungen gemessen. Hierbei soll die Kenntnis vermittelt werden, in welcher Form sich chemische Stoffe lösen, welche Arten von Teilchen tatsächlich in der wässrigen Lösung existieren und welche Konsequenzen dies für die Leitfähigkeit der Lösungen hat.

In Versuch 5 geht es um eine Anwendung der Leitfähigkeitsmessung. Hier wird die Veränderung der Leitfähigkeit von Salzsäure bei der Titration mit einer Base zur Bestimmung der vorliegenden Menge an Salzsäure verwendet.

Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien

Stellen Sie vor Beginn des Praktikums den Trockenschrank auf 120° C!

Versuch 1

Reaktionen des Silberions

Reagenzgläser	Natriumchlorid
Spatel	0.1 M Silbernitratlösung
1 Gummistopfen	konz. Ammoniaklösung
	7 M Salpetersäurelösung

Versuch 2**Reaktionen des Bariumions**

2 Stck. Alufolie	Natriumcarbonat
2 Bechergläser 250 mL	Bariumchlorid
2 Magnetrührfische	Aceton
2 Heizplatten	dest. Wasser
1 Filterpapier	1 M Salzsäure
1 Uhrglas	verdünnte Schwefelsäure
1 Analysentrichter	Glasstab
1 Messzylinder 100 mL	

Versuch 3**Chemische Gärten**

3 Reagenzgläser	Natronwasserglaslösung (1/1 verdünnt mit Wasser)
	Eisen-(III)-chlorid, krist.
	Calciumchlorid, krist.
	Mangan(II)-chlorid, krist.

Versuch 4**Leitfähigkeitsmessungen verschiedener Lösungen**

10 Bechergläser 100 mL	0.001 M Natriumchloridlösung
Leitfähigkeitsmessgerät mit Messzelle	0.01 M Natriumchloridlösung
0.1 M Ammoniaklösung	0.1 M Natriumchloridlösung
0.1 M Rohrzuckerlösung (frisch)	0.1 M Salzsäure
0.1 M Glycerinlösung	0.1 M Natronlauge

Versuch 5**Konduktometrische Titration von Salzsäure**

400 mL Becherglas weit	0.1 M Salzsäure
Magnetrührer mit Fisch	0.1 M Natronlauge
2 Stativstangen	Leitfähigkeitsmessgerät mit Messzelle
Technico – Klammer	Stoppuhr
Doppelmuffe	10 mL Vollpipette
Bürette mit Halterung	

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze

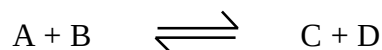
Substanz	Gefstoffkennz.	H-Sätze	P-Sätze
Silbernitrat-Lsg.	 Gefahr	272-314-410	273-280-301+330+331-305+351+338-309+310
Konz. Ammoniak-Lösung	 Gefahr	290-314-400-335	280-273-303+361+353-305+351+338-310
Salpetersäure-Lsg 7 M	 Gefahr	272-314	220-280-305+351+338-310
Natriumcarbonat	 Achtung	319	260-305+351+338
Bariumchlorid	 Gefahr	301-332	301+310
Aceton	 Gefahr	066-225-319-336	210-233-305+351+338
Salzsäure 1 M	 Achtung	290-315-319-335	261-305+351+338
Schwefelsäure verdünnt	 Gefahr	314	280-305+351+338-310
Eisen(III)chlorid-Lsg.	 Gefahr	302-315-318-290	280-302+352-305+351+338-313
Calciumchlorid (kristallin)	 Achtung	319	305+351+338
Mangan(II)chlorid (kristallin)	 Gefahr	301-412	273-301+310
Natronlauge-Lsg.	 Gefahr	314	280-305+351+338-310

Zu den Versuchen**Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz (MWG)**

Eine chemische Reaktion, bei der sich Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte in der gleichen Phase (d.h. im homogenen System wie z.B. Lösung und Gasraum) befinden, verläuft nie vollständig in einer Richtung, d.h. die Reaktion erfolgt immer auch unter Rückbildung der Ausgangsstoffe. Dieser Vorgang stellt sich je nach Art der Stoffe und der äußeren

Bedingungen, z.B. Temperatur, auf ein bestimmtes Verhältnis der Konzentrationen von Ausgangsstoffen und Endprodukten ein, das Chemische Gleichgewicht.

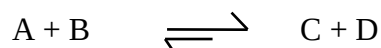
Mathematisch formuliert gilt für das System



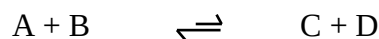
im Gleichgewichtszustand das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

K ist dabei die Gleichgewichtskonstante bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Ist K wesentlich größer als 1, dann liegt obiges Gleichgewicht fast vollständig auf der rechten Seite, d.h. die Reaktion verläuft fast vollständig zu den Produkten C und D.



Ist K jedoch wesentlich kleiner als 1, liegt obiges Gleichgewicht fast ganz auf der linken Seite, d.h. A und B reagieren nur in ganz geringen Mengen zu C und D, C und D dagegen fast vollständig zu A und B



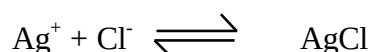
Wird die Konzentration einer Komponente verändert, z.B. durch Zugabe eines großen Überschusses von A, so werden sich die Konzentrationen von C und D derart ändern, dass die Gleichgewichtskonstante K konstant bleibt. Die von der Temperatur abhängige Gleichgewichtskonstante K bestimmt demnach die Konzentrationen der Reaktionspartner im Gleichgewichtszustand. Streng genommen müssten anstelle der Konzentrationen die Aktivitäten der Reaktionspartner hierfür betrachtet werden. In stark verdünnten Lösungen gleichen sich Aktivität und Konzentration zahlenmäßig an. Nur für diesen Konzentrationsbereich gelten die zuvor gemachten Aussagen des Massenwirkungsgesetzes. Unter der Reaktionsdauer wird dabei die Zeit verstanden, nach der sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Versuch 1: Reaktionen des Silberions

1a: Ausfällung mit Chlorid als Silberchlorid

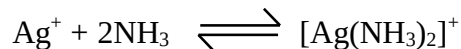
Achtung! Ammoniakdämpfe sind reizend! Diesen Versuch im Abzug durchführen!

Geben Sie in ein Reagenzglas eine Spatelspitze Natriumchlorid, füllen Sie dieses zur Hälfte mit dest. Wasser auf und versetzen Sie diese Lösung mit einigen Tropfen einer Silbernitratlösung. Es fällt Silberchlorid aus:



1b: Umsetzung mit Ammoniak zum Silberdiammin-Komplex

Versetzen Sie jetzt die über dem Niederschlag stehende Lösung tropfenweise mit konz. Ammoniaklösung und schütteln Sie nach jeder Zugabe um. Silberionen bilden mit Ammoniak einen sehr leicht löslichen Silberdiamminkomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



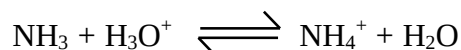
Bei Ammoniaküberschuss liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der rechten Seite.

Aufgabe 1:

Warum hat sich der Niederschlag aufgelöst?

1c: Ansäuern des Silberdiammin-Komplexes mit Salpetersäure

Geben Sie nun tropfenweise Salpetersäure zu der Lösung. Ammoniak und H_3O^+ - Ionen stehen in einem Gleichgewicht mit Ammoniumionen:



Sie werden erneut das Ausfallen eines Stoffes beobachten.

Aufgabe 2:

1. Welcher Stoff ist ausgefallen?
2. Erklären Sie Ihre Beobachtungen unter Zuhilfenahme der erfolgten Gleichgewichtsverschiebungen.

Versuch 2: Ausfällung des Barium-Kations mit Carbonat- und Sulfationen**Achtung! Lösliche Bariumverbindungen sind giftig!**

Führen Sie deshalb obigen Versuch unter dem Abzug durch, da dabei Barium-haltige Stäube entstehen können. Zur Benutzung der Waagen (Analysenwaage und Schnellwaage) beachten Sie bitte die Hinweise vom 1. Praktikumstag.

Es sind möglichst exakt 3.00 mmol Na_2CO_3 (Natriumcarbonat) auf einem Uhrglas oder einer Alufolie abzuwägen, in ein 250 mL Becherglas zu überführen und in 100 mL Wasser, abgemessen mit dem Messzylinder, aufzulösen, wobei sich der Lösungsvorgang durch Rühren mit einem Magnetrührstäbchen auf einem Magnetrührer beschleunigen lässt. Dasselbe ist zu tun mit entweder 6.0, 3.0 oder 1.5 mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Bariumchlorid). (Die vom Einzelnen zu verwendende Menge wird vom Assistenten angegeben. Verwenden Sie zur Berechnung untenstehende Atommassen. **Bearbeiten Sie untenstehende Aufgaben 3.1 bis 3.13 vor Beginn des Versuchs.**)

Beide Lösungen werden auf der Heizplatte nahezu bis zum Sieden erhitzt, worauf die Carbonat-Lösung vorsichtig unter Zuhilfenahme eines Glasstabes zur Bariumchlorid-Lösung gegeben wird. Mit wenig Wasser wird nachgespült. Man lässt die Lösung etwa fünf Minuten abkühlen. Das ausgefallene Bariumcarbonat wird abfiltriert (Filterpapier vorher abwägen und Gewicht notieren), mit wenig Wasser und dann etwas Aceton gewaschen, 15 min im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und nach der Trocknung ausgewogen und das Gewicht der entstandenen Menge an Bariumcarbonat notiert. Anschließend folgt die Zersetzung des Niederschlages mit so wenig 1.0 M Salzsäure wie möglich, dann die erneute Fällung des Bariumions mit Schwefelsäure als Bariumsulfat. Die Lösung wird darauf hin vorsichtig mit einigen Millilitern verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis keine weitere Fällung von Bariumsulfat mehr erfolgt.

Für die Berechnung der molaren Massen der Reagenzien benutzen Sie bitte folgende Daten:

Element:	Na	Cl	O	H	S	C	Ba
Molmasse in g/mol:	22.99	35.45	15.99	1.01	32.06	12.01	137.33

Aufgabe 3:

1. Berechnen Sie die Molmasse (g/Mol) für Natriumcarbonat (Na_2CO_3)
2. Welche Masse haben 3 mmol Na_2CO_3 (in mg)?
3. Berechnen Sie die Molmasse für $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ einschließlich Kristallwasser.
4. 6.0 / 3.0 / 1.5 mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen jeweils wie viel Gramm bzw. mg?
5. Geben Sie die Stoffmengen / Massen der nachfolgend bezeichneten Ionen in den Bechergläsern in mmol und mg an: CO_3^{2-} , Na^+ , Cl^- , Ba^{2+}
6. Wie ist der Begriff Molarität definiert?
7. Welche Molaritäten haben die verwendeten Natriumcarbonat- und Bariumchlorid-Lösungen?
8. Welcher systematische Fehler wurde durch die Herstellungsart der Lösungen in Kauf genommen?
9. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen, a) Fällung mit Carbonat, b) Lösen in HCl, c) Fällung mit verdünnter Schwefelsäure.
10. In welchem stöchiometrischen Verhältnis reagieren die Edukte?
11. Woraus besteht der Niederschlag (Formel)?
12. Spielt Kristallwasser für die Formulierung der Reaktionsgleichung eine Rolle?
13. Welche Ionen liegen nach der Reaktion als freie bzw. fest zugeordnete Teilchen vor?
14. Ausbeute (Massenverhältnis von tatsächlich erhaltener zur theoretisch mögl. Niederschlagsmasse in Prozent)
15. Erklären Sie die von 100% abweichende Ausbeute mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes.

16. Was beobachten Sie, wenn Sie den getrockneten Niederschlag aus obigem Versuch mit Salzsäure übergießen? Was entsteht? Was beobachten Sie, wenn Sie verdünnte Schwefelsäure hinzu gießen? Reaktionsgleichung, Name des Produktes?
17. Barium-Ionen sind giftig! Warum wird trotzdem Aufschlammung von Bariumsulfat als Kontrastmittel bei Röntgenaufnahmen des Magen-Darm-Traktes verwendet?
18. Warum ist Bariumcarbonat im Unterschied zu Bariumsulfat giftig, wenn es in den Magen gelangt?

Osmose

Bringt man einen Stoff in eine Flüssigkeit, so verteilt er sich im Laufe der Zeit gleichmäßig. Dies geschieht auch, wenn man zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration zusammenbringt. Es erfolgt ein Konzentrationsausgleich. Befindet sich zwischen den Lösungen eine semipermeable Membran, die nur für Lösungsmittelmoleküle durchlässig ist, so kann der Konzentrationsausgleich nur durch Wanderung der Lösungsmittelteilchen erreicht werden. Dabei wird die höher konzentrierte Lösung verdünnt, ihr Volumen nimmt zu, während das der anderen abnimmt. Hält man die Volumina konstant, erhöhen, bzw. erniedrigen sich die Drücke entsprechend. Die Änderung des Druckes ist proportional zur Differenz der Teilchenzahl der gelösten Substanz, aber nicht abhängig von deren Beschaffenheit.

Dies wird in der VAN'T HOFF'SCHEN GLEICHUNG beschrieben:

$$\pi = c \cdot R \cdot T ;$$

π	=	Osmotischer Druck gegen reines H ₂ O
c	=	Konzentration der osmotisch aktiven Spezies
R	=	Ideale Gaskonstante
T	=	Temperatur (Kelvin-Skala)

Eine Osmose findet auch an den semipermeablen Zellwänden unseres Körpers statt. Die in der Zelle gelösten Stoffe würden gegen reines Wasser einen so hohen osmotischen Druck bewirken, dass die Zelle platzen würde. Um dieses bei der Injektion von wässrigen Medikamentenlösungen zu vermeiden, setzt man Kochsalz hinzu, um eine Lösung mit dem osmotischen Druck des Blutes zu erhalten. Eine solche 'blutisotone' Kochsalzlösung ist 0.15 M, enthält also 0.3 Mol gelöste Ionen pro Liter, da Natriumchlorid in zwei osmotisch wirksame Teilchen dissoziiert.

Versuch 3: Chemische Gärten

Unter bestimmten Bedingungen bildet eine wässrige Lösung des Natronwasserglases semipermeable Membranen aus.

Füllen Sie die Natronwasserglaslösung (ca. 2 cm hoch) in drei der bereitgestellten Reagenzgläser. Geben Sie in jeweils eins der Röhrchen einige Kristalle von Eisen(III)-chlorid, Calcium(II)-chlorid und Mangan(II)-chlorid.

Aufgabe 4:

1. Was beobachten Sie?
2. Erklären Sie das „Wachstum“ in den „Chemischen Gärten“.

Elektrochemie

Stoffe, die an sich sehr schlechte elektrische Leiter sind, deren Lösungen oder Schmelzen aber eine beträchtliche Leitfähigkeit zeigen, bezeichnet man als Elektrolyte. Diese Stoffe sind entweder von vornherein aus Ionen aufgebaut oder sie bilden Ionen, wenn sie z.B. in Wasser gelöst werden. Die Verbindungsklasse der Elektrolyte umfasst Salze, Säuren und Basen.

Salze sind Verbindungen, die auch in festem Zustand aus geladenen Ionen (Kationen und Anionen) bestehen. Jedes Kation ist von mehreren Anionen, jedes Anion von mehreren Kationen umgeben. Die Anordnung ist regelmäßig, es kommt zur Bildung von Ionengittern, bzw. Ionenkristallen.

Beispiele für Salze: NaCl, NaOH, NH₄Cl, BaCl₂, Na₂CO₃, BaSO₄.

Säuren sind Verbindungen, die in Lösungen Protonen abgeben können und damit in Form dissoziierter Moleküle (Anion und Proton) vorliegen.

Beispiele für Säuren: HCl, H₂SO₄, CH₃COOH.

Basen sind Verbindungen, die in wässriger Lösung Protonen aufnehmen können.

Beispiele für Basen: OH⁻, NH₃, CO₃²⁻, PO₄³⁻.

Während Salze in wässriger Lösung praktisch vollkommen zerfallen (starke Elektrolyte), müssen bei Säuren und Basen starke und schwache Elektrolyte unterschieden werden. In Lösungen schwacher Elektrolyte liegen neben den Ionen auch undissoziierte Moleküle vor.

Die Stärke der Dissoziation eines Elektrolyten wird durch den Dissoziationsgrad α definiert:

$$\alpha = (c_0 - c) / c_0$$

c_0 = Gesamtkonzentration

c = Restkonzentration nicht dissoziierter Moleküle

α - Werte für einen	starken Elektrolyten:	ca. 1
	schwachen Elektrolyten	<<1
	Nichtelektrolyten	ca. 0

Die spezifische Leitfähigkeit κ (Kappa) eines Elektrolyten setzt sich im Idealfall (unendliche Verdünnung) additiv aus den Ionenleitfähigkeiten Λ_+ und Λ_- (Lambda) der einzelnen Kationen und Anionen zusammen.

Aufgabe 5:

1. Durch welche Kräfte werden die Ionen im Kristallgitter zusammengehalten?
2. Welcher Bindungstyp liegt vor?
3. Ist die Leitfähigkeit eines Elektrolyten abhängig vom Dissoziationsgrad? (Begründung)

Versuch 4: Leitfähigkeitsmessungen verschiedener Lösungen

Bestimmen Sie die Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolytlösungen. Messen Sie mit Hilfe eines Konduktometers die Widerstände bzw. Leitfähigkeiten der Lösungen. Die spezifische Leitfähigkeit ist dann gegeben durch:

$$\kappa = (d / A) \cdot (1 / R)$$

d = Elektrodenabstand, A = Elektrodenfläche

R = Widerstand der Lösung, κ = spezifische Leitfähigkeit

Der Quotient d/A , auch Zellkonstante genannt, ist bei den von uns genutzten Geräten 1. Berechnen Sie κ und geben Sie diesen in der Tabelle unten an!

Das Messgerät ermöglicht die Erfassung der Leitfähigkeit ($1/R$) in μS (S: Siemens) ($1\mu S = 10^{-6} \Omega^{-1}$). Lassen Sie sich von ihrem Assistenten / ihrer Assistentin zeigen, wie gemessen wird. Spülen Sie die Messzelle vor und nach jeder Messung gründlich mit deionisiertem Wasser.

a) Messen Sie die Leitfähigkeiten (in μS) unterschiedlich konzentrierter Salzlösungen

Dest. Wasser	0.01 M NaCl
Leitungswasser	0.1 M NaCl
0.001 M NaCl	

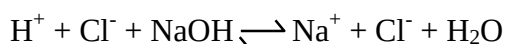
Rechnen Sie die Werte auch in spezifische Leitfähigkeit (in $\mu S \text{ cm}^{-1}$) um. Die spezifische Leitfähigkeit ist dabei der Kehrwert des aus der Physik bekannten spezifischen Widerstands.

b) Versuchen Sie anhand der Leitfähigkeit und der spezifischen Leitfähigkeit zu entscheiden, welche der gleich konzentrierten Lösungen ein starker, schwacher oder Nicht - Elektrolyt ist:

0.1 M NaCl	0.1 M Ammoniaklösung
0.1 M Salzsäure	0.1 M Rohrzuckerlösung
0.1 M Natronlauge	0.1 M Glycerinlösung

Versuch 5: Konduktometrische Titration von Salzsäure

Die Titration von Salzsäure mit Natronlauge ist eine Neutralisation (siehe auch 3. Praktikumstag). Nach folgender Reaktionsgleichung

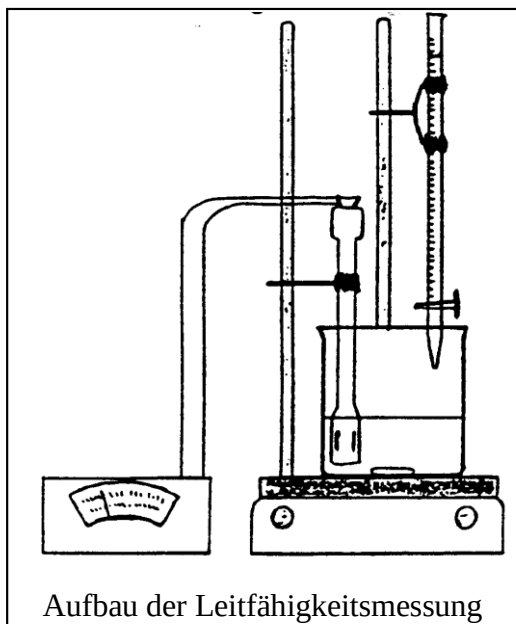


nimmt im Verlauf der Titration die Anzahl der H^+ -Ionen ab, da sie durch die OH^- - Ionen der Natronlauge zu Wasser gebunden werden. Sie werden in gleicher Menge durch Na^+ - Ionen ersetzt (Ladungsgleichgewicht). Aufgrund der unterschiedlichen spez. Ionenleitfähigkeiten von Na^+ - und H^+ -Ionen kann man die Titration durch Messung der Leitfähigkeit verfolgen.

Man bezeichnet als Äquivalenzpunkt den Punkt, an dem die zugesetzte Stoffmenge an OH^- -Ionen gleich der ursprünglich vorhandenen Stoffmenge an H^+ -Ionen ist. Die Leitfähigkeit durchläuft ein Minimum und steigt anschließend aufgrund des Überschusses an OH^- -Ionen wieder an.

Versuchsaufbau und Durchführung

(Bitte halten Sie aus Gründen der Messgenauigkeit die folgende Vorschrift genau ein!)



Pipettieren Sie 10 mL 0.1 M Salzsäure in ein 400 mL Becherglas und geben Sie einen Rührfisch hinein. Sie stellen das Glas auf den Magnetrührer, an dem hinten zwei Stativstangen anzubringen sind. An der mittleren Stativstange wird die Bürette, die Sie mit 0.1 M NaOH füllen, mit der Bürettenhalterung befestigt. An der seitlichen Stativstange bringen Sie die Technico-Klammer so an, dass sie die Leitfähigkeitsmesszelle, die in das Becherglas eintauchen soll, halten kann. Füllen Sie jetzt das Becherglas so weit mit dest. Wasser, dass die Messzelle genügend weit in die Flüssigkeit eintaucht und rühren Sie die Lösung. Notieren Sie sich den Flüssigkeitsstand in der Bürette und die Leitfähigkeit der Lösung vor der ersten Zugabe (Lassen Sie sich das korrekte Ablesen einer Bürette vom Assistenten erklären!) Lassen Sie unter Rühren

ca. 1-1.5 mL NaOH zutropfen. Während Sie noch 20 s rühren lassen, notieren Sie den Flüssigkeitsstand in der Bürette. Halten Sie den Rührer an, lesen nach einer Beruhigungszeit von 15 s die Leitfähigkeit ab und tragen Sie diese in einer Tabelle gegen den Verbrauch ein. Fahren Sie mit der schrittweisen Zugabe wie beschrieben fort, bis Sie etwa 17 mL NaOH zugegeben haben.

Nach Beendigung des Experimentes entnehmen Sie ihrer Tabelle die erhaltenen Wertepaare aus Leitfähigkeit [μS] und den jeweiligen Gesamt-NaOH-Verbrauch (mL) und tragen diese als Diagramm auf Millimeterpapier ein.

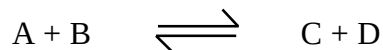
Ziehen Sie durch die sich ergebenden ab- und aufsteigenden Punkte im Diagramm jeweils eine Gerade.

Aufgabe 6:

1. Bei welcher Volumenzugabe an Natronlauge hat sich die vorgegebene Säure vollständig umgesetzt? Wie deuten Sie den Schnittpunkt der im Diagramm erhaltenen Geraden?
2. Erklären Sie die beobachteten Leitfähigkeitsänderungen!

Fragen zum 2. Praktikumstag

1. Erklären Sie die Begriffe Ionisation und Dissoziation!
2. Welche Funktion können die Wasserstoffbrückenbindungen im $[\text{H}_2\text{O}]_n$ beim Ladungstransport übernehmen?
3. Woraus erklärt sich die unterschiedliche spezifische Leitfähigkeit der einzelnen Elektrolyte?
4. Warum hängt die Leitfähigkeit eines Elektrolyten auch von der Konzentration ab?
5. Wenn der Dissoziationsgrad einer schwachen Säure 0.3 ist, wie groß ist die Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle in einer 0.2 M Lösung?
6. Wodurch sind die nachfolgend aufgeführten Systeme bezüglich Masse, und Energie gekennzeichnet? Offenes System, geschlossenes System und isoliertes System.
7. Was versteht man unter dem dynamischen Gleichgewicht in der Chemie?
8. Wie ist der Begriff Aktivität definiert?
9. Welche Bedeutung haben die Wasserstoffbrückenbindungen in der Biochemie?
10. Was kann man bei Vorgabe der Gleichgewichtskonstanten K für eine Reaktion vom Typ

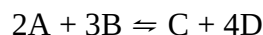


über die relative Größe der Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer aussagen?

(Fall 1: $K \gg 1$; Fall 2: $K \ll 1$)?

Protokollfragen:

1. Was sind Elektrolyte?
2. Welche Ionen haben eine besonders hohe Leitfähigkeit?
3. Warum leitet dest. Wasser den elektrischen Strom kaum? Welche Ladungsträger treten dabei in Aktion?
4. Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für die folgende Reaktion:



3. Kurstag: Säuren und Basen, Pufferlösungen

Einleitung

Die Begriffe Säure und Base dienen zur Charakterisierung einer großen Vielfalt von Stoffen und haben jeweils ähnliche chemische Eigenschaften. Für Säuren und Basen finden sich in der chemischen Literatur unterschiedliche Definitionen. Nach der Terminologie von Arrhenius sind alle Wasserstoffverbindungen, welche in wässriger Lösung H^+ -Ionen ergeben, als Säuren zu bezeichnen. Basen sind Hydroxyverbindungen, welche beim Auflösen in Wasser OH^- -Ionen bilden.

Ähnlich aber nicht identisch formulierte dann Brønsted den Säure- und Basenbegriff. Danach sind Stoffe, die Protonen abgeben können als Säuren und Stoffe, welche Protonen aufnehmen können, als Basen zu bezeichnen. Der Brønsted'sche Säure- und Basebegriff ist damit umfassender und stellte einen Fortschritt gegenüber dem Konzept von Arrhenius dar, er charakterisiert nicht mehr bestimmte Stoffe, sondern die Funktion von Stoffen, nämlich die Fähigkeit Protonen abzugeben oder aufzunehmen.

Die noch umfassendere Säure- und Basendefinition nach Lewis verzichtet ganz auf den Begriff Proton. Danach sind Stoffe Säuren, wenn sie eine Elektronenpaarlücke besitzen und Basen sind Stoffe, die ein nichtbindendes Elektronenpaar besitzen. Demnach ist Schwefelsäure (H_2SO_4) zwar eine Brønsted- aber keine Lewis Säure, denn Schwefelsäure kann zwar Protonen abgeben, besitzt aber keine Elektronenpaarlücke. Umgekehrt reagiert SO_3 in Wasser zwar sauer, besitzt aber keine Protonen, die es abgeben könnte, aber eine Elektronenpaarlücke, an der z.B. ein Wassermolekül mit einem der beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms anbinden kann.

Die Theorie der Versuche des dritten Kurstages basiert auf den Säure- und Basenbegriffen nach Arrhenius und Brønsted. Es werden sowohl eine starke als auch eine schwache Brønsted-Säure (Salz- und Essigsäure) mit Natriumhydroxid titriert und damit quantitativ bestimmt. Außerdem werden der Begriff Puffer und die Funktion eines Puffers anhand von Versuchen erläutert.

Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien

<u>Versuch 1</u>	Titration von Salzsäure unbekannter Konzentration mit Natronlauge
1 Bürette	0.1 M Natronlauge
100 mL Erlenmeyerkolben	1 M Salzsäure
Magnetrührer	verschiedene Indikatoren:
10 mL Vollpipette	-Thymolblau, -Thymolphthalein,
100 mL Messkolben	-Bromthymolblau.

Versuch 2 Titration von Essigsäure unbekannter Konzentration mit Natronlauge durch Aufnahme der Neutralisationskurve

1 Büretten	0.1 M Natronlauge
150 mL Becherglas	1 M Essigsäure
10 mL Vollpipette	Puffer pH 4 oder pH 7
Magnetrührer	
pH-Elektrode/pH-Meter	
100 mL Messkolben	

Versuch 3 Pufferwirkung von Essigsäure/Natriumacetat

8 Reagenzgläser	Natriumacetatlösung
2 Messpipetten à 2 mL	1 M Essigsäure
1 µl Pipette	Indikatorpapier
1 M Salzsäure	Thymolphthaleinlösung
1 M Natronlauge	Thymolblaulösung

Versuch 4 Herstellung einer Pufferlösung von definiertem pH-Wert

10 mL Messpipette	1 M Essigsäure
100 mL Messzylinder	Natriumacetat, wasserfrei
Aluminiumfolie, Glasstab,	
pH-Elektrode/pH-Meter	
150 mL Becherglas	

Versuch 5 Bestimmung der Pufferkapazität gegenüber Basen

10 mL Messpipette	Pufferlösung (Versuch 4)
100 mL Erlenmeyerkolben	
Bürette	0.1 M Natronlauge

Für den 3. Kurstag werden folgende Indikatoren ausgegeben:

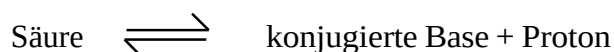
<u>Indikator</u>	<u>pH-Umschlagsbereich</u>	<u>Färbung</u>
Thymolblau	1.2-2.8/8.0-9.6	(rot/gelb/blau)
Thymolphthalein	9.3-10.5	(farblos/blau)
Bromthymolblau	6.0-7.6	(gelb/blau)

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze

Substanz	Gefstoffs-kennz.	H-Sätze	P-Sätze
Bromthymolblau 2% in EtOH		225	210
Natronlauge-Lsg.		314	280-305+351+338-310
Salzsäure 1 M	Gefahr  	290-315-319-335	261-305+351+338
Essigsäure 1 M	Achtung  	226-314	280-305+351+338-310
	Gefahr		

Säuren und Basen nach Brønsted

Nach BRØNSTED wird eine Säure als ein Stoff definiert, der Protonen abgeben kann (Protonendonator) und eine Base als Stoff, der Protonen aufnehmen kann (Protonenakzeptor). Ganz analog zu Redoxpaaren ist auch hier jeder Säure eine Base zugeordnet und umgekehrt:



Ein derartiges System wird als korrespondierendes Säure/Base-Paar bezeichnet.

Das Proton bindet in Wasser an ein nichtbindendes Elektronenpaar der Wassermoleküle, also an ein nichtbindendes Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms. Deshalb wird in chemischen Reaktionsgleichungen das 'Proton' H^+ oftmals als ' H_3O^+ ' geschrieben, um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass das 'Proton' in wässriger Lösung in höheren Molekülassoziaten mit im Durchschnitt insgesamt etwa vier Wassermolekülen vorliegt.

Zur Ermittlung der Konzentration einer Säure durch Titration kann die Reaktion mit geeigneten Basen bekannter Konzentration verwendet werden. Das zugesetzte Volumen an Basenlösung erlaubt die Berechnung der unbekannten Säurekonzentration. Entsprechendes gilt auch umgekehrt, wenn Sie die Ausdrücke 'Säure' durch 'Base' ersetzen und umgekehrt.

Aufgabe 1:

1. Definieren Sie den Begriff 'Protolyse'.
2. Wenden Sie das MWG auf die Protolysereaktion des Wassers an.
3. Erklären Sie dabei den Begriff 'Ionenprodukt des Wassers'.
4. Formulieren Sie das MWG für das Protolysegleichgewicht von Essigsäure mit Wasser.
5. Wie ändert sich die Lage des Gleichgewichtes, wenn statt Wasser eine starke Lauge verwendet wird?
6. Erklären Sie dabei die Begriffe 'Säurekonstante' und 'pK_s-Wert'.
7. Was sind pH-wirksame Indikatoren? Wie erklärt sich ihre Wirkungsweise?
8. Informieren Sie sich über die Methoden zur Berechnung von Wasserstoffionen-Konzentrationen sowie pH-Werten (**logarithmisches Rechnen üben!**) bei starken Säuren bzw. Basen.

Versuch 1: Titration von Salzsäure unbekannter Konzentration mit Natronlauge

Bevor Sie die Versuche 1 und 2 durchführen, diskutieren Sie zunächst in der Gruppe die Handhabung aller Geräte sowie die Versuchsdurchführung!

Ihr Gruppenassistent/Ihre Gruppenassistentin händigt Ihnen eine unbekannte Menge Salzsäure in einem Messkolben aus. Füllen Sie ihn vorsichtig bis zur Markierung mit entsalztem Wasser auf, setzen den Stopfen auf und **schütteln den Kolben gründlich**, damit die Konzentration im Kolben in jedem Bereich dieselbe ist. Entnehmen Sie mit der Vollpipette einen aliquoten Teil von 10 mL und füllen mit deionisiertem Wasser auf etwa 100 mL auf. Geben Sie einige Tropfen Indikatorlösung zu und titrieren Sie mit 0.1 M NaOH bis zum Farbumschlag. Notieren Sie die für die Neutralisation insgesamt benötigte Menge an NaOH-Lösung.

Aufgabe 2:

1. Begründen Sie bitte kurz schriftlich die Wahl des Indikators. Geben Sie an, in welchem pH-Bereich der Äquivalenzpunkt liegen muss und warum.
2. Wie viel mg Salzsäure befanden sich im Messkolben? (Antwort mit Rechnung).

Versuch 2: Titration von Essigsäure unbekannter Konzentration mit Natronlauge

Sie erhalten von Ihrem Gruppenassistenten/Ihrer Gruppenassistentin einen 100 mL Messkolben mit einer Essigsäurelösung. Pipettieren Sie von der bis zur Eichmarke aufgefüllten und **gut geschüttelten** Essigsäurelösung 10 mL in ein geeignetes Titrationsgefäß und geben Sie etwas entsalztes Wasser hinzu, damit der pH-Wert mit dem pH-Meter gemessen werden kann.

Für die Darstellung der Titrationskurve benötigt man eine Vielzahl von Messpunkten. Die 0.1 M NaOH (Natronlauge) wird deshalb in kleinen Volumenschritten von jeweils ca. 1 mL zur vorgelegten Essigsäurelösung zugegeben. Nach jeder Zugabe wird der pH-Wert abgelesen. Der Endwert soll ungefähr pH 12 betragen.

Die so erhaltenen Wertepaare „Zugabe mL NaOH/pH-Wert“ werden tabellarisch erfasst und graphisch auf Millimeterpapier dargestellt.

Aufgabe 3:

1. Tragen Sie in die Graphik den Äquivalenzpunkt, Neutralpunkt und den Pufferbereich ein!
2. Bei welchem pH-Wert liegt der Äquivalenzpunkt?
3. Welchen Indikator hätte man zur Endpunktanzeige dieser Titration wählen müssen?
4. Bestimmen Sie graphisch den pK_s -Wert der Essigsäure!

Puffersysteme

In technischen und biologischen Prozessen ist es oftmals notwendig, den pH-Wert möglichst konstant zu halten, obwohl Säuren/Basen zugesetzt werden, bzw. entstehen. Systeme, die diese Aufgabe erfüllen, nennt man Puffer. Sie bestehen entweder aus einer schwachen Säure und deren korrespondierender Base (z.B. Essigsäure/Acetat-Puffer) oder aus einer schwachen Base und ihrer korrespondierenden Säure (z.B. Ammoniak/Ammonium-Puffer). Im Folgenden wird die Puffergleichung, basierend auf dem Massenwirkungsgesetz abgeleitet.

Für das Dissoziationsgleichgewicht z.B. der Essigsäure gilt:

$$K_s = \frac{[H_3O^+] \cdot [Ac^-]}{[AcH]}$$

auflösen nach:

$$\frac{1}{[H_3O^+]} = \frac{1 \cdot [Ac^-]}{K_s \cdot [AcH]}$$

logarithmiert:

$$\lg \frac{1}{[H_3O^+]} = \lg \frac{1}{K_s} + \lg \frac{[Ac^-]}{[AcH]}$$

mit $[Ac^-] = [Acetat]$

$[AcH] = [Essigsäure]$

Einsetzen der bekannten Abkürzungen liefert: (mit $\lg (1/K_s) = -\lg K_s = pK_s$)

$$pH = pK_s + \lg ([Ac^-]/[AcH])$$

oder verallgemeinert

$$pH = pK_s + \lg \frac{[konj.Base]}{[Säure]}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung oder Puffergleichung

Der pH-Wert eines Puffersystems ist also von dem logarithmierten Verhältnis der Konzentrationen der Pufferbestandteile abhängig

Versuch 3: Pufferwirkung von Essigsäure/Natriumacetat

Hinweise für die Benutzung der im Versuch verwendeten Pipetten

Für die Zugaben von Wasser benutzen Sie bitte die bereitgestellten Messpipetten. Für die Zugaben von Natriumacetat und Essigsäure benutzen Sie bitte die Mikroliterpipetten!

Lassen Sie sich die Bedienung der Geräte von Ihrem Gruppenassistenten/Ihrer Gruppenassistentin vorher zeigen!

Beachten Sie bei der Bedienung der μ l-Pipette folgendes:

- die μ l-Pipette darf nur mit aufgesetzter Spitze benutzt werden
- zum Ansaugen einer Flüssigkeit drücken Sie den Knopf bis zum ersten Anschlag herunter. Tauchen Sie die Pipettenspitze 2-3mm in die Flüssigkeit ein und lassen Sie den Knopf langsam zurück gleiten
- zum Entleeren die Pipettenspitze gegen die Gefäßwand halten. Dann den Knopf langsam bis zum ersten Anschlag drücken. Nach 2-3s Wartezeit bis zum Endanschlag drücken.
- Einige der im Praktikum zu benutzenden μ l-Pipetten haben ein einstellbares Volumen. Achten Sie darauf, dass Sie das richtige Volumen eingestellt haben.

Für den Versuch werden zwei Reihen mit je vier Reagenzgläsern (Nr. 1 bis Nr. 4) nebeneinander gestellt. Geben Sie nun in das Reagenzglas jeweils beider Reihen:

Nr. 1 jeweils 4 mL Wasser,

Nr. 2 jeweils 3 mL Wasser und dann 1 mL Natriumacetatlösung (1M),

Nr. 3 jeweils 3 mL Wasser, dann 1 mL Essigsäure (1M),

Nr. 4 jeweils 2 mL Wasser, 1 mL Natriumacetatlösung (1M) und 1 mL Essigsäure (1M).

In den vier Reagenzgläsern der ersten Reihe wird mit Universalindikatorpapier der pH-Wert bestimmt und dem jeweiligen Reagenzglas in einer Tabelle zugeordnet.

Dann gibt man in jedes Reagenzglas der ersten Reihe 2-3 Tropfen Thymolphthaleinlösung, durchmischt gut, und anschließend aus der 2 mL Messpipette tropfenweise 1 M NaOH-Lösung (nach jeder Zugabe gut durchmischen), bis der Indikator nach Blau umschlägt. Die Volumina an verbrauchter NaOH-Lösung (in mL) werden entsprechend in die Tabelle eingetragen.

In die vier Reagenzgläser der zweiten Reihe gibt man 2 bis 3 Tropfen Thymolblaulösung und dann mit der 2 mL Messpipette tropfenweise 1M Salzsäure (Pipette vorher gut spülen!), bis die Farbe der Lösung nach rot umschlägt. Die Volumina an Salzsäure werden ebenfalls in der Tabelle notiert.

Aufgabe 4:

Woran erkennen Sie, dass die Reagenzgläser Nr. 4 Pufferlösung enthalten?

Versuch 4: Herstellung einer Pufferlösung von definiertem pH-Wert

Hergestellt werden sollen 50 mL eines Acetat-Puffers mit einem vorgegebenen pH-Wert. Holen Sie sich dazu eine Vorgabe für den gewünschten pH-Wert vom Assistenten!

Bei pH-Werten von 5 bis 6 geht man von 10 mL 1 M Essigsäure (entspricht 10 mmol), bei pH-Werten von 3.5 bis 5 von 25 mL 1 M Essigsäure (entspricht 25 mmol) aus.

Es gilt die allgemeine Formel für Puffersysteme

$$pH = pK_s + \lg \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

Dissoziationskonstante der Essigsäure bei 20 °C: $K_s = 1.8 \cdot 10^{-5} = 10^{-4.75}$;

$$pK_s = 4.75$$

Zunächst wird berechnet, welche Konzentration (mmol/mL) die vorgelegte Essigsäuremenge von 10 oder 50 mmol in 50 mL Pufferlösung ergibt. Dazu dividiert man die vorgelegte Stoffmenge (mmol) Essigsäure durch das Endvolumen:

$$[HAc] = 10 \text{ oder } 25 \text{ mmol} / 50 \text{ mL} = \text{---} \text{ mmol/mL}$$

Hierbei wird angenommen, dass die Essigsäure in Wasser nur wenig dissoziiert ist und der dissoziierte Anteil rechnerisch vernachlässigbar ist, der dadurch gemachte Fehler also sehr klein ist.

Dann wird berechnet, welche Konzentration an Natriumacetat nötig ist, damit man mit der vorgegebenen Essigsäuremenge 50 mL Pufferlösung vom gewünschten pH-Wert erhält. Dazu formt man die Puffergleichung um:

$$\lg [Ac^-] = \lg [Natriumacetat] = pH - pK_s + \lg [HAc]$$

Damit kann man $\lg [Ac^-]$ errechnen. Man entlogarithmiert und erhält die benötigte Acetat-Konzentration. Es bleibt dann noch zu errechnen, wie viel mg Natriumacetat man zu 50 mL Volumen zusetzt, um die berechnete Acetat-Konzentration zu erhalten.

$$[Natriumacetat] = c \text{ mmol/mL}$$

1 mL Puffer enthält c mmol Natriumacetat, 50 mL Puffer enthalten 50 mMol Natriumacetat. Multipliziert man mit der molaren Masse von Natriumacetat (82 mg/mmol), dann erhält man die zuzusetzende Menge an Natriumacetat in mg.

Praktische Durchführung

Die den Berechnungen zugrundeliegende Essigsäure (10 mL oder 25 mL einer 1 M Lösung) pipettiert man mit der 10 mL Messpipette in einen 100 mL Messzylinder. Die berechnete Menge wasserfreies Natriumacetat wird möglichst genau abgewogen (auf der Alufolie), in den Messzylinder gegeben und durch Umrühren mit einem Glasstab aufgelöst. Anschließend füllt man mit Wasser bis zur 50 mL-Marke auf, rührt gut um und misst den pH-Wert mit dem pH-Meter.

Aufgabe 5:

1. Vergleichen Sie den geforderten mit dem gemessenen pH-Wert.
2. Geben Sie allgemein an, aus welchen Komponenten eine Lösung zusammengesetzt sein muss, damit sie als Pufferlösung bezeichnet werden kann!
3. Kann man angeben, bei welchem pH-Wert sich eine Pufferlösung, die aus definierten Komponenten besteht, am besten einsetzen lässt?

Versuch 5: Bestimmung der Pufferkapazität gegenüber Basen

10 mL der oben hergestellten Pufferlösung verdünnt man mit 20 mL Wasser, vergleicht den pH-Wert der verdünnten Lösung mit dem der Stammlösung (Messung des pH-Wertes mit einem pH-Meter) und notiert die erhaltenen pH-Werte.

Von jeder der beiden Lösungen pipettiert man mit der Messpipette 10 mL in je einen trockenen Weithals-Erlenmeyerkolben, versetzt jeweils mit 3 Tropfen Bromthymolblau und titriert beide mit 0.1 M NaOH bis zum Farbumschlag.

Aufgabe 6:

1. Wie kommt es zu den Unterschieden im NaOH-Verbrauch?
2. Was ändert sich, was bleibt konstant, wenn eine Pufferlösung verdünnt wird?

Pufferlösungen aus mehrprotonigen schwachen Säuren

Erarbeiten Sie in der Gruppe, welche Pufferlösungen sich bei Verwendung von Phosphorsäure (H_3PO_4) und ihren Alkalisalzen herstellen lassen!

$$(\text{pK}_{\text{s}1} = 1.96; \text{pK}_{\text{s}2} = 7.21; \text{pK}_{\text{s}3} = 12.32)$$

Aufgabe 7:

Worauf beruht die Pufferwirkung und wo liegt jeweils das pH-Optimum der Pufferlösungen?

Das bekannteste und physiologisch wichtigste Beispiel für ein Puffersystem ist das menschliche Blut. Dieses hat normalerweise bei 37 °C einen pH-Wert von 7.35. Schwankungen zwischen 7.28 und 7.4 sind möglich. Stärkere Abweichungen von diesem pH- Bereich sind lebensgefährlich. Die Pufferkapazität des Blutes ist erstaunlich groß. So benötigt man etwa 30 mL 0.1 M Salzsäure um den pH-Wert von 1 L Blut um 2 pH-Einheiten zu verschieben.

Aufgabe 8:

Welche Stoffe sind für die Pufferwirkung im Blut verantwortlich?

Fragen zum 3. Praktikumstag

1. Was ist ein korrespondierendes Säure/Base-Paar?
2. Wie sind die Größen pH, pK_s und pK_B definiert? Wofür steht p?
3. Bei welchem pH-Wert hat ein Puffer seine maximale Pufferkapazität?
4. Worin unterscheiden sich Äquivalenzpunkt und Neutralpunkt?
5. Wie bestimmt man den pK_s -Wert einer schwachen Säure bei Titration mit einer eingestellten Natronlauge?
6. In welchem pH-Bereich liegt der Äquivalenzpunkt einer schwachen Base, die mit einer starken Säure titriert wird?
7. Wie viel g H^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen sind in 1 L Wasser bei 20 °C und 1013 mbar enthalten?

Protokollfragen:

1. Welche Reaktion liegt der Neutralisation zugrunde?
2. Wie kann eine vorgegebene Reaktionsgleichung hinsichtlich ihrer Stöchiometrie schnell geprüft werden?
3. Wie wird eine Titration ausgewertet? Welche Beziehung liegt der Titrationsgleichung zugrunde?
4. Wie viel Mol OH^- -Ionen sind in 1 L Natronlauge mit dem pH 11 enthalten?

4. Kurstag: Oxidation und Reduktion, Komplexverbindungen

Einleitung

Zu Zeiten des Chemikers Boyle (17. Jahrhundert) und noch lange danach war das Phänomen der Verbrennung eines der wichtigsten Probleme der Chemie. Zeitgenössische Theorien nahmen zunächst an, dass jeder brennbare Stoff einen Feuerstoff (Phlogiston) enthielt und deuteten die Verbrennung als das Entweichen dieses Phlogiston. Erst Lavoisier (geb. 1743) erkannte, dass bei jeder Verbrennung Sauerstoff verbraucht wird. Er führte daher die Bezeichnung Oxidation ein und deutete Verbrennungen als Reaktionen mit Sauerstoff.

Der moderne Begriff der Oxidation geht über die Umsetzung eines Stoffes mit Sauerstoff hinaus. **Oxidation** bedeutet dabei die Abgabe von Elektronen. Damit korrespondiert der Begriff **Reduktion** als Aufnahme von Elektronen. Es lassen sich hier formale Analogien mit dem Säure- und Base-Begriff erkennen. Wenn in der Chemie ein Atom oder Molekül oxidiert wird, indem ihm Elektronen entzogen werden, wird immer auch ein anderer Stoff reduziert indem er diese Elektronen aufnimmt.

Weiterhin geht es an diesem Kurstag um Komplexverbindung. Komplexe Verbindungen unterscheiden sich von einfachen Verbindungen wie z.B. Methan dadurch, dass man ihren Aufbau mit einer einfachen Regel wie der Oktett-Regel nicht mehr erklären kann. In Komplexverbindungen spielen die d-Orbitale eine wichtige Rolle, die insgesamt zehn Elektronen aufnehmen können. Die Bindung in Komplexverbindungen wird nach unterschiedlichen Modellen beschrieben: Kristall- und Ligandenfeldtheorie und der Valenzbindungsmethode. Sehr häufig wird die Ligandenfeldtheorie zur Erklärung von komplexen Verbindungen herangezogen, sie vereint Elemente der Kristallfeldtheorie, die die Wechselwirkung im Komplex zwischen Ligand und Zentralatom auf rein elektrostatische Effekte zurückführt und der Valenzbindungsmethode, die die komplexe Bindung durch gemeinsame Orbitale des Zentralatoms und des Komplexbildners beschreibt und erklärt.

Sowohl die Redoxreaktionen als auch die Bildung von komplexen Verbindungen sind Gegenstand der Versuche dieses vierten Kurstages.

Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien**Versuch 1 Reduktion von Eisen(III) mit Zinn(II)****Oxidation von Eisen(II) mit Chlor**

2 Reagenzgläser	Eisen(III)-chloridlösung (FeCl_3), 5%
Tropfflaschen	Ammoniumthiocyanatlösung (NH_4SCN), 5%
Salzsäure, 1 M	Zinn(II)-chloridlsg (SnCl_2), 5% frisch Chloramin-T-Lösung

Versuch 2 Oxidation von Sulfitionen mit Permanganat

2 Reagenzgläser	Kaliumpermanganatlösung (KMnO_4)
Spatel	Natriumsulfit (Na_2SO_3)
Tropfflaschen	Schwefelsäure (H_2SO_4), 0.05 M Natronlauge (NaOH), 1 M

Versuch 3 Reaktion einiger Metalle mit Wasser und Salzsäure

6 Reagenzgläser	Salzsäure, 5 M
Tropfflaschen	Magnesiumspäne (Mg) Zinkstücke (Zn) Kupferspäne (Cu)

Versuch 4 Reaktion von Kupfer(II) mit Eisen zu elementarem Kupfer

Spritzflasche	Kupfersulfatlösung (CuSO_4), 0.1M
Reagenzglas	Eisennagel Salzsäure, 1 M

Versuch 5 Daniell-Element

Kupfersulfatlösung (CuSO_4), 0.05 M	Zinksulfatlösung (ZnSO_4), 0.1 M
Spannungsmessgerät (pH-Meter)	

Versuch 6**Hydratation und Kristallwasser**

Spatel	Kupfersulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
Reagenzglas	Reagenzglasklammer
Bunsenbrenner	

Versuch 7**Darstellung von Bis(glycin)kupfer(II)**

Spatel	Glycin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)
Reagenzglas und –klammer	Basisches Kupfercarbonat (CuCO_3) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
Heizplatte	Stativ mit Trichterhalterung
<u>G</u> lastrichter, 2 Rundfilter	Magnetrührstäbchen
100 mL Becherglas	

Versuch 8**Ligandenaustausch an einem Kupfer(II)-Komplex**

Reagenzgläser	Kupfer(II)-sulfatlösung 0.1 M
Ethylendiaminlösung (25%)	Konz. Ammoniaklösung (25%)

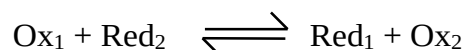
Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze

Substanz	Gefstoffkennz.	H-Sätze	P-Sätze
Eisen(III)-chlorid-Lsg.	 Gefahr	302-315-318-290	280-302+352-305+351+338-313
Ammoniumthiocyanat-Lsg.	 Achtung	332-312-302-412-032	273-302+352
Zinn(II)-chlorid	 Achtung	302-315-317-319-335	280-302+352-305+351+338
Chloramin T	 Gefahr	302-314-334-031	280-301+330+331-305+351+338-304+341-309-310
Kaliumpermanganat	 Gefahr	272-302-410	210-273
Natriumsulfit	-	-	-
Schwefelsäure 0.05 M	 Achtung	315-319	305+351+338
Natronlauge 1 M	 Gefahr	314	280-305+351+338-310
Salzsäure 5 M	 Achtung	290-315-319-335	261-305+351+338
Magnesium-Späne	 Gefahr	250-260	222-223-231+232-370+378-422
Zinkstücke	-	-	-
Kupferspäne	-	-	-
Kupfersulfat	 Achtung	302-319-315-410	273-305+351+338-302+352
Eisennagel	-	-	-
Salzsäure 1 M	 Achtung	290-315-319-335	261-305+351+338
Zinksulfat	 Gefahr	302-318-410	280-273-305+351+338
Kaliumiodid	-	-	-

Kupfercarbonat		302-315-319-335	261-305+351+338
Konz. Ammoniak-Lösung	Achtung 	290-314-400-335	280-273-303+361+353-305+351+338-310
Ethylendiamin-Lösung	Gefahr 	226-312-302-314-334-317	280-305+351+338-304+340-302+352-309-310

Oxidation und Reduktion

Oxidation ist als Abgabe von Elektronen, Reduktion als Aufnahme von Elektronen definiert. Beide Vorgänge sind miteinander gekoppelt und werden als Redoxreaktionen bezeichnet. Bei diesen Reaktionen werden vom Reduktionsmittel Elektronen abgegeben, die dann vom Oxidationsmittel aufgenommen werden (nach dem Prinzip gekoppelter Reaktionen):



Solche Elektronenübertragungsreaktionen bilden das Zentrum aller Vorgänge zur Energiegewinnung in lebenden Zellen. Dieses gilt für Gärungsprozesse, für die Atmung, wie auch für die Photosynthese (Reduktion von CO_2 zu Kohlenhydraten). Darüber hinaus sind Redoxreaktionen überall im Stoffwechsel bei Aufbau- und Abbauvorgängen zu finden.

Die Potentiale von Redoxpaaren hängen von der Art des Redoxpaares, der Temperatur und den Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Form ab. Dieser funktionelle Zusammenhang wird durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

E = Potential des betrachteten Redoxpaares in Volt

E^0 = Normalpotential in Volt (auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen)

R = allgemeine Gaskonstante (8.315 Joule / (K · mol))

T = absolute Temperatur in Kelvin

n = Anzahl der ausgetauschten Elektronen (e^-) je Redoxpaar
(ersichtlich an der Änderung der Oxidationszahl)

F = Faraday-Konstante (1F = 96485 Coulomb / mol e^- ; 1 Coulomb = 1 As)

[Ox], bzw. [Red] bezeichnen die Konzentrationen (exakter: Aktivitäten) von oxidiert oder reduzierter Form.

Werden die Konstanten zusammengefasst und die natürlichen Logarithmen in die dekadischen umgerechnet (lg steht immer für den Logarithmus zur Basis 10, wie ln für den Logarithmus zur Basis e), so ergibt sich für 25 °C (entsprechend 298 K):

$$E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

mit $\lg x = \lg e \cdot \ln x$, bzw. $\ln x = 2.30259 \lg x$

Aufgabe 1:

1. Beschreiben Sie kurz den Aufbau einer Normalwasserstoffelektrode.
2. Wie ist das Normalpotential eines Metalls definiert und in welcher Weise sind die Metalle in der Spannungsreihe angeordnet?

Versuch 1.1 Komplexierung von Fe^{3+} mit Thiocyanatlösung

Geben Sie zu ca. 2 mL Eisen(III)-chloridlösung einige Tropfen Ammoniumthiocyanatlösung. Ammoniumthiocyanat ist ein Nachweisreagenz für Fe^{3+} -Ionen. Dabei bildet sich $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Aufgabe 2:

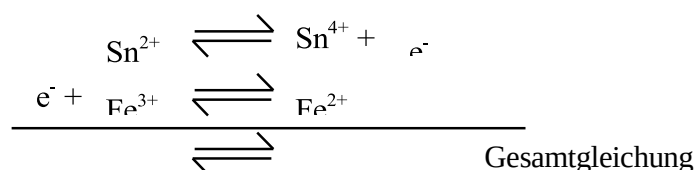
1. Notieren Sie Ihre Beobachtungen.
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung:

Versuch 1.2 Reduktion von Fe^{3+} mit Sn^{2+}

Geben Sie zu etwa 2 mL Eisen(III)-chloridlösung einige Tropfen verdünnte Salzsäure und dann ca. 2-3 mL Zinn(II)-chloridlösung (Überschuss). Danach prüfen Sie mit einem Teil der Lösung wieder mit Ammoniumthiocyanat auf Fe^{3+} . Die restliche Lösung bewahren Sie bitte für Versuch 1.3 auf!

Aufgabe 3:

1. Was können Sie aus Ihrer Beobachtung schließen?
2. Ergänzen Sie folgendes Reaktionsschema:



3. Geben Sie durch Pfeile an, in welcher Richtung die Reaktion unter Normalbedingungen abläuft und begründen Sie Ihre Meinung mit Hilfe der Normalpotentiale.

$$(E_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = + 0.74 \text{ V}, E_0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = + 0.15 \text{ V}).$$

Versuch 1.3 Oxidation von Fe^{2+} mit Chlor

Dieser Versuch ist unter dem Abzug durchzuführen!

Geben Sie zu etwa 1 mL der Lösung aus Versuch 1.2 im Überschuss Chloramin-T-Lösung (setzt elementares Chlor frei) und prüfen Sie anschließend wieder mit Ammoniumthiocyanatlösung auf Fe^{3+} -Ionen.

Aufgabe 4:

1. Überlegen Sie genau, welche Ionen vor Zugabe der Chloramin-T-Lösung in der Lösung vorhanden waren und formulieren Sie alle Reaktionen mit Teilgleichungen und Oxidationszahlen ($E_0(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = +1.36 \text{ V}$). Ignorieren Sie den entstandenen Niederschlag und berücksichtigen Sie nur das freigesetzte Cl_2 , nicht das Chloramin-T selbst.

Versuch 2.1 Oxidation von Sulfitionen mit Permanganat im sauren Medium

Geben Sie etwa eine Spatelspitze Natriumsulfit in ein Reagenzglas und lösen Sie das Salz mit 2-3 mL H_2O auf. Die Lösung wird mit ca. 1 mL verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die so vorbereitete Lösung wird nun tropfenweise mit Kaliumpermanganatlösung versetzt.

Aufgabe 5:

1. Was können Sie beobachten?
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Hilfe der Teilgleichungen und Oxidationszahlen.

Versuch 2.2 Oxidation von Sulfitionen mit Permanganat im alkalischen Medium

Lösen Sie analog Versuch 2.1 etwas Natriumsulfit in Wasser und versetzen Sie mit etwas verdünnter Natronlauge. Dann geben Sie in der gleichen Weise Kaliumpermanganatlösung hinzu.

Aufgabe 6:

1. Was beobachten Sie?
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Teilgleichungen und Oxidationszahlen.
3. Formulieren Sie die Nernst'sche Gleichung für das Redoxpaar $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$.
4. In welcher Weise spielt die Wasserstoffionenkonzentration eine Rolle für die oxidative Wirkung von MnO_4^- ?

5. Berechnen Sie das Redoxpotential des Redoxpaares $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ bei der H^+ -Ionenkonzentration 10^{-1} und 10^{-7} mol/L, wenn die Konzentration des Permanganats und des Mangan(II)-Ions jeweils 1 mol/L ist: ($E_0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1.52$ V)

Versuch 3 Reaktion einiger Metalle mit Wasser und Salzsäure

Lassen Sie nacheinander etwas Magnesium, Zink und Kupfer in Reagenzgläsern mit einigen Millilitern Wasser reagieren. Lassen Sie dann in gleicher Weise die Metalle mit verdünnter Salzsäure reagieren. Führen Sie dabei die Reaktion mit Magnesium sehr vorsichtig durch und verwenden Sie nur wenig Magnesium!

Aufgabe 7:

1. Was beobachten Sie jeweils sofort nach der Zugabe?
2. Was beobachten Sie nach einer halben Stunde?
3. Fassen Sie Ihre Beobachtungen in einer Tabelle zusammen.
4. Erklären Sie die Ergebnisse der Versuche in Wasser und verdünnter Salzsäure qualitativ mit Hilfe der Spannungsreihe. (Redoxpotentiale E_0 :
in H_2O bei $\text{pH} = 7$: $E_0(\text{H}_2/2\text{H}^+) = -0.4$ V
in 5 M Salzsäure: $E_0(\text{H}_2/2\text{H}^+) = +0.04$ V,
 $E_0(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2.37$ V, $E_0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.76$ V, $E_0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0.34$ V).
5. Welches Ion wirkt bei der Salzsäure als Oxidationsmittel?

Versuch 4 Reduktion von Cu^{2+} mit Eisen zu elementarem Kupfer

Lassen Sie einen Eisennagel in ein Reagenzglas gleiten. Bedecken Sie ihn mit verdünnter Salzsäure. Geben Sie nach zwei Minuten ca. 1 mL Kupfersulfatlösung aus der Spritzflasche hinzu, und schütteln Sie gut um.

Aufgabe 8:

1. Was beobachten Sie?
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
3. Was beobachten Sie?
5. Erstellen Sie die Reaktionsgleichung! Begründen Sie den Reaktionsverlauf mit den Normalpotentialen der Redoxpaare:
 $E_0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.35$ V
 $E_0(\text{H}_2/2\text{H}^+) = 0.00$ V
 $E_0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0.44$ V

Das Daniell-Element

Das Daniell-Element besteht, wie aus der schematischen Abbildung 1 hervorgeht, aus zwei Halbzellen, die räumlich getrennt sind. Eine Kupferelektrode taucht in eine Kupfersulfatlösung und eine Zinkelektrode in eine Zinksulfatlösung ein.

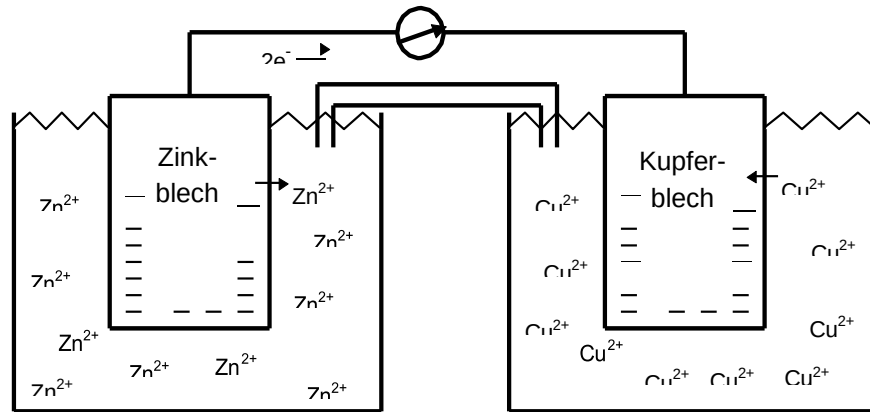


Abb.1: Daniell-Element

Bei der Verbindung beider Systeme tritt infolge der verschiedenen Elektrodenpotentiale eine elektromotorische Kraft (EMK) auf. Es beginnt ein Strom zu fließen. Wegen seines unedleren Charakters gehen dabei Zinkionen in Lösung, während Kupferionen mit den freiwerdenden Elektronen reagieren und als elementares Kupfer an der Elektrode abgeschieden werden. Beide Lösungen sind durch einen Stromschlüssel (siehe Abbildung 1) oder ein Tondiaphragma verbunden, um durch einen Anionenausgleich die Ladungsneutralität in beiden Systemen zu wahren. Der erwähnte Stromschlüssel enthält zu diesem Zweck eine Salzlösung, z. B. Ammoniumsulfat, in Lösung gehendes Zn^{2+} wird durch SO_4^{2-} kompensiert, entsprechend ein entladenes Cu^{2+} durch zwei NH_4^+ -Ionen.

Die Messung der EMK ergibt sich als Differenz der Normalpotentiale, wenn die Cu^{2+} - und die Zn^{2+} -Lösung 1 molar sind. Die Temperatur ist mit 25 °C vorgegeben. Dabei wird die EMK quasi stromlos gemessen.

$E_0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.35 \text{ V}$ und $E_0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.76 \text{ V}$.

Zur Berechnung der EMK

Allgemein ist die EMK die Differenz zwischen den Potentialen zweier beliebiger Halbzellen.

Für den Sonderfall, dass die Konzentrationen aller Reaktionspartner 1 mol/L (Standardbedingungen) betragen, kann man die EMK von Redoxpaaren als Differenz der betreffenden Normalpotentiale betrachten. Bei dieser Konzentration der Ionen in den Halbzellen ist die so erhaltene Elektromotorische Kraft (EMK) standardisiert:

$$EMK = \Delta E = E_{01} - E_{02}$$

wobei E_{01} das positivere Normalpotential ist, z.B. das des edleren Metalls.

Berücksichtigt man die möglichen Konzentrationsunterschiede in den Halbzellen 1 und 2 ergibt sich mit

$$E_1 = E_{01} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E_2 = E_{02} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$\Delta E = E_1 - E_2$$

für die EMK:

$$EMK = \Delta E = E_{01} - E_{02} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ox_1] \cdot [Red_2]}{[Red_1] \cdot [Ox_2]}$$

Der Ausdruck für die EMK vereinfacht sich dann zu

$$EMK = E_{01} - E_{02} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ox_1]}{[Ox_2]}$$

wenn statt der Konzentrationen die Aktivitäten herangezogen werden. Die Aktivitäten der reduzierten Formen von Zn und Cu sind definitionsgemäß dem Betrage nach 1.

Für die Aktivitäten der oxidierten Formen von Zn und Cu können beim Vorliegen verdünnter Lösungen in guter Näherung die Konzentrationen eingesetzt werden.

Aufgabe 9:

Berechnen Sie für die nachfolgenden Konzentrationen (mol/L = Aktivitäten) an Zn^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen die EMK in V bei 25 °C:

0.1/0.05; 0.1/0.1; 0.1/1.0; 0.05/0.1; 1.0/0.1

Versuch 5 Messung der EMK des Daniell-Elementes

Dieser Versuch ist ein Gruppenversuch!

Das Elektrolytgefäß wird mit den beiden Ringelektroden und dem Tondiaphragma versehen. Der Raum, welcher die Cu-Elektrode enthält, wird mit 0.05 M Cu^{2+} -Lösung gefüllt. Der andere Raum, in welchem sich die Zn-Elektrode befindet, wird mit 0.1 M Zn^{2+} -Lösung gefüllt.

Die Elektroden werden mit einem Spannungsmessgerät elektrisch leitend verbunden.

4. Kurstag: Oxidation und Reduktion; Komplexverbindungen

Bitte beachten Sie den Messbereich des Gerätes! Beim Tischgerät befinden sich die Anschlüsse an der Rückseite. Das Daniell-Element wird mit der Koaxial-Buchse, sowie mit der „Ref“-Buchse verbunden. Die Buchsen '0.5 V', bzw. '1 V' sind Ausgänge zum Anschluss eines Schreibers!

Nach Beendigung des Versuches gießen Sie bitte die Lösungen in die entsprechenden Flaschen zurück und füllen Sie das Element mit Leitungswasser, um ein Austrocknen des Diaphragmas zu verhindern.

Aufgabe 10:

Vergleichen Sie die gemessene EMK mit dem berechneten Wert.

Komplexverbindungen

Komplexverbindungen und deren Reaktionen haben in der lebenden Zelle eine überragende Bedeutung. So sind einige Metall-Enzyme bekannt, bei denen Schwermetalle die aktiven Zentren bilden. Zu den biochemisch wichtigen Nebengruppenelementen gehören z. B. Fe, Zn, Co, Cu, Cr, Mo und Mn. Von den biochemisch aktiven Metallen der Hauptgruppen seien Na, K, Mg und Ca erwähnt. Komplexverbindungen mit solchen Elementen wirken nicht nur bei allen Atmungsvorgängen (Redoxprozesse der Atmungskette), bei vielen Eiweißsynthesen bzw. Eiweißspaltungen, sondern ermöglichen auch den aktiven Transport von Ionen durch biologische Membranen.

Metallionen können Proteine so in deren räumlichen Anordnung fixieren, dass solche Proteinkomplexe zu sogenannten Schloss-Schlüssel-Reaktionen fähig sind. In biochemischen Systemen werden die stereochemisch genau definierten Komplexe bevorzugt. Dadurch können diese Komplexe sehr spezifisch reagieren.

Komplexe werden allgemein als aus verschiedenen Atomen aufgebaute, in sich geschlossene Teilchen aufgefasst. Die Bindungen zwischen den einzelnen Atomen können als mehr oder weniger stark polare Atombindungen oder auch als überwiegend ionisch angesehen werden.

Zentralatom in Komplexen sind meist Metallkationen. Die das Zentralatom umgebenden Ionen oder Moleküle nennt man Liganden. Besitzt ein Ligand mehrere Atome, die eine Bindung zum Zentralatom tätigen ('Mehrzähnigkeit'), so bezeichnet man diesen Liganden als Chelatliganden. Als dreizähniger Chelatligand benennt man demnach einen Liganden, der drei Bindungen zu einem einzelnen Zentralatom ausbilden kann. Der dabei entstandene Komplex heißt Chelatkomplex. Diese Komplexe treten sehr häufig in biochemischen Systemen auf.

Als weitere Kenngröße eines Komplexes ist noch die Koordinationszahl zu nennen. Diese Zahl gibt an, wie viele Ligandenatome direkt an das Zentralatom gebunden sind, d.h. wie viele koordinative Bindungen zwischen Zentralatom und Liganden bestehen.

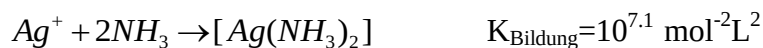
Für die Formelschreibweise von Komplexen gibt es folgende Regel:

Der Komplex wird durch eine eckige Klammer als Einheit gekennzeichnet. Das Zentralatom wird als erstes angegeben und dann die Liganden, z.B. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Wie für alle bisher betrachteten Reaktionen gelten auch für die Reaktion des Zentralatoms mit Liganden das Prinzip des chemischen Gleichgewichts und das Massenwirkungsgesetz.

Aufgabe 11:

1. Es ist das MWG für die Komplexbildungsreaktion zu formulieren:

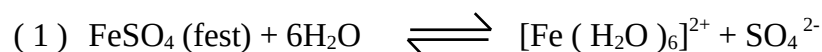


2. Nun ist das MWG für den Zerfall des Komplexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ aufzustellen. Wie lautet die Reaktionsgleichung für den Zerfall?

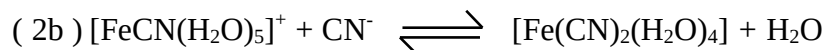
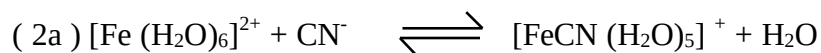
3. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante (Einheit: mol^2/L^2) für den Zerfall?

Die erhaltene Gleichgewichtskonstante K_{Zerfall} heißt Komplexzerfallskonstante. Sie ist für jeden Komplex eine charakteristische Größe für die Stabilität.

Beim Lösen eines Salzes in Wasser entsteht ein Aqua-Komplex, z.B.

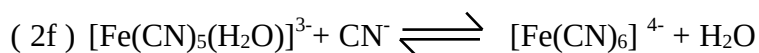


Sind andere Liganden in der Lösung vorhanden, so kann ein schrittweiser Austausch erfolgen:

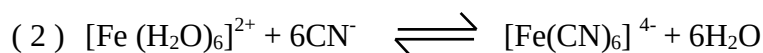


...

...



Daraus ergibt sich die Gesamtreaktion:



Der Aqua-Komplex ist einer der häufigsten. Er lässt sich gelegentlich auch in fester Form isolieren.

Versuch 6: Hydratation und Kristallwasser

Eine Spatelspitze Kupfersulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) wird in einem trockenen Reagenzglas über kleiner Bunsenbrennerflamme erhitzt (Reagenzglasklammer benutzen!)

Aufgabe 12:

- Was beobachten Sie und wie lässt sich die Beobachtung erklären?
- Wie entsorgen Sie das Kupfersulfat?

Versuch 7: Darstellung von Bis(glycin)kupfer(II)

Bevor Sie mit dem Versuch beginnen, erwärmen Sie einen Trichter bei 80 °C im Trockenschrank.

Lösen Sie unter Erhitzen und Rühren (Magnetrührer) 0.5 g Glycin in 20 mL Wasser. Tragen Sie solange (vorsichtig, schäumt stark!!) in die fast siedende Lösung basisches Kupfercarbonat ein, bis keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist. Filtrieren Sie den Ansatz zügig durch den heißen Trichter und spülen Sie mit etwas heißem Wasser nach. Filtrieren Sie das abgekühlte Reaktionsgemisch nach ca. 30 min. über ein neues Filterpapier (den Trichter nicht noch einmal erwärmen!) und trocknen Sie es im Trockenschrank.

Aufgabe 13:

1. Was beobachten Sie beim Abkühlen des Filtrats?
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
3. Hat sich nach dem Trocknen des Filtrats im Trockenschrank die Farbe des Niederschlags geändert? Was schließen Sie daraus?

Versuch 8: Ligandenaustausch an einem Kupfer(II)-komplex

Geben Sie in drei Reagenzgläser jeweils eine Pipette Kupfer(II)-sulfat-Lösung (0.1 M). Geben Sie nun zu der Lösung im ersten Reagenzglas 3 bis 5 Tropfen konz. Ammoniak-Lösung (25%ig) und schütteln Sie kurz um. Zu der Lösung im zweiten Reagenzglas geben Sie entsprechend 3 bis 5 Tropfen wässrige Ethylendiamin-Lösung (25%ig) und schütteln ebenfalls um. In das dritte Reagenzglas geben Sie zunächst 3 bis 5 Tropfen konz. Ammoniak-Lösung (25%ig), schütteln um und geben dann eine entsprechende Menge Ethylendiamin-Lösung hinzu.

Aufgabe 14:

1. Was beobachten Sie?
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
3. Wie nennt man den Effekt, auf dem die Farbänderung im dritten Reagenzglas beruht?

Fragen zum 4. Praktikumstag

1. Wovon ist das Potential des Halbelementes abhängig?
2. Wie ist die EMK (elektromotorische Kraft) definiert?
3. Was passiert, wenn ein Stab reinen Zinks in Wasser gebracht wird?
4. Wie viele Elektronen benötigen Sie, um 2 mol Ag^+ zu Ag zu reduzieren?
5. Nennen Sie vier Nebengruppen-Metallionen sowie zwei Hauptgruppen-Metallionen, die in biochemischen Systemen der Natur vorkommen und deren dortige Funktion?
6. Bei einer Zellmembran liegt ein Konzentrationsgefälle für Kaliumionen vor. Errechnen Sie für das Verhältnis 1:10 die Potentialdifferenz! ($T = 25\text{ °C}$)
7. Woran kann es liegen, dass nur bestimmte Metallionen in natürlichen biochemischen Systemen vorkommen?
8. Wodurch wird die Farbigkeit von Komplexen hervorgerufen?
9. Was versteht man unter einem Liganden mit Chelateigenschaften?
10. Vergleichen Sie die pK-Werte für die Komplexzerfallskonstanten (auch Stabilitätskonstanten genannt) der Komplexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ mit $\text{pK} = 7,1$ und $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ mit $\text{pK} = 20,8$.
Welcher der beiden Komplexe ist stabiler?
11. Wodurch unterscheiden sich Redox-Paare von Säure-Base-Paaren prinzipiell?
12. Betrachten Sie den Redoxvorgang:
$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$$

Formulieren Sie die Abhängigkeit des Redoxpotentials $E(\text{H}_2 / 2\text{H}^+)$ bei 25 °C und einem Wasserstoffpartialdruck $p(\text{H}_2) = 1\text{ bar}$ vom pH-Wert!

Protokollfragen:

1. Wie können Sie bei Vorgabe der Normalpotentiale zweier Redoxpaare entscheiden, welches der beiden Paare das edlere ist?
2. Wie ist die Koordinationszahl bei Komplexen definiert?
3. Was ist das Oxidationsmittel bei der Reaktion von Zink (Zn) in Salzsäure?

5. Kurstag: Photometrie, Komplexometrie und Energetik

Einleitung

Photometrie und Komplexometrie sind Methoden der Maßanalyse. Sie erlauben, Stoffe mit hoher Genauigkeit quantitativ zu bestimmen. Bei der Photometrie misst man die Abschwächung des Lichtes beim Durchgang durch ein Medium, in dem sich die zu untersuchende Verbindung befindet und wertet nach dem Lambert-Beerschen Gesetz aus, in dem die Abschwächung des Lichtes abhängig ist vom Extinktionskoeffizienten, der Schichtdicke und der Konzentration der zu untersuchenden Verbindung.

Durch Komplexometrie mit Komplexbildnern wie EDTA (Ethyldiamintraacetat) lassen sich Kationen bestimmen, die sehr stabile Komplexe mit EDTA ausbilden, wie beispielsweise die Ionen der Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr, Ba aber auch des Al und vieler Schwermetalle.

Die Energetik chemischer Reaktionen befasst sich mit Energieabgabe oder -aufnahme bei einer chemischen Reaktion. Kennt man solche Größen wie z.B. ΔG (Änderung der freien Enthalpie) lässt sich voraussagen, ob solch eine Reaktion freiwillig abläuft oder nur unter Zwang und ob man daraus vielleicht nutzbare Arbeit gewinnen kann.

Ob eine Reaktion dann tatsächlich abläuft und wie schnell hat mit der Kinetik zu tun. Oft müssen Aktivierungsenergien aufgebracht werden, damit eine Reaktion, die eigentlich spontan ablaufen könnte, anspringt. Bekanntes Beispiel ist die Knallgasreaktion. Durch Katalyse kann man die Geschwindigkeit einer Reaktion enorm beschleunigen, die Lage eines Gleichgewichtes lässt sich dabei aber nicht beeinflussen. Die Anwendung von Katalysatoren in der chemischen Industrie ist deshalb von enormer Bedeutung und die Entwicklung neuer und besserer Katalysatoren ein wichtiger Bereich der chemischen Forschung.

Zur Photometrie, Komplexometrie, Katalyse, Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionswärme werden am 5. Kurstag folgende Versuche durchgeführt.

Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien**Versuch 1 Photometrische Bestimmung von Eisen(II) als Chelatkomplex und Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion**

Photometer	Eisen(II)-lösung, 2 mg/L
Küvetten	Reagenslösung
3 Messkolben 100 mL	Pipette 25 mL
Pipette 5 mL	Pipette 50 mL
Pipette 10 mL	6 Bechergläser
Ferrosanol oder Brausetablette	
Lösferron	

Versuch 2 Bestimmung der Wasserhärte

Bürette	Titriplex B
Pipette 50 mL	Ammoniak 25%
Erlenmeyerkolben 100 mL	Indikatorpuffertabletten
Becherglas 100 mL	

Versuch 3 Katalyse

Reagenzglas	Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2)
	Eisen(III)-chloridlösung (FeCl_3)

Versuch 4 Lösungswärmen von Salzen

2 Bechergläser à 100 mL	wasserfreies Calciumchlorid (CaCl_2)
25 mL Vollpipette	Calciumchlorid-Hexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
Thermometer	Spatel
Alufolie	

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P- Sätze

Substanz	Gefstoffs kennz.	H-Sätze	P-Sätze
Eisen(III)-chlorid-Lsg.	 Gefahr	302-315-318-290	280-302+352-305+351+338-313
Kaliumpermanganat	 Gefahr	272-302-410	210-273
Konz. Ammoniak-Lösung	 Gefahr	290-314-400-335	280-273-303+361+353-305+351+338-310
Eisen(II)-sulfat	 Achtung	302-319-315	305+351+338-302+352
Titriplex B (Ethylendiammin-tetraacetat, Dinatriumsalz)	 Achtung	319	305+351+338
Indikatorpuffertabletten (Eriochromschwarz T)	 Achtung	319-411	273-305+351+338
Wasserstoffperoxid-Lsg. (5%)	-	-	-
Calciumchlorid	 Achtung	319	305+351+338
Calciumchlorid hexahydrat	 Achtung	319	305+351+338

Photometrie

Eine Bestimmungsmethode von Metallen, die komplex gebunden sind, ist die Photometrie. Gefärbte Komplexe absorbieren Licht bestimmter Wellenlänge (d.h. ihre Elektronen nehmen diskrete Energiebeträge auf) und gehen in einen angeregten Zustand über. Durch eben diese Lichtabsorption erscheint der Komplex farbig. Mit Hilfe der Photometrie lässt sich die Absorption genau messen; sie ist direkt proportional zur Konzentration des gelösten Komplexes. Die Photometrie erlaubt auch die Bestimmung sehr kleiner Metall- und Ligandenkonzentrationen, da viele Komplexe auch in sehr großer Verdünnung noch farbig erscheinen.

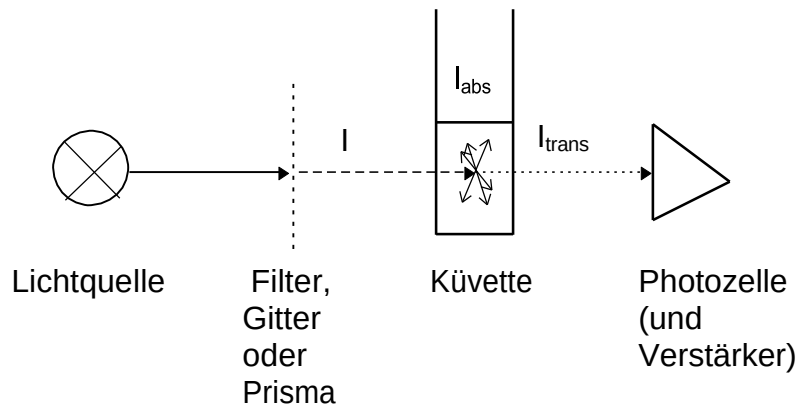


Abb.1: Schematischer Aufbau eines Photometers mit:

I_0 = Intensität des einfallenden, monochromatischen Lichtes

I_{abs} = Intensität des absorbierten Lichtes

I_{trans} = Intensität des transmittierten Lichtes

Für die drei Intensitäten gilt: $I_0 = I_{abs} + I_{trans}$

(Intensität = Energie / Fläche)

Die Lichtquelle (eine Halogenlampe, die mit Niederspannung betrieben wird) gibt ein Strahlungskontinuum im Wellenlängenbereich von 300 bis 700 nm ab. Mit Hilfe des Monochromators wird die Wellenlänge, bei der wir die Absorption unserer Probe messen wollen, ausgewählt. Alle anderen Wellenlängen werden herausgefiltert. In der Küvette wird bei Vorliegen einer absorptionsfähigen Verbindung die Intensität des eingestrahlten Lichtes geschwächt. Die Verbindung absorbiert einen bestimmten Energiebetrag. Wenn sie wieder in den energetischen Grundzustand übergeht, wird die freiwerdende Energie gleichmäßig in alle Richtungen abgegeben. Als Folge wird das Licht in Strahlungsrichtung stark geschwächt. Hinter der Küvette misst man dann eine verminderte Intensität.

Lambert-Beersches Gesetz

Für die Intensitäten gilt nach dem oben Ausgeführten folgende Gleichung:

$$I_0 = I_{\text{abs}} + I_{\text{trans}} \quad (1)$$

Die Gleichung (1) wird durch I_0 dividiert. Dann folgt:

$$1 = I_{\text{abs}} / I_0 + I_{\text{trans}} / I_0 \quad (2)$$

Mit

$$I_{\text{abs}} / I_0 = \text{Absorption (A)}$$

und

$$I_{\text{trans}} / I_0 = \text{Transmission (T)}$$

gilt also:

$$A + T = 1$$

Absorption und Transmission können auch in Prozent angegeben werden. Für die Berechnungen ist die Prozentangabe nicht vorteilhaft. Die Transmission wird auch als Durchlässigkeit bezeichnet.

Das Lambert-Beersche Gesetz macht nun eine Aussage über den funktionalen Zusammenhang zwischen der Intensität des eingestrahlten monochromatischen Lichtes, der durchgelassenen Intensität und der Konzentration des in Lösung vorliegenden Komplexes. Die Lichtschwächung folgt einem Exponentialgesetz, dem sogenannten Lambert-Beer'schen Gesetz. Es lautet in vollständiger Form:

$$I = I_0 e^{-kdc} \quad (3)$$

k = Proportionalitätsfaktor

d = Schichtdicke der Lösung

c = Konzentration des Komplexes

I entspricht hierbei I_{trans} . Division durch I_0 , Multiplikation mit e^{kdc} (mit $e^{-x} = 1 / e^x$):

$$I_0 / I = e^{kdc} \quad (4)$$

Im nächsten Schritt wird die Gleichung (4) logarithmiert:

$$E = \lg(I_0 / I) = (\lg e) k \cdot d \cdot c = 1/T \quad (5)$$
$$\lg e = 0.43429$$

In Gleichung (5) lässt sich das Produkt ($\lg e \cdot k$) zu einer neuen Konstanten zusammenziehen, die als molarer Extinktionskoeffizient definiert wird. Der Ausdruck $\lg (I_0/I)$ wird als Extinktion E bezeichnet. (Gelegentlich wird die Extinktion fälschlicherweise als Absorption bezeichnet.). Damit können wir das Lambert-Beer'sche Gesetz in einfacher Form wie folgt angeben:

$$E = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (6)$$

E = Extinktion

ε = molarer Extinktionskoeffizient

d = Schichtdicke

c = Konzentration

Die Gleichung (6) besagt, dass die Extinktion direkt proportional zur Konzentration des in Lösung vorliegenden Komplexes ist. Der molare Extinktionskoeffizient ist abhängig von der Wellenlänge, bei der er gemessen wird.

Messung und Auswertung

Die modernen Photometer bringen meistens gleich die Extinktion zur Anzeige. Soll ein Stoff photometrisch vermessen werden, so muss die Wellenlänge bekannt sein, bei der eine maximale Extinktion gemessen werden kann. Bei dieser Wellenlänge erreicht man auch die größte Empfindlichkeit des Messverfahrens, d. h. für eine kleine Konzentrationsänderung folgt eine relativ große Änderung des Messsignals.

Um mit Hilfe der Extinktion, die gemessen worden ist, die dazugehörige Konzentration zu berechnen, benötigt man bei bekannter Schichtdicke die Extinktionskoeffizienten für die Wellenlängen, bei denen die Extinktion gemessen wurde. Der Extinktionskoeffizient lässt sich graphisch ermitteln. Hierzu werden die gemessenen Extinktionswerte gegen die zugehörige Konzentration der Kalibrierlösungen in ein Koordinatensystem eingetragen. Kalibrierlösungen besitzen eine genau bekannte Konzentration. Durch lineare Regression erhält man aus den zu einer Wellenlänge gehörenden Punkten eine Gerade, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems verläuft. Die Gleichung für die entstehende Gerade lautet:

$$E = \varepsilon \cdot d \cdot c$$

Der Ausdruck $\varepsilon \cdot d$ ist dabei die Steigung der Geraden. Für ein an diese Gerade angelegtes Steigungsdreieck mit den Katheten ΔE und Δc lässt sich die Steigung über die geometrische Beziehung $\Delta E / \Delta c = \varepsilon \cdot d$ berechnen. Mit $d = 1\text{cm}$ ergibt sich dann der Extinktionskoeffizient. Die Maßeinheit des Extinktionskoeffizienten lautet:

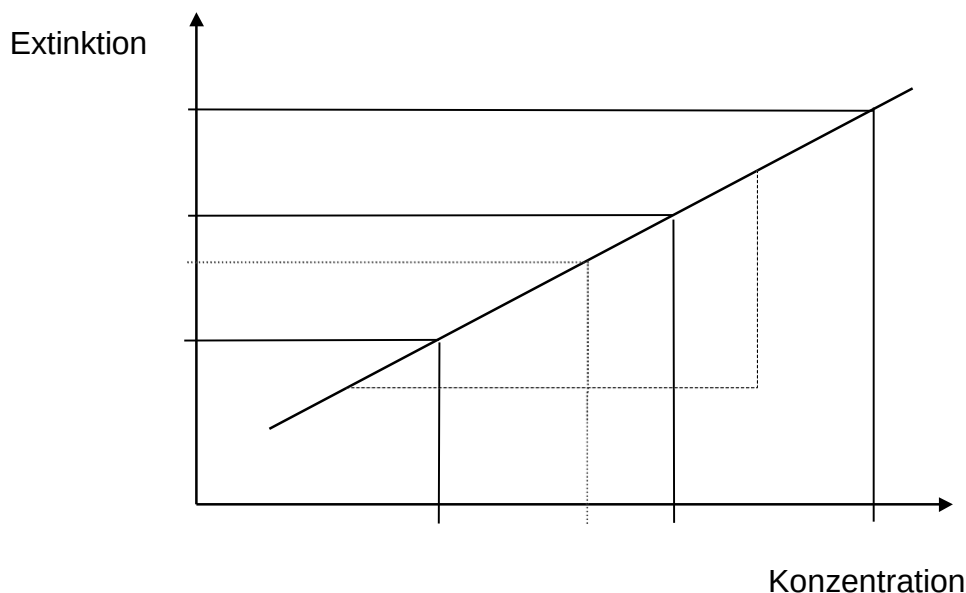
$$[\varepsilon] = \text{cm}^2 / \text{mmol}$$

Mit Hilfe der so gewonnenen Extinktionskoeffizienten lässt sich die Konzentration des zu bestimmenden Komplexes aus der gemessenen Extinktion berechnen. Die Konzentration der unbekannten Probe lässt sich ebenfalls mit Hilfe der Kalibrierungskurven ermitteln. Hierzu ermitteln Sie über die Kalibrierungskurve graphisch die zu der gemessenen Extinktion resultierende Konzentration der unbekannten Probe.

Tragen Sie bitte in eine Skizze, wie unten gezeigt, die Bezeichnungen E_1 , E_2 , E_3 , E_x , ΔE , Δc , c_1 , c_2 , c_3 , c_x ein und machen Sie sich den Zusammenhang klar!

E_1 , E_2 und E_3 sind die gemessenen Extinktionen der zugehörigen Lösungen bekannten Gehaltes. E_x ist die gemessene Extinktion der Lösung mit der zu bestimmenden Konzentration.

Anmerkung: Die Auswertung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz setzt voraus, dass eine Kalibriergerade vorliegt. Man erhält in den meisten Fällen aber eine Kurve mit einem mehr oder weniger linearen Teilstück. Zur Auswertung können nur die Konzentrationen herangezogen werden, die dem linearen Bereich der Kalibrierkurve zugeordnet sind.



Versuch 1.1: Photometrische Bestimmung von Fe(II) als Chelatkomplex

Die Versuche 1.1 und 1.2 sind Gruppenversuche!

Zur Bestimmung des Eisens im Serum wird häufig die Bathophenanthrolin-Methode verwendet. Als Reagenz wird das Natriumsalz der 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin-disulfonsäure (siehe Abb. 2) verwendet. Diese Verbindung bildet mit Fe(II)-Ionen eine rote Komplexverbindung, bei der der Ligand über die Stickstoffatome am Eisen gebunden ist.

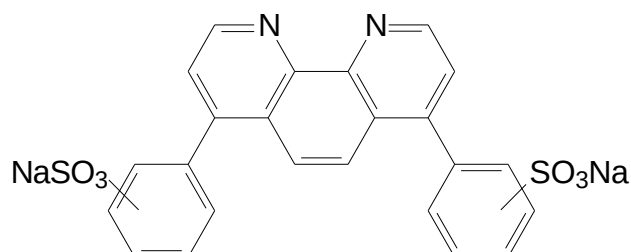


Abb. 2: Chelat-Ligand für die Eisenbestimmung

Bestimmt werden sollen in diesem Versuch die Eisengehalte zweier Medikamente, die zur Behandlung vor akuten oder chronischen Mangelerscheinungen und zur Unterstützung nach

starkem Blutverlust genutzt werden. Eine Gruppe untersucht Ferrosanol-Tropfen, die andere Lösferron-Brausetabletten.

Zur Bestimmung der Eisenkonzentration einer unbekannten Lösung muss zunächst mit vier Kalibrierlösungen bekannten Fe-Gehaltes eine Kalibriergerade bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Konzentrationen der Kalibrierlösungen den erwarteten Konzentrationsbereich der unbekannten Konzentration abdecken müssen, in unserem Fall zwischen etwa 0.5 und 2.0 mg/L.

Durchführung des Versuches

a) Herstellung der unbekannten Lösung

Es stehen im Praktikum Lösungen bereit, in denen bereits entweder 40 Tropfen (2 mL) Ferrosanol oder eine Brausetablette Lösferron in 5 L Wasser aufgelöst wurden. Fragen Sie Ihren Assistenten, welche der beiden Lösungen Sie verwenden sollen! Von dieser nehmen Sie 10,0 mL Lösung ab und geben sie in einen 100 mL Messkolben. Füllen Sie bitte diesen Kolben mit entsalztem Wasser auf.

b) Herstellung der Kalibrierlösungen

Die bereitgestellte Kalibrierlösung enthält 2 mg/L Eisen(II)

Bitte pipettieren Sie von dieser Lösung 25, 50 und 75 mL in je einen 100 mL Messkolben und füllen Sie mit entsalztem Wasser auf. Als 4. Kalibrierlösung benutzen Sie die bereitgestellte Fe(II)-Lösung unverdünnt.

Wie groß ist die jeweilige Konzentration an Eisen(II) in den Messkolben? Tragen Sie diese Werte in eine Tabelle ein.

c) Herstellung der Blindlösung

In ein kleines Becherglas werden 25 mL entsalztes Wasser und 5 mL Reagenslösung (!) pipettiert. Nach gründlichem Umrühren werden 2-3 mL Lösung in eine Küvette gegossen. Der Rest wird von anderen Gruppen benutzt.

d) Vorbereitung der verschiedenen Messlösungen

In ein kleines Becherglas werden jeweils 25 mL ihrer Kalibrierlösung bzw. der unbekannten Lösung und 5 mL Reagenslösung pipettiert. Achten Sie darauf, dass sich beide Lösungen gut miteinander vermischen. Wenn beim Umschwenken keinerlei Schlieren mehr zu sehen sind, werden 2 bis 3 mL der jeweiligen Lösung in eine Küvette gegeben.

e) Allgemeines zur Messung

Lassen Sie das Photometer bitte 10 – 15 Minuten warmlaufen (Einschalten genügt).

Die vor der Messzelle befindliche Blende darf zum Schutz des empfindlichen Photomultipliers nur während der Messung geöffnet werden (Stellung 0). Ansonsten ist sie stets geschlossen zu halten (Stellung ●)! Lassen Sie sich von den Assistentinnen genau die Handhabung des Photometers zeigen! Die Extinktion wird bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Es handelt sich um $\lambda = 454 \text{ nm}$ und $\lambda = 535 \text{ nm}$. Vor Beginn der Messreihe muss das Gerät zunächst mit der Blindlösung auf Null eingestellt werden. Dieses ist erforderlich, weil das Eisenreagenz auch in Abwesenheit von Eisen eine geringe Extinktion aufweist (die Lösung ist schwach rosa gefärbt). Da der Extinktionskoeffizient wellenlängenabhängig ist, muss der Nullabgleich bei jedem Wellenlängenwechsel erneut durchgeführt werden. Es ist

daher ratsam, die Küvette mit der Blindlösung im unteren Fach des Küvettenhalters aufzubewahren.

***WICHTIG:** Die Küvette muss trocken sein und darf nur oben angefasst werden, da Fingerabdrücke die Messung verfälschen. Achten Sie darauf, keine Lösung zu verschütten, damit das Gerät nicht verdreckt. Übrigens ist es völlig ausreichend, die Küvette nur bis zur Hälfte zu füllen, da im unteren Drittel gemessen wird!*

f) Auswertung

Die erhaltenen Extinktionswerte werden zusammen mit der Konzentration der Kalibrierlösungen in eine Tabelle eingetragen. Die Auswertung erfolgt wie oben beschrieben.

Aufgabe 1

1. Erstellen Sie die beiden Kalibrierkurven in einem Diagramm auf Millimeterpapier.
2. Bestimmen Sie aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden die Extinktionskoeffizienten ϵ_1 und ϵ_2 (Berechnung angeben!).
3. Berechnen Sie mit Hilfe der beiden Extinktionskoeffizienten den Eisengehalt des jeweiligen Medikaments, also der Ferrosanoltropfen (in mg/L) oder der Brausetablette (in mg/Tablette).

Versuch 1.2: Ermittlung der Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion

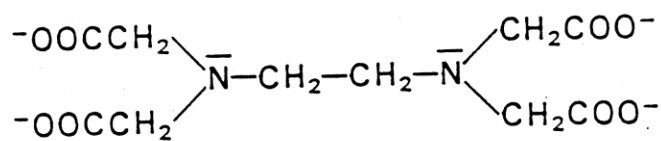
Mit Hilfe der unbekannten, unverdünnten Eisen(II)-Lösung wird die Extinktion zwischen 420 und 620 nm in Intervallen von 20 nm gemessen. *Anmerkung: Da bei diesem Versuch ständig die Wellenlänge bei der Messung geändert wird, muss vor jeder Messung der Nullabgleich erfolgen*

Aufgabe 2:

1. Alle Messwerte werden in Tabelle und Diagramm aufgetragen.
2. Erstellen Sie auf Millimeterpapier ein Diagramm der Abhängigkeit der Extinktion von der Wellenlänge.

Versuch 2: Bestimmung der Wasserhärte

Die Gesamthärte des Wassers wird durch komplexometrische Titration der im Wasser enthaltenen Erdalkaliumionen (Ca, Mg, Sr, Ba) mit Hilfe von EDTA (Ethylen-diamin-tetraacetat, Handelsname: Titriplex) ermittelt.



Ethylendiamintetraacetat-Ion

Abb. 3: Komplexbildner zur Wasserhärte-Bestimmung

Aufgabe 3:

Überlegen Sie, wie viel zählig der Ligand EDTA in Abbildung 3 ist?

Durchführung:

Füllen Sie eine Probe von ca. 100 mL Leitungswasser in ein Becherglas. Pipettieren Sie davon 50 mL in den Erlenmeyerkolben. Geben Sie ca. 2 mL Ammoniaklösung dazu, und lösen Sie zwei Indikatorpuffertabletten darin auf.

Titrieren Sie mit der Titriplex-Lösung (1.00 mL der verwendeten Titriplex-Lösung entspricht 1.0° Deutscher Härte.) bis zum Farbumschlag von rot nach grau. Bei Übertitration erhalten Sie eine grüne Färbung. Anmerkung: Sollten Sie keinen Umschlagpunkt erkennen können, sind möglicherweise gelöste Metallionen im Leitungswasser, die die Bestimmung stören. Abhilfe: Wasser einige Minuten vor der Probenahme ablaufen lassen!

Aufgabe 4:

Wie viele deutsche Härtegrade hat das Leitungswasser? (1°dH entspricht übrigens 10 mg CaO pro Liter).

Energetik chemischer Reaktionen

Läuft eine Reaktion freiwillig ab, so kann die dabei freiwerdende Energie zur Leistung von Arbeit ausgenutzt werden. Die dabei nutzbare maximale Arbeit ($W_{\max}$) ist identisch mit der Änderung (Δ) der freien Enthalpie (G). Diese setzt sich aus der Differenz der Reaktionswärme (= Enthalpieänderung) und dem Produkt aus absoluter Temperatur (T) und Änderung der Reaktionsentropie (ΔS) zusammen.

Achten Sie hierbei auf die klare Trennung der Begriffe:

Änderung der freien Enthalpie $\equiv \Delta G$

Änderung der Reaktionswärme (= Reaktionsenthalpie) $\equiv \Delta H$

Änderung der Reaktionsentropie $\equiv \Delta S$

(Entropieänderung = Änderung des Ordnungszustandes!)

Dieser Zusammenhang wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ausgedrückt:

$$W_{\max} = \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Definitionsgemäß wird die von einem System verrichtete Arbeit mit negativem Vorzeichen versehen (das System gibt Energie ab!), d.h., wenn ΔG negativ ist, läuft die Reaktion bei der betreffenden Temperatur freiwillig ab, sofern sie nicht gehemmt ist (z. B. keine leitende Verbindung von Kupfer- und Zinkstab im Daniell-Element oder hohe Aktivierungsenergien, wie z. B. beim unkatalysiertem H_2O_2 - Zerfall).

Aufgabe 5:

Kann bei positiver Reaktionsenthalpie ΔH eine Reaktion ablaufen?

Versuch 3: Katalyse

Die Zersetzungsgeschwindigkeit von wässriger Wasserstoffperoxidlösung ist unmessbar klein. Durch Zugabe von Eisen(III)-Ionen wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Geben Sie ca. 5 mL H_2O_2 -Lösung in ein Reagenzglas. Nun fügen Sie zu dieser Lösung einige Tropfen FeCl_3 - Lösung hinzu.

Aufgabe 6:

1. Was beobachten Sie? Was folgern Sie daraus?
2. Formulieren Sie die Zersetzungsreaktion von H_2O_2 .
3. Mit welchem Reagens des letzten Praktikumstages könnte man nachweisen, dass immer noch Fe^{3+} in der Lösung enthalten ist?
4. Wie nennt man einen Stoff, der die Aktivierungsenergie herabsetzt, die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und am Ende der Reaktion unverändert vorliegt?

Lösungswärme von Salzen

Beim Lösen eines Salzes in Wasser muss ein bestimmter Energiebetrag aufgewendet werden (Gitterenergie), um die Ionen aus dem Kristallgitter herauszulösen. Dieser ist von Salz zu Salz verschieden. Die gebildeten Ionen umgeben sich mit einer Hülle von Wassermolekülen. Dieser Vorgang heißt Hydratation (allg. Solvation). Dabei wird Energie frei (Hydratationsenergie). Ist diese Energie größer als die Gitterenergie, so löst sich das Salz unter Erwärmung (exotherm). Die Lösungsenthalpie ist also negativ. Im umgekehrten Fall tritt eine Abkühlung ein (endotherm).

Versuch 4: Lösungswärmen von Salzen

Man pipettiert in zwei 100 mL Bechergläser je 25 mL Wasser und misst die Wassertemperatur mit einem Thermometer. In Becherglas 1 gibt man 0.1 mol wasserfreies

Calciumchlorid (Abwiegen auf Alufolie) und in das zweite Becherglas 0.1 mol $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und rührt gut um (Magnetrührer).

(Molmasse Ca: 40.1 g/mol, Cl: 35.5 g/mol)

Sobald die Salze aufgelöst sind, wird in beiden Bechergläsern die jeweilige Temperatur gemessen und die Änderung gegenüber der Anfangstemperatur festgehalten.

Aufgabe 7:

Weshalb kommt es zu den beobachteten Temperaturänderungen?

Fragen zum 5. Praktikumstag

1. Wie sieht das Energieprofil einer Reaktion allgemein aus? Es sind die Begriffe Reaktionskoordinate, Reaktionsenthalpie und Aktivierungsenergie zu erläutern!
2. Was ist energetisch gesehen die Bedingung dafür, dass eine Reaktion von selbst ablaufen kann?
3. Was sind exergone und endergone, bzw. exotherme und endotherme Prozesse? (Vorzeichen von ΔG und ΔH ?!)
4. Wie lautet die Gibbs-Helmholtz-Gleichung, und was sagen die drei Größen *Freie Enthalpie*, *Enthalpie* und *Entropie* aus?
5. Was lässt sich über die Energiebilanz beim Auflösen eines Salzes in Wasser mit positiver Wärmetönung (ΔH negativ) aussagen?
6. Was ist der molare Extinktionskoeffizient?
7. Warum ist der molare Extinktionskoeffizient von der Wellenlänge abhängig?
8. Eine Komplexlösung absorbiert bei $\lambda = 630 \text{ nm}$ 90% des einfallenden Lichtes. Die Konzentration c des in der Küvette gelösten Komplexes ist 10^{-4} mol/mL . Die Schichtdicke beträgt 1 cm. Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten des gelösten Komplexes!

Protokollfragen:

1. Was bewirkt ein Katalysator bezüglich der RG und der Aktivierungsenergie?
2. Wie lautet der Zusammenhang zwischen freier Enthalpie und EMK?
3. In welchem Wellenlängenbereich liegt das sichtbare Licht, wo beginnt der UV-Bereich?

6. Kurstag: Kohlenwasserstoffe und funktionelle Gruppen I

Einleitung

Kohlenwasserstoffe

Die einfachsten organischen Verbindungen bestehen nur aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff, sie besitzen also keine sogenannten funktionellen Gruppen mit Heteroatomen wie -OH oder -NH₂. Diese „Kohlenwasserstoffe“ lassen sich nach ihren chemischen Eigenschaften in drei Gruppen gliedern:

- Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane, Cyloalkane – sp³-hybridisiert)
- Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkene mit Doppelbindungen – sp²-hybridisiert; Alkine mit Dreifachbindungen – sp-hybridisiert)
- Aromatische Kohlenwasserstoffe(planares Ringsystem mit konjugierten Doppelbindungen – sp²-hybridisiert, folgen der Hückel-Regel: (4n+2) π-Elektronen mit n = 0,1,2,.....)

Außerdem werden Kohlenwasserstoffe nach ihrer Konstitution eingeteilt: Verbindungen mit verzweigten oder unverzweigten kettenförmigen Gerüsten werden als aliphatisch, mit ringförmigen Gerüsten als alicyclisch bezeichnet. Ringförmige Verbindungen gliedern sich in alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Wegen der geringen Polarität der C-H-Bindung sind Kohlenwasserstoffe nahezu unpolar. Sie sind daher nicht mischbar mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Ethanol. Zwischen den Molekülen wirken nur schwache zwischenmolekulare Kräfte. Diese VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen hängen nicht nur von der Molekülmasse sondern auch von der Gestalt des Moleküls ab. Dies zeigt sich deutlich in den Schmelz- und Siedepunkten von Kohlenwasserstoffen. Stark verzweigte Moleküle, die eine nahezu kugelförmige Raumerfüllung haben, sieden tiefer als kettenförmige Moleküle gleicher Kohlenstoffzahl.

Kohlenwasserstoffe sind reaktionsträge, haben aber einen sehr hohen Energiegehalt, weshalb sie u.a. als Brennstoffe eingesetzt werden. So gibt 1 kg Benzin bei der Verbrennung etwa 42 MJ (42 · 10⁶ J, ca. 170.000 kcal) ab. Benzin (Fahrzeugbenzin) ist eine Sammelbezeichnung für ein Gemisch von ca. 150 verschiedenen Kohlenwasserstoffen wie Alkane, Alkene, Cycloalkane, -alkene, sowie Aromaten (z.B. Benzol), die 5 - 12 C-Atome enthalten. Alkangemische (Waschbenzin, Petrolether) benutzt man aufgrund seiner Fett lösenden Eigenschaften in der Chemischen Reinigung, als Fleckentfernungsmittel, als Lösungsmittel bei der Extraktion von Fetten, Harzen, Pflanzenölen, bei der Kautschuk-, Paraffin- und Vaselinefabrikation, als Terpentinersatz und in zahlreichen weiteren Anwendungen.

Trotz der Bezeichnung „organische“ Verbindungen kommen Kohlenwasserstoffe in diesem Sinne nicht im menschlichen Körper vor, sind jedoch Bestandteil bzw. Grundgerüst zahlreicher Biomoleküle.

Funktionelle Gruppen und ihre Reaktionen (Teil I)

Kohlenwasserstoffe (Alkane) mit kovalenten C-C- und C-H-Bindungen sind reaktionsträge, da diese Bindungen aufgrund nahezu gleicher Elektronegativität nicht polarisiert sind. Die Mehrzahl der organischen Verbindungen enthält neben Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen weitere Atome (O, N, S, F, Cl, Br), so genannt Heteroatome. Diese Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Heteroatom sind aufgrund der höheren Elektronegativitätsunterschiede des Heteroatoms im Vergleich zum Kohlenstoff polarisiert und damit reaktionsfreudiger. Atomgruppen, die für eine Reihe von Verbindungen charakteristische Eigenschaften und Reaktionen zeigen, bezeichnet man als funktionelle Gruppe.

In der organischen Chemie unterscheidet man mehrere funktionellen Gruppen, wie z.B.

- Alkohole
- Thiole
- Ether
- Thioether
- Amine

und Substituenten, wie z.B. Halogenalkane.

Außerdem sind Doppelbindungen der Alkene und die Dreifachbindung der Alkine funktionelle Gruppen.

Reaktionsmechanismen

Typische Reaktionen der oben aufgeführten funktionellen Gruppen sind:

Substitution: Ein Atom oder eine Atomgruppe wird durch ein/e andere/s ersetzt.

Addition: An eine Doppelbindung wird ein Atom oder Atomgruppe addiert.

Eliminierung: Ein Atom oder Atomgruppe verlässt das Molekül unter Ausbildung einer Doppelbindung (Umkehrung der Addition).

Redox-Reaktionen

Halogenierte Kohlenwasserstoffe

$R-X$ Eine sowohl in der Technik als auch im Laboratorium vielfach angewandte Methode zur Darstellung der halogenierten Kohlenwasserstoffe ($X = Cl, Br, F$) ist die Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoffsäuren (nukleophile Substitution). Großtechnisch werden halogenierte Kohlenwasserstoffe durch radikalische Photohalogenierung hergestellt.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe kommen kaum in natürlichen Quellen vor, trotzdem sind sie aufgrund ihrer zahlreichen Verwendung vielfach in der Natur nachweisbar, was auf der Tatsache beruht, dass sie nur sehr langsam abgebaut werden. Verbindungen wie Perchlorethylen ($Cl_2C=CCl_2$), kurz PER genannten, wurden in der chemischen Reinigung zur Entfernung von Fetten und in der Industrie zur Entfettung von Metalloberflächen, verwendet.

Alkohole

$R-OH$ Alkohole entstehen durch nukleophile Substitution an Halogenalkanen, durch elektrophile Additionen an Doppelbindungen und durch Oxidation der entsprechenden Alkane.

Die funktionelle Gruppe der Alkohole ist die Hydroxylgruppe (-OH). Der bekannteste Alkohol ist Ethanol, der bei der alkoholischen Gärung entsteht.

Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien**Versuch 1 Darstel ung von 2-Chlor-2-methylpropan**

Reagenzgläser	2-Methylpropan-2-ol (<i>t</i> -Butanol)
	Salzsäure (konz.)

Versuch 2 Darstel ung von Propan-1-ol aus 1-Brompropan

Reagenzgläser	Kaliumhydroxid
	Methanol
	1-Brompropan
	Silbernitratlösung

Versuch 3 Reaktivität von Alkylbromiden mit Silbernitratlösung

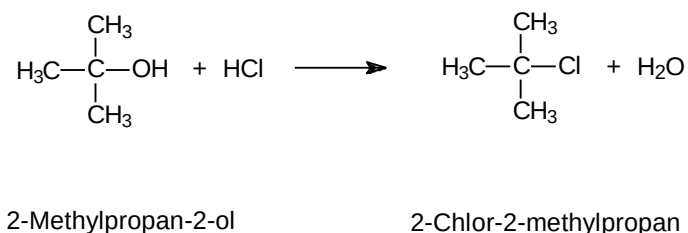
Reagenzgläser	Silbernitratlösung (2% in Ethanol)
	1-Brombutan
	2-Brombutan
	2-Brom-2-Methylpropan
	2-Chlor-2-Methylpropan

Versuch 4 Reaktivität von Alkylbromiden gegenüber Natriumiodid

Reagenzgläser	Natriumiodid
	Aceton
	1-Brombutan
	2-Brombutan
	2-Brom-2-Methylpropan
	2-Chlor-2-Methylpropan

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P- Sätze

Substanz	Gefstoffkennz.	H-Sätze	P-Sätze
2-Methylpropan-2-ol	  Gefahr	225-332-319-335	210-305+351+338-403+233
2-Chlor-2-methylpropan	 Gefahr	225	210
Salzsäure, konz.	  Gefahr	290-314-335	234-260-304+340-303+361+353
Kaliumhydroxid	  Gefahr	302-314	280-301+330+331-305+351+338-309-310
Methanol	   Gefahr	225-331-311-301-370	210-233-280-302+352
Brompropan	   Gefahr	225-315-319-335-411	210-233-273-302+352-304+340-305+351+338-403+235
Propan-1-ol	   Gefahr	225-318-336	210-233-280-305+351+338-313
Silbernitratlg. (wässrig)	   Gefahr	272-314-410	273-280-301+330+331-305+351+338-309+310
1-Brombutan	   Gefahr	225-315-319-335-411	210-233-273-302+352-304+340-305+351+338-403+235
2-Brombutan	 Gefahr	225-412	210-262-273-403+235
2-Brom-2-methylpropan	 Gefahr	225	210-304+340-262-405
Ethanol	 Gefahr	225	210
Silberchlorid	-	-	-
Natriumiodid	 Achtung	400	262-273
Aceton	  Gefahr	225-319-336-066	210-233-305+351+338

Versuch 6.1: Darstellung von 2-Chlor-2-methylpropan**Versuchsdurchführung:**

- In ein Reagenzglas werden zuerst 1 mL **2-Methylpropan-2-ol** und dann 5 mL **konzentrierte Salzsäure** (ätzend!) gegeben.
- Während 5 Minuten wird gut geschüttelt (Überdruck!). Es treten zwei Phasen auf. Woran kann man leicht erkennen, dass die untere Phase die wässrige ist?
- Die obere, organische Phase (2-Chlor-2-methylpropan) wird in ein anderes Reagenzglas abpipettiert.
- Berechne die Ausbeute unter der Annahme, dass man 1 mL 2-Chlor-2-methylpropan erhalten hätte. (beachte die Dichten: 2-Methylpropan-2-ol 0,78 g/cm³; 2-Chlor-2-methylpropan 0,85 g/cm³)

Das Produkt nicht sofort entsorgen! Es wird noch für die Reaktion 6.3 und 6.4 benötigt.

Entsorgung

Das Produkt nicht sofort entsorgen! (Es wird noch für die Reaktion 6.3 und 6.4 benötigt.)

Wässrige Waschlösungen	Entsorgungsbehälter	D
------------------------	---------------------	---

Erläuterungen

Es handelt sich hierbei um ein Beispiel für eine nukleophile Substitution (S_N-Reaktion.

Primäre Alkylverbindungen reagieren hierbei meist nach dem S_N2-Mechanismus

Tertiäre Alkylverbindungen reagieren hierbei meist nach dem S_N1-Mechanismus

Für sekundäre Alkylverbindungen sind – je nach Reaktionsbedingungen – beide Mechanismen möglich.

Nucleophile Substitution (S_N-Reaktion):

Die Hydroxy-Funktion eines Alkohols (R-OH) kann durch ein Halogen-Atom ersetzt werden. Man lässt dabei den Alkohol in Gegenwart einer Säure (die OH-Gruppe wird dabei protoniert und als H₂O abgespalten) mit dem Halogenid, z.B. Cl⁻, reagieren.

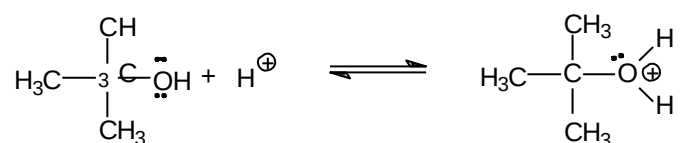
Es handelt sich hierbei um ein Beispiel für eine nucleophile Substitution (S_N-Reaktion)

SN₁-Reaktion (Substitution, nucleophil, monomolekular):

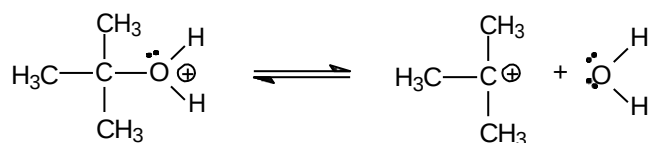
Sie verläuft nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur von der Konzentration eines Reaktionspartners abhängig, nämlich von der Konzentration des Eduktes oder seiner protonierten Form. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Reaktionsschritt der Bildung des Carbeniumions vergleichsweise langsam verläuft und damit geschwindigkeitsbestimmend ist. Das dabei gebildete Carbeniumion reagiert dann schnell mit dem Nucleophil, so dass seine Konzentration keine Rolle spielt.

Bei der SN₁-Reaktion wird die Gesamtgleichung in die folgenden Reaktionsschritte unterteilt:

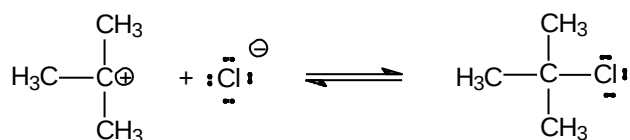
Schritt 1: Protonierung (Bildung eines Oxoniumions; schnell)



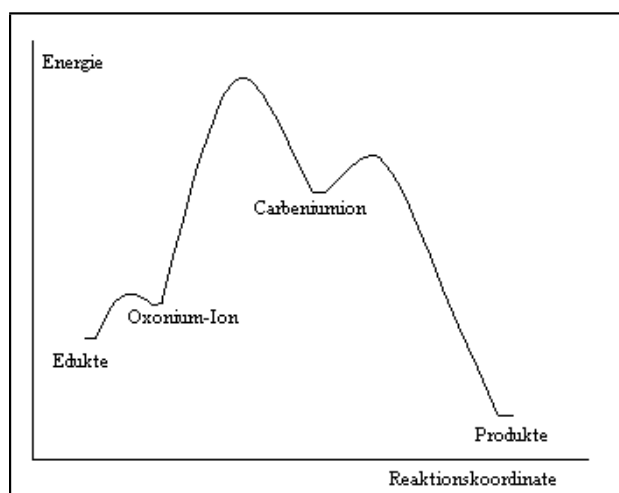
Schritt 2: Wasserabspaltung (Bildung eines Carbeniumions; langsam)

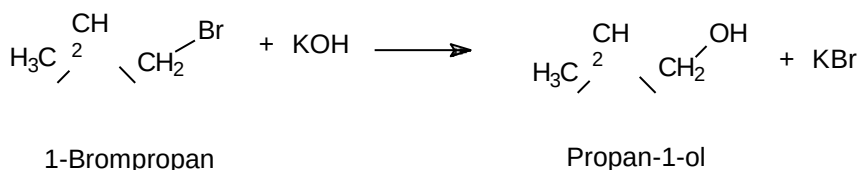


Schritt 3: Nucleophiler Angriff (Bildung des Produktes; schnell)



Energetischer Verlauf:



Versuch 6.2: Darstellung von Propan-1-ol aus 1-Brompropan**Versuchsdurchführung:**

- Es werden 6 Plätzchen **Kaliumhydroxid** in 10 mL **Methanol** gelöst, in diese Lösung werden in einem Reagenzglas 2 mL **1-Brompropan** gegeben. Langsam scheidet sich Kaliumbromid ab.
- Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert, das Kaliumbromid löst sich in Wasser und die Bromidionen werden durch Zugabe von **wässriger Silbernitratlösung** nachgewiesen.

Entsorgung

Lösung 1 (Kaliumhydroxid, Methanol, 1-Brompropan)	Entsorgungsbehälter	B
wässrige Lösung (silberhaltig)	Entsorgungsbehälter	H

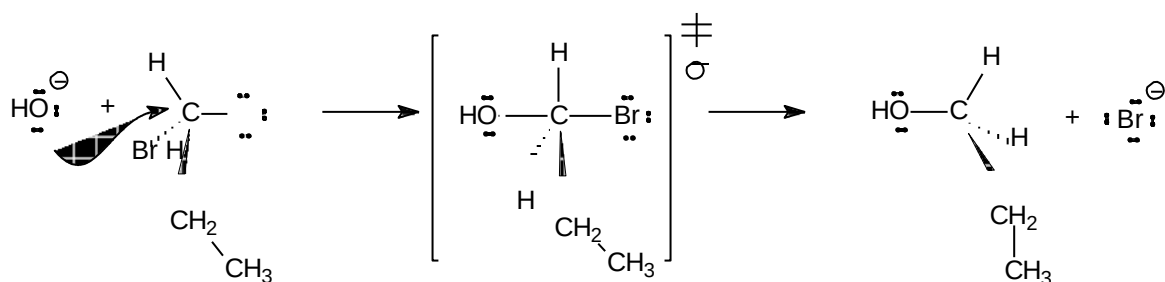
Erläuterungen

SN₂-Reaktion (Substitution, nucleophil, bimolekular):

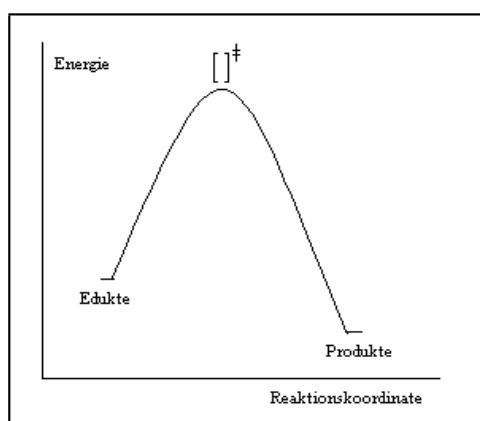
Die SN₂ - Reaktion erfolgt nach dem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit wird von den Konzentrationen beider Reaktionspartner, dem Substrat R-Br und dem Nucleophil OH⁻, bestimmt. Hier sind also beide am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. Es handelt sich um eine Einstufenreaktion, bei der die Lösung der C-Br - Bindung und die Knüpfung der C-OH - Bindung konzertiert (gleichzeitig) erfolgen. Dabei greift das Nucleophil das C-Atom von der Seite an, die der nucleofugen Gruppe (Abgangsgruppe) gegenüber liegt. In dem Maße, in dem sich das Nucleophil dem C-Atom nähert und die nucleofuge Gruppe sich entfernt, weiten sich die Bindungswinkel zwischen den Substituenten auf 120° auf (penta-koordiniertes C-Atom).

Mit fortschreitender Ablösung von Br bewegen sich die Substituenten weiter in derselben Richtung, bis am Ende des Prozesses die Bindungswinkel wieder etwa 109.5° betragen. Die so erfolgte Inversion ist bildlich mit dem Umklappen eines Regenschirmes vergleichbar.

Verlauf:



Energetischer Verlauf:

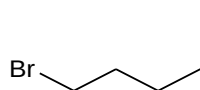


Versuch 6.3: Reaktivität von Alkylbromiden mit Silbernitratlösung

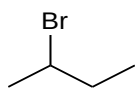
Versuchsdurchführung:

- In vier Reagenzgläser gibt man 2 mL einer **2%igen Silbernitratlösung** in **Ethanol**.
- Man fügt ca. 0,5 mL der unten aufgeführten **Butylhalogenide** hinzu und beobachtet, welche der vier Verbindungen am schnellsten, welche am langsamsten reagiert (Niederschlag bzw. Trübung).

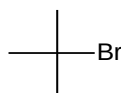
Sollte von 2-Chlor-2-methylpropan nicht genug zur Verfügung stehen, nimmt man die Hälfte dessen, was man hat und die andere Hälfte für 6.4.



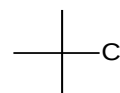
1-Brombutan



2-Brombutan



2-Brom-2-methylpropan



2-Chlor-2-methylpropan

Entsorgung

Organische Lösungsmittel halogenhaltig	Entsorgungsbehälter	B
--	---------------------	---

Versuch 6.4: Reaktivität von Alkylbromiden gegenüber Natriumiodid**Versuchsdurchführung:**

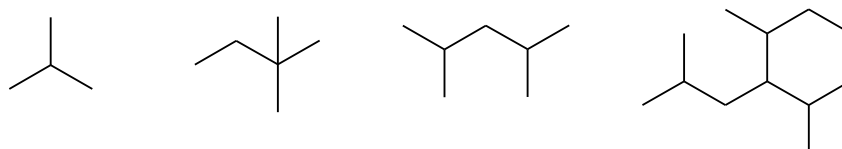
- a) In zwei trockene Reagenzgläser gibt man je 1 mL einer gesättigten Lösung von **Natriumiodid in Aceton**.
- b) Dann fügt man 0,5 mL der bereits unter 6.3 verwendeten primären, sekundären und tertiären Halogenalkane hinzu.

Entsorgung

Organische Lösungsmittel halogenhaltig	Entsorgungsbehälter	B
--	---------------------	---

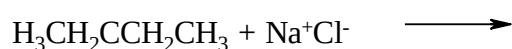
Fragen zum 6. Praktikumstag:

1. Was versteht man unter organischer Chemie?
2. Was sind Alkane? Geben Sie drei Beispiele an, und zeigen sie auf, wo sie in der Natur vorkommen.
3. Wie lautet die Summenformel eines Alkans mit 6 Kohlenstoffatomen? Geben Sie mögliche Strukturformeln an.

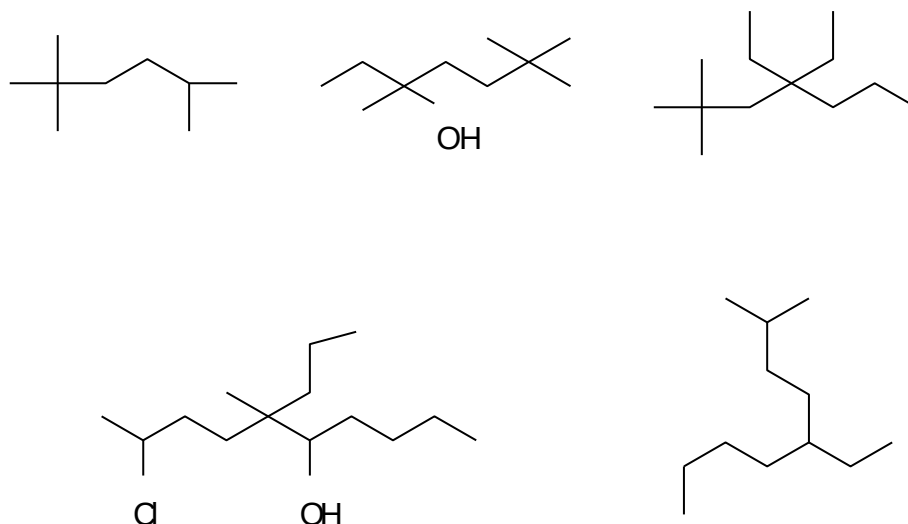


4. Identifizieren Sie die primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffatome in den folgenden Molekülen.
- a) Ethan b) 2-Methylbutan c) 3-Ethyl-2,2,3,4-tetramethylpentan
5. Was versteht man unter einem Alkohol?
 6. Nennen Sie zwei Möglichkeiten für die Darstellung eines Alkohols.
 7. Wie ist das Kohlenstoffatom hybridisiert, an das die Hydroxygruppe gebunden ist?
 8. Erläutern sie den Begriff „funktionelle Gruppe“ und zeigen sie den Unterschied zum Begriff „Substituent“ auf (Beispiel).
 9. Zu welcher Verbindungsklasse gehören Substanzen wie 2-Chlor-2-methylpropan und Brompropan?
 10. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Darstellung von 2-Chlor-2-methylpropan.
 11. Wie wird die Reaktivität eines Moleküls durch die Polarität beeinflusst?
 12. Bestimmen Sie die Ausbeute an 2-Chlor-2-methylpropan. (Dichte 2-Methylpropan-2-ol: 0.78 g/mL) bezogen auf Versuch 6.1
 13. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Darstellung von Propanol aus 1-Brompropan.

14. Erläutern Sie den Mechanismus einer monomolekularen ($\text{S}_{\text{N}}1$) und einer bimolekularen ($\text{S}_{\text{N}}2$) nucleophilen Substitution. Vergleichen Sie die Energieprofile beider Mechanismen.
15. Geben Sie ein weiteres Beispiel zur Darstellung von Halogenalkanen an.
16. Wie sehen die Strukturformeln folgender Moleküle aus? Berechnen Sie außerdem die Molmassen der Moleküle.
- 3-Ethyl-2-iodpentan
 - 3-Brom-1,1-dichlorbutan
 - 1-(Brommethyl)-2-(2-chlorethyl)cyclobutan
 - 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan
17. Welches Produkt (oder welche Produkte) entstehen bei folgenden Reaktionen? Findet in jedem Fall eine Reaktion statt?



18. Formulieren Sie den Reaktionsverlauf von prim., sek. und tert. Alkylbromiden gegenüber ethanolischer Silbernitratlösung. Wie lässt sich die unterschiedliche Reaktivität erklären?
19. Benennen Sie folgende Moleküle:



Protokollfragen:

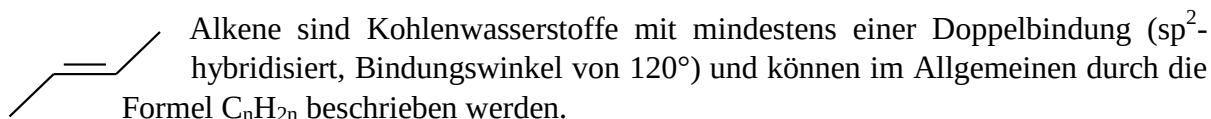
- Wie sind die Kohlenstoffatome in Alkanen hybridisiert und welche Bindungswinkel liegen vor?
- Wie lautet die allgemeine Summenformel für Alkane?
- Welcher Mechanismus, $\text{S}_{\text{N}}1$ oder $\text{S}_{\text{N}}2$, schlagen Sie für die folgenden Reaktionen vor?
 $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CBr} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_3\text{COCH}_3 + \text{HBr}$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{NaCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} + \text{NaI}$

7. Kurstag: Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

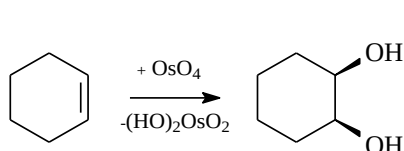
Erläuterungen

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

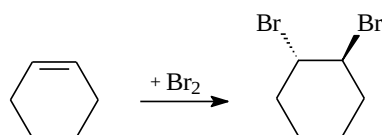
Alkene



Die chemischen Reaktionen der Alkene werden vorwiegend durch die π -Bindung bestimmt. Sie gehen leicht Additionsreaktionen ein, wobei gesättigte Verbindungen entstehen. Da die $C=C$ - Doppelbindung nukleophil ist und das angreifende Reagens elektrophil, resultiert eine elektrophile Addition. Dabei unterscheidet man je nach Reaktionsverlauf und eingesetzten Reagenzien cis-1,2-Adukte von trans-1,2-Adukte.



Cyclohexen $\rightarrow$ cis-1,2-Dihydroxycyclohexan



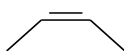
Cyclohexen

trans-1,2-Dibromcyclohexan

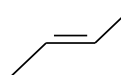
Cyclohexen $\rightarrow$ trans-1,2-Dibromcyclohexan

Alkene entstehen industriell durch Crackverfahren und im Labor durch partielle Hydrierung von Alkinen oder Eliminierung entsprechender Verbindungen. Dabei treten E/Z-Isomere auf (E von entgegen und Z von zusammen). Wobei das E-Isomer energetisch günstiger ist.

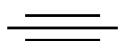
Z-But-2-en



E-But-2-en



Alkine



Alkine sind Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Dreifachbindung (sp -hybridisiert, Bindungswinkel von 180°) und können im Allgemeinen durch die Formel C_nH_{2n-2} beschrieben werden.

Alkine sind weniger reaktiv als Alkene. Das am sp -hybridisierten C-Atom gebundene H-Atom kann leicht abgespalten werden (C-H-azid). Additionsreaktionen sind typisch für Alkine, wobei im ersten Schritt Alkene entstehen, die dann zu Alkanen weiterreagieren können.

Alkine werden industriell durch partielle Oxidation des Methans (aus Erdgas) gewonnen im Labor durch doppelte Eliminierung entsprechender Verbindungen.

Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien**Versuch 1 Darstellung von Cyclohexen aus Cyclohexanol**

Destillationsapparatur	Cyclohexanol
Reagenzglas	Phosphorsäure (konz.)

Versuch 2 Qualitativer Nachweis von Alkenen mit Brom

Reagenzgläser	Petrolether
	Styrol
	Brom in Essigsäure (3 %)
	Cyclohexanol
	Phosphorsäure (konz.)
	Cyclohexen (aus 7.1)

Versuch 3 Darstellung von Polystyren (Polystyrol)

Reagenzgläser	Dibenzoylperoxid
Aluminiumfolie	Styrol
Becherglas (für Wasserbad)	

Versuch 4 Nachweis von Alkenen mit Kaliumpermanganat

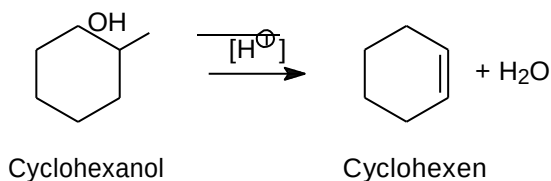
Reagenzgläser	Cyclohexen
	Aceton
	Kaliumpermanganat-Lsg.

Versuch 5 Nachweis von Aldehyden und Zuckern mit Tollens-Reagenz

Reagenzgläser	Glucoselösung
	Silbernitrat-Lsg. (10 %)
	Natronlauge (2 M)
	Ammoniak-Lsg. (konz.)
	Glucoselösung

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P- Sätze

Substanz	Gefstoffkennz.	H-Sätze	P-Sätze
Phosphorsäure, konz	 Gefahr	314	280-301+330+331-305+351+338-309+310
Cyclohexanol	 Achtung	332-302-335-315	261
Cyclohexen	   Gefahr	225-302-304-411	210-262-273
Styrol	   Achtung	226-332-319-315-304-335-372	260-280-305+351+338-403+233
3%ige Lösung von Brom in konz. Essigsäure	   Gefahr	330-314-400	210-273-304+340-305+351+338-309-310-403+233
Dibenzoylperoxid	  Gefahr	242-319-317	210-220-280-305+351+338-302+352
Kaliumpermanganatlsg. (0,02 mol/L)		411	273
10%ige Silbernitratlösung	  Gefahr	314-410	220-273-280-305+351+338-310-501
2 M Natronlauge	 Gefahr	314	280-305+351+338-310
Silberoxid	  Gefahr	272-315-319-335	220-261-305+351+338
Konz. Ammoniak-Lösung	   Gefahr	290-314-400-335	280-273-303+361+353-305+351+338-310
Glucoselösung	-	-	-

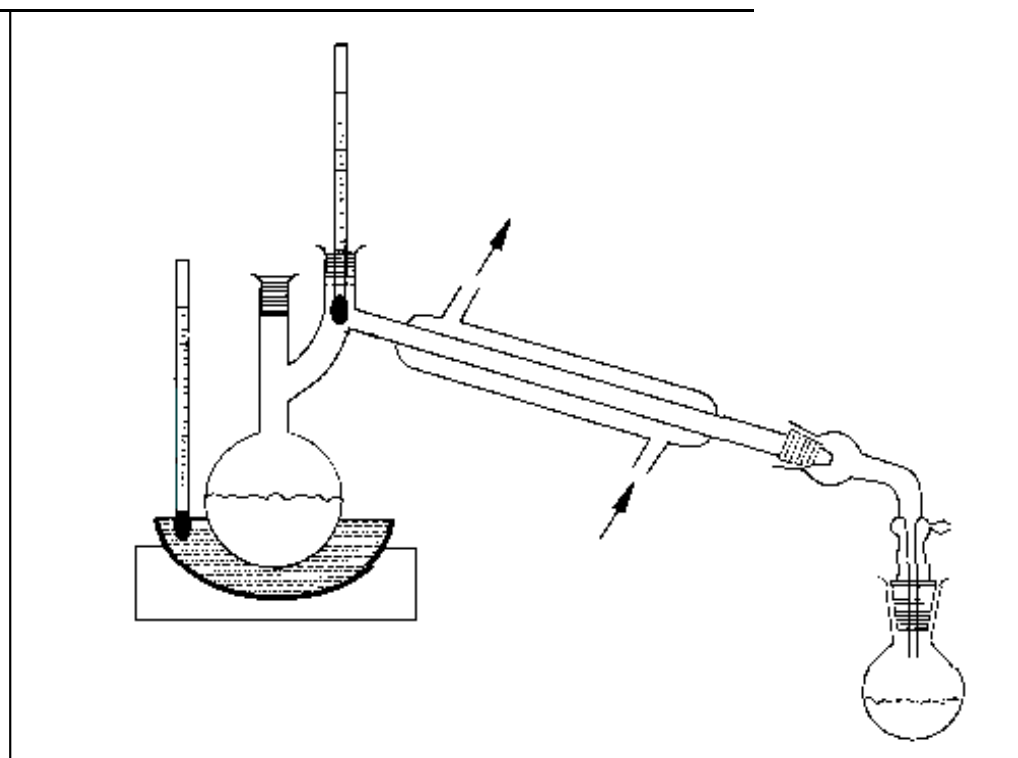
Versuch 7.1: Darstellung von Cyclohexen aus Cyclohexanol**Dies ist ein Gruppenversuch!****Versuchsdurchführung:**

- a) In den Destillierkolben einer Destillationsapparatur werden 8 ml **Cyclohexanol** und 16 ml **konz. Phosphorsäure (ätzend!)** vermischt. Dazu gibt man 2 - 3 **Siedesteine**.
- b) Das Reaktionsgemisch wird bis zum Sieden erhitzt. Das dabei entstehende Produkt wird destilliert, sodass in dem Vorlagekolben Cyclohexen isoliert wird. Das so erhaltene Produkt wird in ein Reagenzglas überführt (Beschriften!)

Entsorgung:

Das Produkt nicht entsorgen! Es wird noch für die Versuche 7.2 und 7.4 benötigt!

Destillationsrückstand	Entsorgungsbehälter	Andere Säuren
wässrige Phase	Entsorgungsbehälter	Andere Säuren

**Abbildung 1: Allg. Abb. einer Destillationsapparatur**

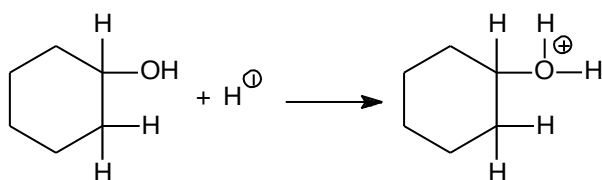
Erläuterungen

Monomolekulare Eliminierung (E1):

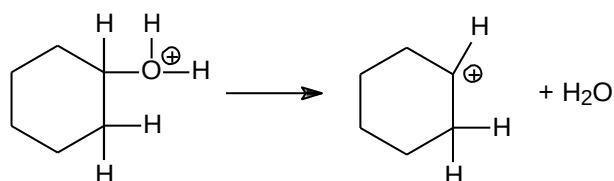
Alkohole spalten in Gegenwart von starken Säuren, deren Anionen schwache Nucleophile sind, leicht in der Hitze Wasser ab. Diese Eliminierungstendenz nimmt von primären zu tertiären Alkoholen zu. Die Eliminierungsreaktion E₁ verläuft nach erster Ordnung, sie ist eine Konkurrenzreaktion der S_N1-Reaktion.

Die Darstellung von Cyclohexen durch Dehydratisierung von Cyclohexanol in Gegenwart von Phosphorsäure kann in die Schritte (1) bis (3) unterteilt werden:

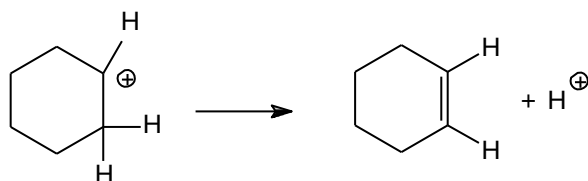
Schritt 1: Protonierung (Bildung des Oxoniumions; schnell):



Schritt 2: Abspaltung von Wasser (Bildung des Carbeniumions; langsam)



Schritt 3: Bildung der Doppelbindung (Abspaltung des Protons; schnell)



Zeichnen Sie schematisch den energetischen Verlauf einer E₁-Reaktion.

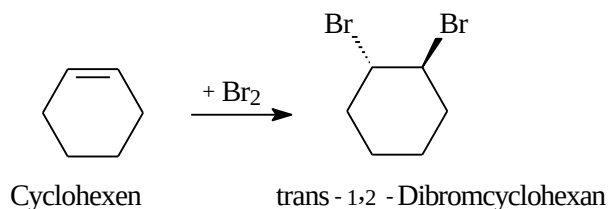
- c) Als Vergleichsprobe kann man nun auch noch ausschließlich **Cyclohexanol** bzw. **Phosphorsäure** jeweils für sich mit der 3 %igen Lösung von Brom in konz. Essigsäure versetzen. Notieren Sie Ihre Beobachtungen.

Entsorgung:

1,2-Dibromcyclohexan mit Verunreinigungen	Entsorgungsbehälter	B
---	---------------------	---

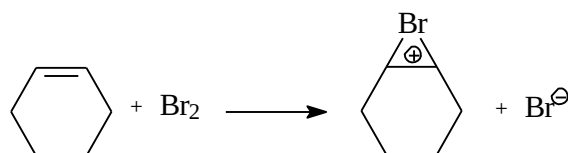
Erläuterungen*Elektrophile Addition - anti-Bromierung von Cyclohexen (Additionsreaktion)*

Die Addition von Brom an eine Doppelbindung verläuft nach einem ionischen Mechanismus. Vor der eigentlichen Addition erfolgt eine Polarisierung des Broms durch die π -Elektronen der Doppelbindung und es kommt zur Ausbildung des cyclischen Bromoniumions. Darauf erfolgt aus sterischen Gründen ein nukleopiler trans-Angriff des Bromid-Ions.

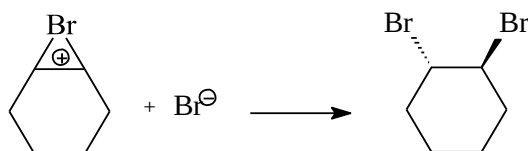


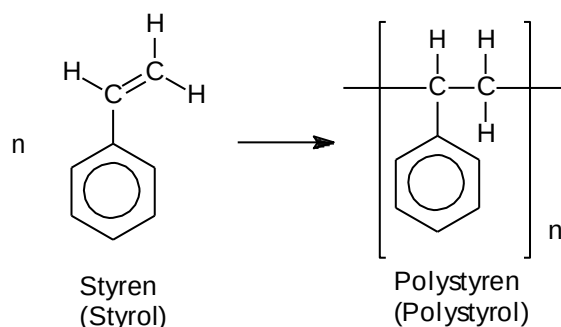
Die Gesamtreaktion lässt sich in folgende Reaktionsschritte unterteilen:

Schritt 1: Bildung eines cyclischen Bromonium-Ions



Schritt 2: Nukleophile Öffnung des cyclischen Bromonium-Ions durch trans-Angriff eines Br^- :



Versuch 7.3: Darstellung von Polystyren (Polystyrol)**Versuchsdurchführung:**

- In ein Reagenzglas wird eine Spatelspitze **Dibenzoylperoxid** gegeben und darauf eine etwa 1 cm hohe Schicht **Styren** gegossen.
- Das Reagenzglas wird mit einer Kappe aus Aluminiumfolie verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Anschließend wird das Reagenzglas am Stativgestänge so fixiert, dass es in ein bereitgestelltes Wasserbad eintaucht.
- Das Wasserbad wird mit Aluminiumfolie abgedeckt und das Wasser zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde (evtl. gelegentlich Wasser nachfüllen!!) lässt man abkühlen.
- Im Reagenzglas hat sich eine feste, klare Masse gebildet, die aus Polystyren besteht.

Entsorgung:

Reagenzglas mit Polystyren	Entsorgungsbehälter	K (kontaminiertes Glas)
----------------------------	---------------------	-------------------------

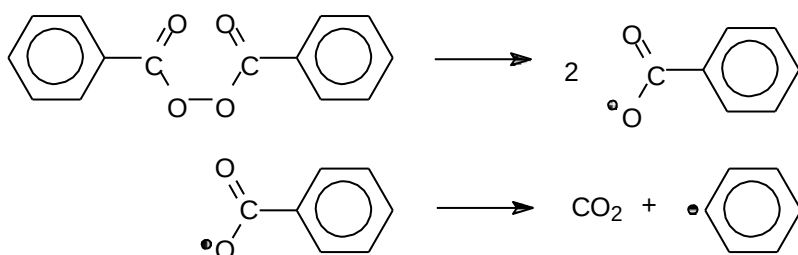
Erläuterung*Kunststoffe*

Styrenpolymerisation (radikalische Polymerisation)

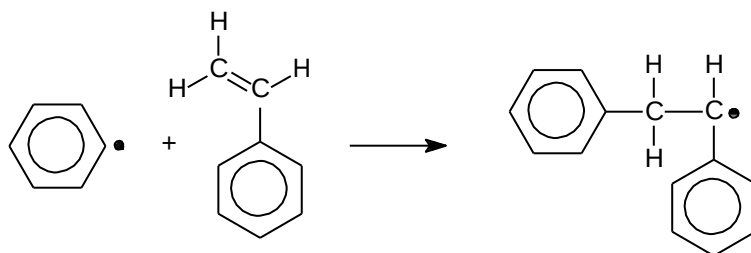
Alkene sind häufig in der Lage, mit sich selber und anderen Alkenen zu hochmolekularen Verbindungen, sogenannten Polymeren, zu reagieren.

Häufigste Methode zur Herstellung von Polymeren ist die Radikalkettenpolymerisation. Als Startreagenz verwendet man Radikale, die aus organischen Peroxiden (z. B. Dibenzoylperoxid) durch Erwärmen erzeugt werden.

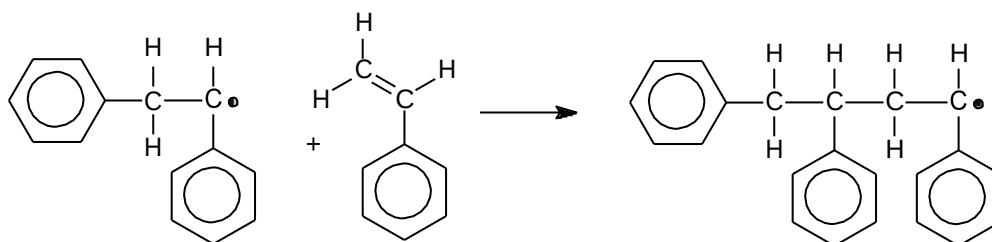
Schritt 1: Bildung des Reaktionsstarters:



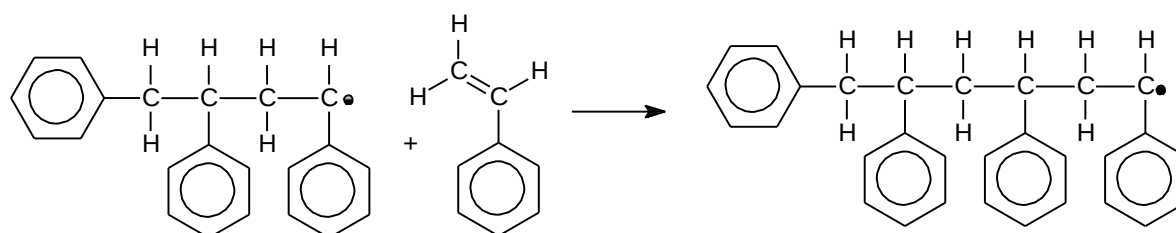
Schritt 2: Kettenstartreaktion:



Schritt 3: Kettenwachstumsreaktion:



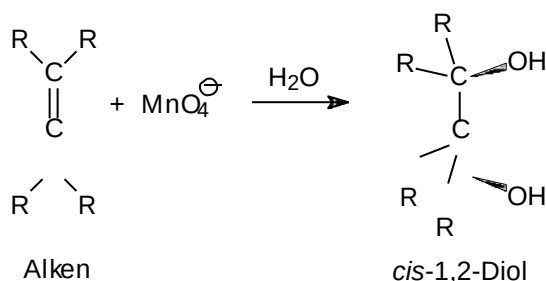
nächster Kettenwachstumsschritt:



usw. usw.

Der Kettenabbruch kann entweder durch Rekombination zweier Radikale, oder durch Disproportionierung erfolgen.

Versuch 7.4: Nachweis von Alkenen mit Kaliumpermanganat



Versuchsdurchführung:

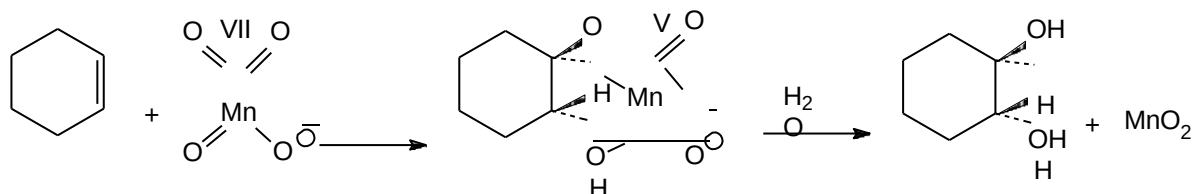
- In einem Reagenzglas wird 1 mL **Cyclohexen** mit 1 mL **Aceton** verdünnt.
- Es wird ein Tropfen einer **wässrigen Kaliumpermanganatlösung** dazugegeben. Beobachten Sie die Entfärbung der Permanganatlösung.

Entsorgung:

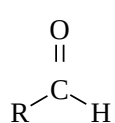
1,2-Cyclohexandiol, verunreinigt	Entsorgungsbehälter	A (blaue Lösungsmitteltonne)
Cyclohexen	Entsorgungsbehälter	A (blaue Lösungsmitteltonne)

Erläuterungen

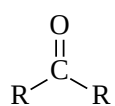
Mechanismus der Oxidation von Alkenen mit Kaliumpermanganat

**Funktionelle Gruppen (Teil II): Carbonyle (Aldehyde und Ketone)****Aldehyde**

Aldehyde entstehen durch Oxidation eines primären Alkohols. In der Natur kommen Aldehyde in gebundener Form in Kohlenhydraten vor, in freier Form nur in geringen Konzentrationen in etherischen Ölen von Duft- und Aromastoffen. In der Industrie werden Aldehyde zu Aromen, Pharmazeutika, Pflanzenschutzmitteln und Farbstoffen verarbeitet.

**Ketone**

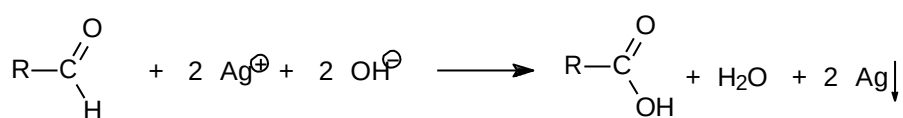
Ketone entstehen durch Oxidation sekundärer Alkohole. Propan-2-on (Aceton) ist der erste und wichtigste Vertreter in der Reihe der Ketone. Da es sich sowohl in Wasser als auch in hydrophoben Flüssigkeiten löst, ist es in der Industrie und Technik ein vielfach eingesetztes Lösungsmittel. Früher war Aceton in Nagellackentfernern enthalten. Da der Verdacht besteht, dass es krebserregend ist, wird es meist durch andere Lösungsmittel ersetzt.

**Redox-Reaktionen**

Oxidation bedeutet eine Abgabe von Elektronen, was sich formal in der Erhöhung der Oxidationszahl ausdrücken lässt. Dies gilt für die Reduktion in umgekehrter Weise. Auch in der organischen Chemie finden sich verschiedene Redox-Reaktionen. Um diese theoretisch zu beschreiben, nutzt man das Konzept der Oxidationszahl. Dabei werden Bindungselektronen stets dem elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet und durch Vergleich mit der im Periodensystem tabellierten Elektronenkonfiguration die Oxidationszahl bestimmt. Insbesondere ist die Oxidationszahl von Kohlenstoffatomen bedeutsam. Eine Übersicht über wichtige Verbindungen mit ihren charakteristischen Oxidationszahlen bietet die nachfolgende Tabelle.

Oxidationszahl des Kohlenstoffs	Verbindungen			
- IV	CH ₄			
- III	CH ₃ -CH ₃			
- II	CH ₂ =CH ₂	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	
- I	CH≡CH	CH ₃ CH ₂ OH		
0	CH ₂ =O	CH ₂ Cl ₂	(CH ₃) ₂ CHOH	
+ I	CH ₃ CHO	CH ₃ CHCl ₂	(CH ₃) ₃ COH	
+ II	HCO ₂ H	CHCl ₃	HCN	(CH ₃) ₂ CO
+ III	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ COCl	CH ₃ CN	
+ IV	CO ₂	COCl ₂	CCl ₄	

Versuch 7.5: Nachweis von Aldehyden und Zuckern mit Tollens-Reagenz



Aldehyd

Carbonsäure

Versuchsdurchführung:

a) Herstellung von Tollens-Reagenz:

0,5 mL einer **10 %igen Silbernitratlösung** werden mit 0,6 mL **2 M Natronlauge** vermischt. Das ausgefallene Silberoxid wird durch tropfenweise Zugabe von **konz. Ammoniaklösung** gelöst.

Nachweis der Aldehydfunktion im Zucker:

Zu dem frisch bereiteten Tollens-Reagenz gibt man einige Tropfen einer Glucoselösung (frisch). Falls sich in der Kälte kein Silberspiegel bildet, wird kurz auf 60 - 70 °C erwärmt (Wasserbad).

Entsorgung:

gesamte Reaktionslösung	Entsorgungsbehälter	H (wässrige Lösungen silberhaltig)
-------------------------	---------------------	------------------------------------

Erläuterungen

Im Gegensatz zu Ketonen können Aldehyde und einige Zucker von Oxidationsmitteln zu Carbonsäuren oxidiert werden. Auf diesem Prinzip beruhen die Nachweisreaktionen mit Fehling'scher Lösung und mit Tollens-Reagenz.

Das Oxidationsmittel in der Fehling'schen Lösung, komplexiertes Cu^{2+} (in Lösung blau gefärbt), wird zu Cu^+ reduziert, das als rotes Cu_2O einen charakteristischen, als Nachweis dienenden, Niederschlag gibt.

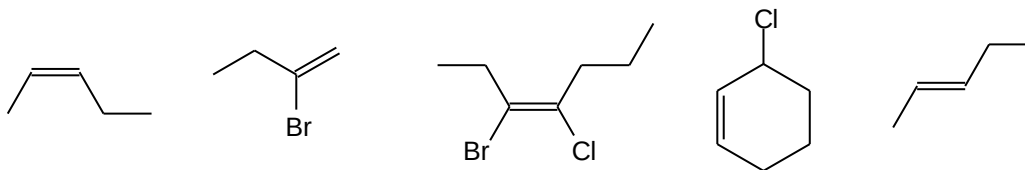
Stark reduzierende Substanzen wie Aldehyde scheiden aus ammoniakalischer Silberoxidlösung (Tollens-Reagenz) metallisches Silber aus (Silber wird von der Oxidationsstufe +1 zur Oxidationszahl 0 reduziert), welches sich als Silberspiegel an der Reagenzglaswand niederschlägt.

Fragen zum 7. Praktikumstag

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und den Mechanismus zur Dehydratisierung von Cyclohexanol.
2. Welche Unterschiede im Reaktionsmechanismus zwischen nucleophiler Substitution und Eliminierung gibt es, und wie lassen sie sich erklären?
3. Welche Funktion hat die Phosphorsäure in der Reaktion? Wieso verwendet man nicht verdünnte Phosphorsäure, um Wasser abzuspalten?
4. Warum verwendet man bei der Dehydratisierung von Cyclohexanol nicht konzentrierte Salzsäure?
5. Was versteht man unter einem Carbeniumion?
6. Welche Bindungsarten kommen in Alkenen vor?
7. Formulieren Sie für folgende Umsetzungen die Reaktionsgleichung:
 - a) Cyclohexen und Bromwasserstoff
 - b) Cyclohexen und Wasser (verdünnte Schwefelsäure als Katalysator)
 - c) Cyclohexen und Brom
8. Erläutern Sie die einzelnen Reaktionsschritte bei der radikalischen Polymerisation eines Alkens am Beispiel des Chlorethens (Vinylchlorid).
9. Was sind Radikale, wie kann man sie erzeugen und wie unterscheiden sie sich von Nucleophilen?
10. Was versteht man unter Konstitutionsisomeren? Erläutern Sie den Begriff an einem Alkan.
11. Erläutern Sie den Unterschied von Sessel- und Wannenkonformation bei gesättigten Sechsringen am Beispiel des Cyclohexans.

12. Was versteht man unter axialen und equatorialen Positionen?
13. Geben Sie je zwei Beispiele für cis/trans- und E/Z-Isomerie an.
14. Zeichnen Sie die Strukturformeln folgender Verbindungen:
- 1-Penten
 - 2-Penten
 - 2-Buten-1-ol
 - cis-1,4-Dimethylcyclohexan
 - (Z)-1-Chlor-1-brom-1-penten

15. Benennen Sie folgende Verbindungen:



Protokollfragen:

- Bei der Synthese von Cyclohexen aus 50 g Cyclohexanol mit Phosphorsäure, werden 30 g des Produktes erhalten. Geben Sie die Ausbeute in Prozent an.
- Warum erfolgt die Wasserabspaltung besonders leicht bei tertiären Alkoholen?
- Welche funktionelle Gruppe ist kennzeichnend für Alkene. Wie sind die Kohlenstoffatome hybridisiert und welchen Bindungswinkel haben sie?
- Erklären Sie den Begriff Isomer.

8. Kurstag: Funktionelle Gruppen und Zucker

Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien

Versuch 1 **Darstellung von 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on**

Reagenzgläser	Benzaldehyd
	Aceton
	Ethanol
	Natronlauge (2 M)

Versuch 2 **Herstellung von Fehling'scher Lösung**

Reagenzgläser	Kupfersulfat-Lösung
	Natronlauge
	Kalium-Natriumtartrat

Versuch 3 **Nachweis von Aldehyden und nicht reduzierenden Zuckern mit Fehling'scher Lösung**

Reagenzgläser	Fehling-Lösung (I)
	Fehling-Lösung (II)
	Saccharose-Lösung (frisch)
	Glucose-Lösung (frisch)

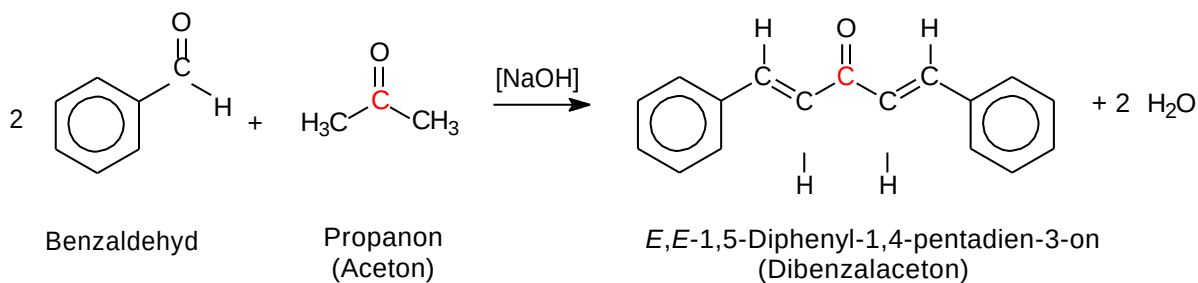
Versuch 4 **Saure Hydrolyse von Saccharose**

Reagenzgläser	Saccharose
Becherglas (für Wasserbad)	Salzsäure (konz.)
	Natronlauge (1 M)

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze

Substanz	Gefstoffkennz.	H-Sätze	P-Sätze
Benzaldehyd	 Achtung	302	-
Aceton	 Gefahr	225-319-336	210-261-305+351+338
Ethanol	   Gefahr	225-302-371	210-260
2 M Natronlauge	 Gefahr	314	280-305+351+338-310
Kupfersulfat	  Achtung	302-315-319-410	273-305+351+338-501
Kaliumnatriumtartrat	-	-	-
Glucose Lösung	-	-	-
Saccharose Lösung	-	-	-
Salzsäure, konz.	  Gefahr	290-314-335	234-260-304+340-303+361+353

Versuch 8.1: Darstellung von 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on
(Dibenzalacetone)



Versuchsdurchführung:

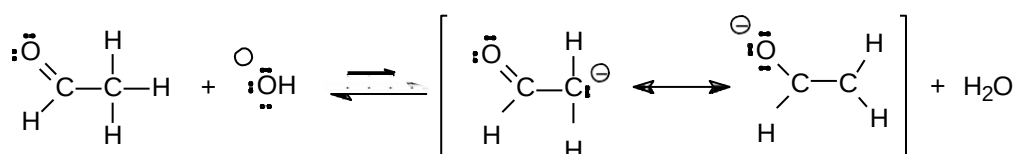
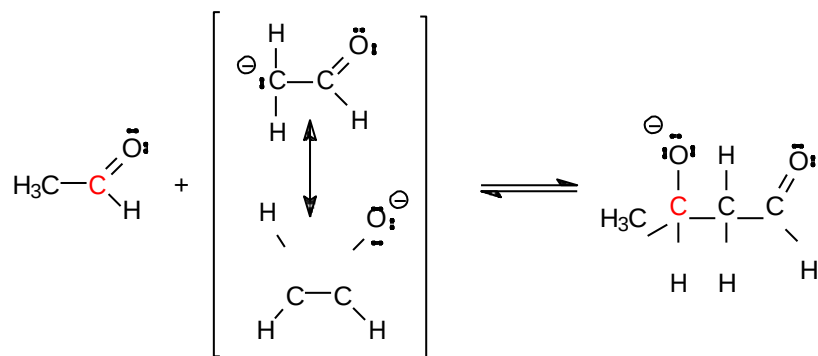
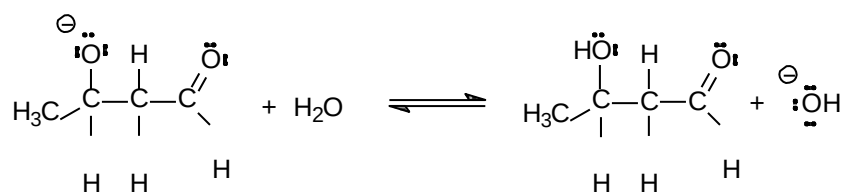
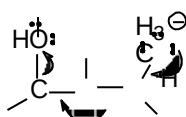
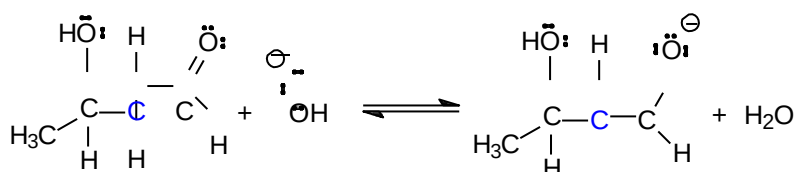
- a) 2 mL **Benzaldehyd** werden mit 1 mL **Aceton** (Propanon) verdünnt.
- b) Zu dieser Mischung werden 6 mL **Ethanol** und 6 mL **2 M Natronlauge** gegeben. Nach etwa einer Minute trübt sich die Lösung plötzlich und öliges 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on scheidet sich ab und beginnt zu Kristallisieren.

Entsorgung:

gesamtes Reaktionsgemisch	Entsorgungsbehälter	A (blaue Lösungsmitteltonne)
---------------------------	---------------------	------------------------------

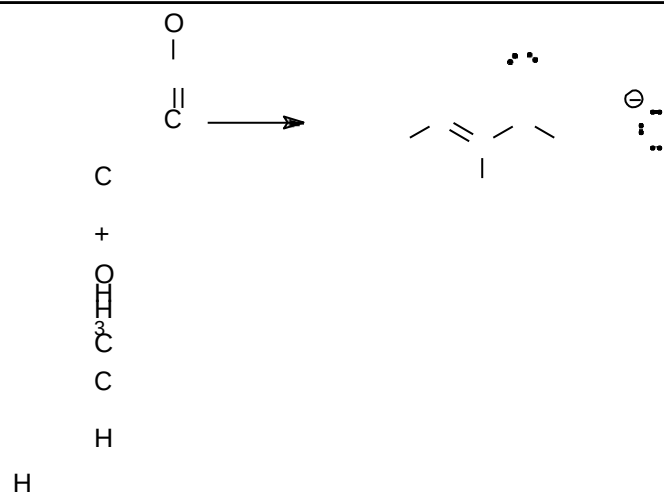
Erläuterungen

Die Darstellung von E-2-Butenal (Crotonaldehyd) ist das klassische Beispiel für eine Aldolreaktion. Im Folgenden ist der Mechanismus dieser Reaktion dargestellt.

Schritt 1: Enolatbildung**Schritt 2: Nucleophiler Angriff****Schritt 3: Protonierung****Mechanismus der Dehydratisierung:**

C C

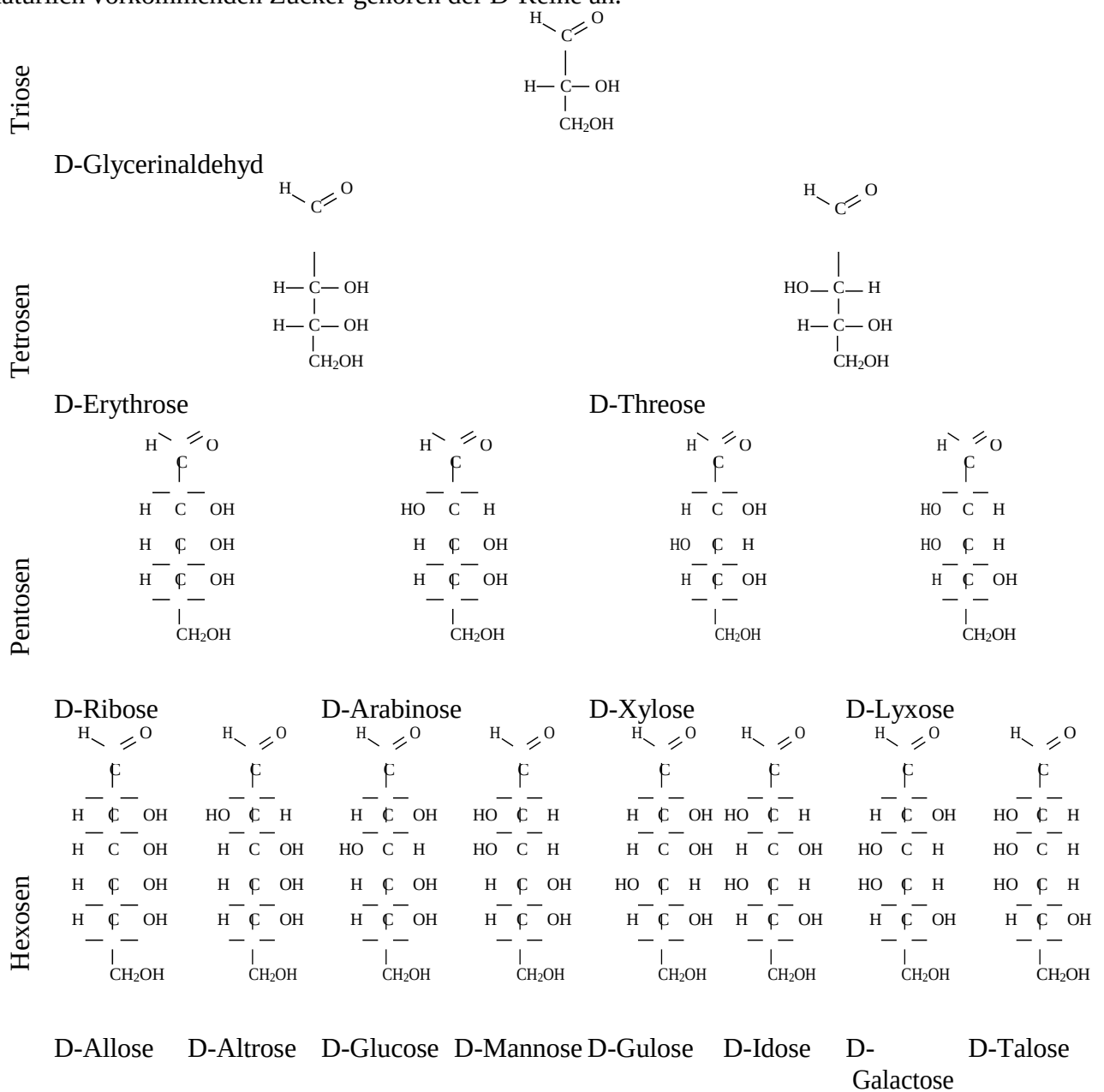
H O



Erläuterungen**Kohlenhydrate**

Kohlenhydrate stellen mengenmäßig den größten Anteil der auf der Erde vorkommenden organischen Substanzen dar. Sie sind vorwiegend pflanzlichen Ursprungs und werden durch Photosynthese aus Kohlendioxid und Wasser unter Freisetzung von Sauerstoff aufgebaut. Zu dieser enzymatischen Synthese wird Lichtenergie benötigt, die durch das Chlorophyll a absorbiert wird.

Die Zahl der möglichen Aldosen wächst mit jedem C-Atom um den Faktor 2. Es muss also 16 Aldohexosen geben, das entspricht acht diastereomere Enantiomerenpaare. Die meisten natürlich vorkommenden Zucker gehören der D-Reihe an.

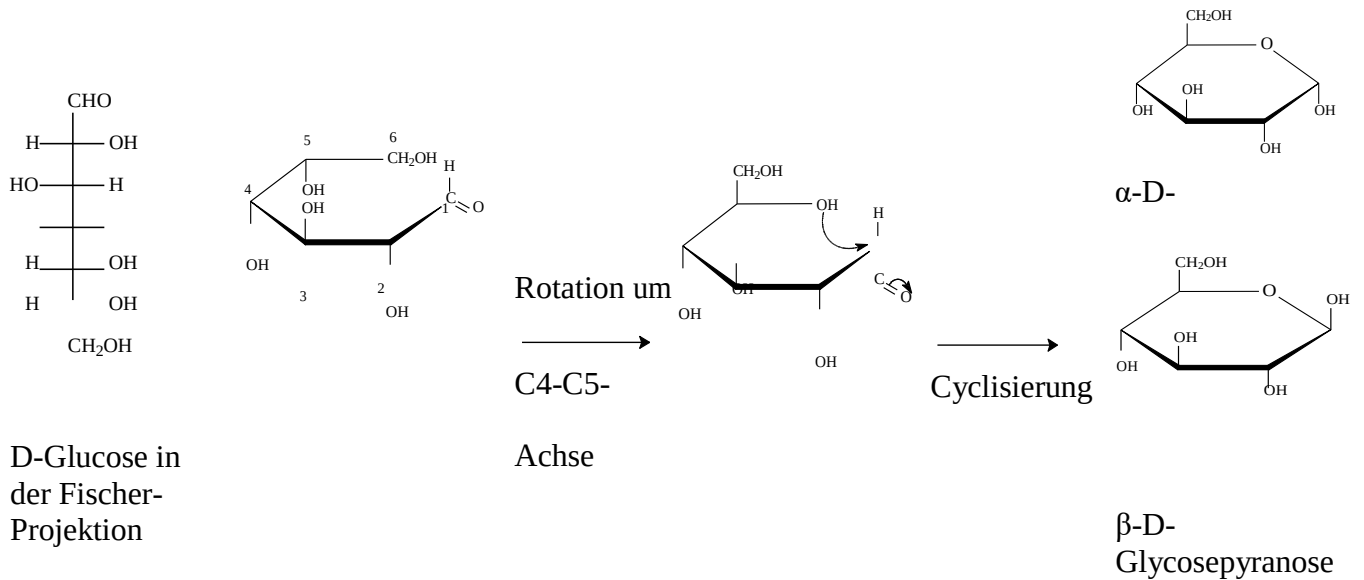


Die Fischer-Projektion (siehe oben) stellt die offenkettige Form der Monosaccharide dar, die praktisch nicht existent ist.

Durch die intramolekulare nukleophile Addition der Hydroxygruppe (von C-5) an die Carbonylgruppe des Aldehyds entsteht ein sechsgliedriges cyclisches Halbacetal.

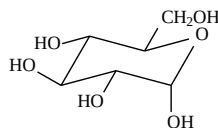
Die Ringbildung bei der Glucose

Zur Formulierung der Halbacetal-Formen werden die planaren HAWORTH-Projektionsformeln bevorzugt verwendet.

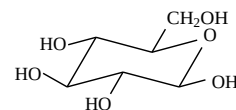


Darstellung in der Sesselkonformation

α -D-Glucopyranose



β -D-Glucopyranose

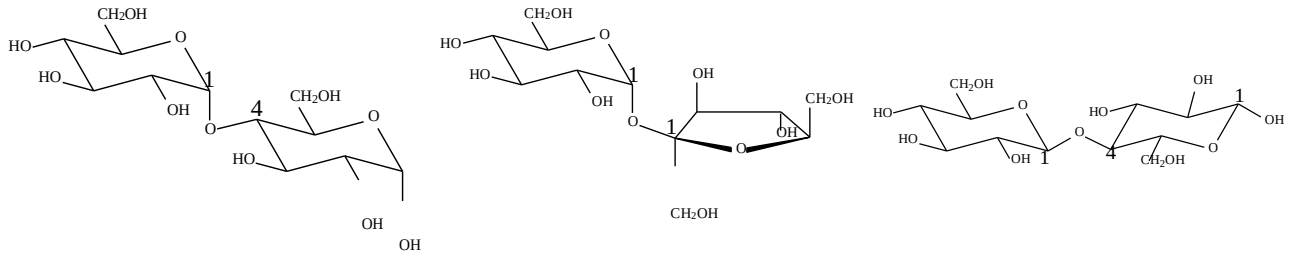


Die Bezifferung der C-Atome in Pyranose-Formeln erfolgt vom Ringsauerstoff ausgehend im Uhrzeigersinn.

Bei der Halbacetalbildung wird der Carbonylkohlenstoff C-1 zu einem stereogenen Zentrum, da die Addition von beiden Seiten der Carbonylgruppe möglich ist, kann die (R)- und (S)-Konfiguration an C-1 entstehen. Das Carbonyl-C-Atom wird auch anomeres C-Atom genannt.

Anomere Zucker sind demnach Diastereomere.

Oligosaccharide



Maltose

[4-O-(α -D-Glucopyranosyl)- α -D-glucopyranose]
C-1 α -O-C-4-Verknüpfung

Rohrzucker (Saccharose)
 β -D-Fructofuranosyl- α -D-glucopyranosid
C-1 β -O-C-1 α -Verknüpfung

Lactose
(4- β -D-Galactopyranosyl- β -D-glucopyranose)
C-1 β -O-C-4-Verknüpfung

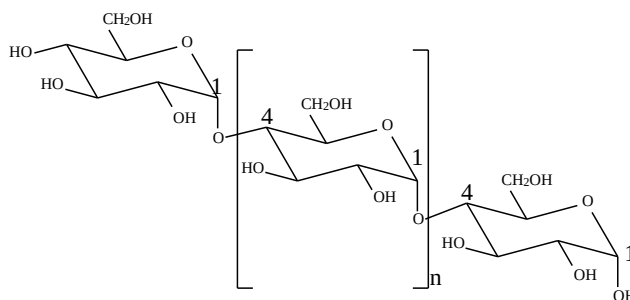
Polysaccharide

Die D-Glucose ist alleiniger Baustein der wichtigsten Polysaccharide Stärke, Glykogen und Cellulose. Hunderte bis Tausende von Glucoyranosen-Ringen sind kettenförmig durch Acetal-Bindungen, also Glycosid-Bindungen verknüpft.

Polysaccharide sind, verglichen mit den Proteinen und Nukleinsäuren, einfach gebaute Biopolymere. Sie können daher in lebenden Organismen keine vielfältigen und komplexen Aufgaben erfüllen. Sie dienen als unlösliche gerüstbildende Biopolymer-Fasern (Cellulose bei Pflanzen) oder Nahrungsdepot (Glykogen bei Tieren).

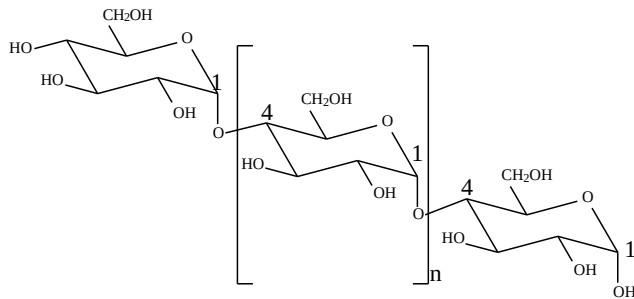
Stärke

Sie ist das Reservekohlenhydrat höherer Pflanzen und besteht aus zwei unterschiedlichen Polysacchariden, der wasserlöslichen Amylose und dem wasserunlöslichen Amylopektin.

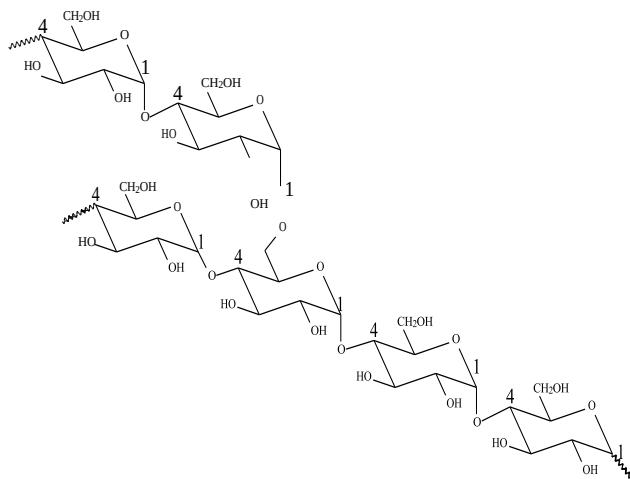


Amylose

1,4 α -glycosidisch verknüpft



Amylose

1,4 α -glycosidisch verknüpft

Amylopektin

Kette: 1,4 α -glycosidischverknüpft

Seitenkette:

1 α -6-glycosidisch verknüpft

Versuch 8.2: Herstellung von Fehling'scher Lösung

(eventuell stehen **Fehling I und II Lösung** zur Verfügung, dann kann man mit Versuch 8.3 fortfahren)

Erläuterung

Die reduzierende Wirkung von Aldosen beruht auf der Oxidierbarkeit der Aldehydfunktion zur Carbonsäure (Zuckersäure), wie Sie es nun bei der Fehling'schen Probe zum Nachweis von Aldehyden kennen lernen werden. Im Falle der Monosaccharide reagieren jedoch nicht nur die Aldosen in der offenkettigen Form, sondern auch cyclische Zucker (Halbacetale) aufgrund der Ringöffnung. Auch Ketosen können eine positive Reaktion auf die Fehling'sche Probe liefern, da sie über eine gemeinsame Endiolform mit den entsprechenden Aldosen im Gleichgewicht stehen.

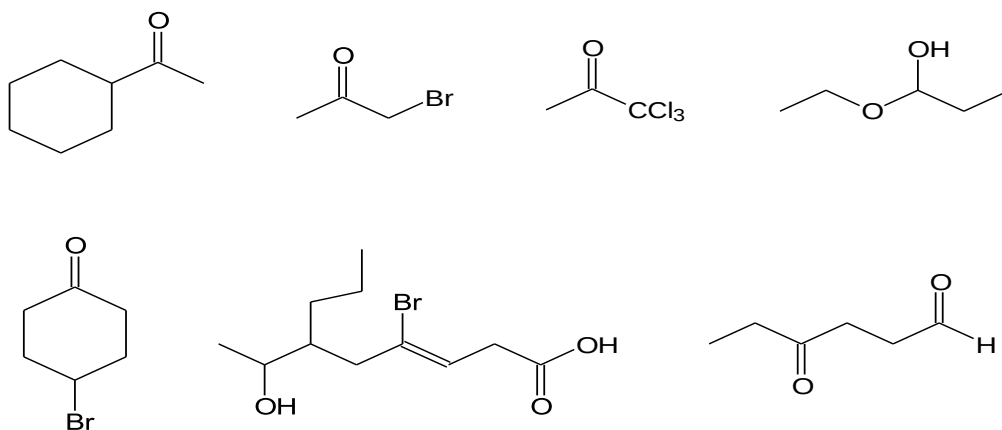
Versuchsdurchführung:

Geben sie zur Herstellung einer Fehling'schen Lösung in einen kleinen Erlmeyerkolben oder ein kleines Becherglas 15 mL **Kupfersulfat-Lösung** und 15 mL **Natronlauge**. Dabei entsteht ein flockiger, hellblauer Niederschlag (Kupferhydroxid). Geben sie nun 10-15 Spatelspitzen **Kalium-Natriumtartrat** hinzu. Dadurch löst sich der Niederschlag auf und es bildet sich der lösliche Chelatkomplex zwischen Cu^{2+} -Kationen und den Anionen der Weinsäure. Die Lösung muss klar und blau gefärbt sein.

Fragen zum 8. Praktikumstag

1. Welche funktionelle Gruppe ist kennzeichnend für Carbonylverbindungen?
2. Geben Sie die Hybridisierung und Polarisierung der an der Carbonylgruppe beteiligten Atome und die Bindungswinkel an.
3. In welchen funktionellen Gruppen liegt die gleiche Hybridisierung vor?
4. Wie unterscheiden sich Aldehyde und Ketone in ihrer Struktur?
5. Zeichnen Sie die Strukturformeln folgender Verbindungen und berechnen Sie die Molmassen:
 - a) Formaldehyd (Methanal)
 - b) 2-Butanon
 - c) Cyclohexanon
 - d) 2-Methylpropanal
6. Welche funktionellen Gruppen enthält Glucose in ihrer offenkettigen Form? Zeichnen Sie die Strukturformel und geben Sie den IUPAC-Namen an.
7. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Darstellung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Benzaldehyds und des Acetaldehyds.
8. Wie lautet die Reaktionsgleichung für die Darstellung von *E*-2-Butenal aus Acetaldehyd?
9. Was muß eine Verbindung enthalten damit eine Aldol-Reaktion ablaufen kann?
10. Acetaldehyd kann nicht nur in der Keto-Form, sondern auch in der Enol-Form vorliegen. Unter welchen Reaktionsbedingungen ist eine Umwandlung in die Enol-Form möglich? Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion.
11. Schreiben Sie nun den Reaktionsmechanismus für die Darstellung von *E*-2-Butenal auf.
12. Erläutern Sie, welches der beiden Acetaldehyd-Moleküle als Elektrophil und welches als Nucleophil reagiert.
13. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Darstellung von 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on (Dibenzalacetone).
14. Welcher Reaktionspartner wirkt als Elektrophil und welcher als Nucleophil?
15. Bei der Halbacetalbildung reagieren ein Aldehyd **oder** ein Keton (**der Begriff Ketal wird heute nicht mehr verwendet!**) mit einem Alkohol. Formulieren Sie den Mechanismus.
16. Wie könnte eine analoge Reaktion bei Glucose aussehen?
17. Was ist Fehling'sche Lösung? Wie reagiert Sie mit einem Aldehyd? Wie mit einem Keton?
18. Was ist Tollens Reagenz? Wie reagiert es mit einem Aldehyd? Wie mit einem Keton?
19. Um was für einen Reaktionstyp handelt es sich bei beiden Reaktionen und woran erkennt man ihn?

20. Der eben genannte Reaktionstyp dient auch zur Darstellung von Carbonylverbindungen. Welche Ausgangsverbindung ist dafür notwendig?
21. Wie sieht die funktionelle Gruppe von Carbonsäuren aus? Geben Sie auch hier die Hybridisierung und Polarisierung der beteiligten Atome, sowie die Bindungswinkel an.
22. Zeichnen Sie die Strukturformeln von:
- Ethansäure (Essigsäure)
 - Propansäure (Propionsäure)
 - 1,5-Pentandisäure (Glutarsäure)
 - E*-2-Butendisäure (Fumarsäure)
 - 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure)
 - 3-Carboxy-3-hydroxy-1,5-pentandisäure (Citronensäure)
23. Bei vielen Carbonsäuren sind die Trivialnamen bekannter als die IUPAC-Namen. Wie lässt sich die Herkunft der Trivialnamen erklären?
24. Welche funktionellen Gruppen enthalten die folgenden Moleküle:

**Protokollfragen:**

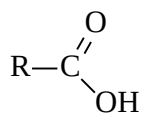
- Wird das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe des Acetaldehyds elektrophil oder nucleophil angegriffen?
- In einigen Fällen führt man Destillationen nicht bei Normaldruck, sondern im Vakuum durch. Wie muss eine Destillationsapparatur hierfür verändert werden? Welche Vorteile bietet die Vakuumdestillation?

9. Kurstag: Funktionelle Gruppen und Ester

Funktionelle Gruppen und ihre Reaktionen (Teil III)

Carbonsäuren

Durch Oxidation primärer Alkohole kommt man zu den entsprechenden Monocarbonsäuren. Bezeichnend für diese Stoffklasse ist die *Carboxylgruppe* (Carboxy-Gruppe). Da einige Längerkettige Carbonsäuren als Bestandteil der Fette auftreten, bezeichnet man diese als Fettsäuren.



Im Organismus kommen zahlreiche Carbonsäuren vor. Als schwache Säuren liegen sie beim physiologischen pH von etwa 7 deprotoniert, also als Anion vor. Das wird auch in der Benennung deutlich, man spricht also nicht von Essigsäure (Ethansäure), sondern von Acetat.

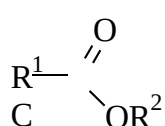
Sie spielen eine zentrale Rolle im Stoffwechsel. Dies wird schon bei der Benennung der wichtigen Stoffwechselzyklen deutlich, wie z.B. dem Citronensäure- oder Citratzyklus.

Carbonsäure-Derivate

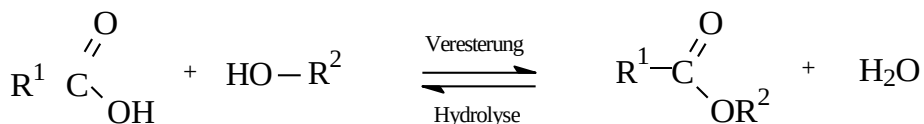
Man kennt in der Chemie eine große Anzahl von Carbonsäure-Derivaten. Von diesen sind besonders wichtig:

- (Carbonsäure-)Ester
- (Carbonsäure-)Amide

Ester

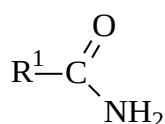


Carbonsäuren reagieren mit Alkoholen in Gegenwart katalytischer Mengen einer Mineral- (HCl) oder Lewis-Säure (BF₃) zu *Carbonsäureestern* und Wasser. Die Reaktion ist ein dynamisches Gleichgewicht zwischen *Veresterung* (Hinreaktion) und *Hydrolyse* (Rückreaktion).

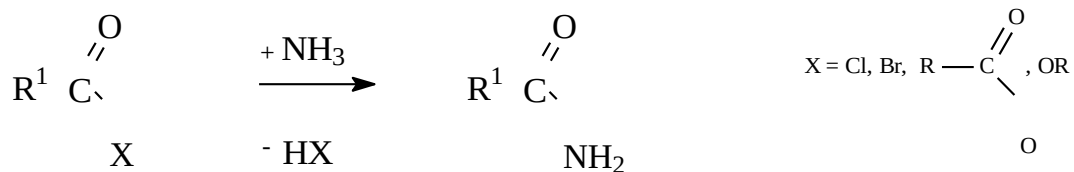


Viele natürliche Fruchtaromen enthalten Carbonsäureester. Der Hauptbestandteil dieser Aromen wird häufig in Lebensmittel oder Süßigkeiten eingesetzt, z.B. Methansäureethylester im Rum- oder Ethansäure-3-methylbutylester im Bananenaroma. Die Triester des Glycerins (Propan-1,2,3-triol) sind wichtige Grundbausteine tierischer Fette.

Amide



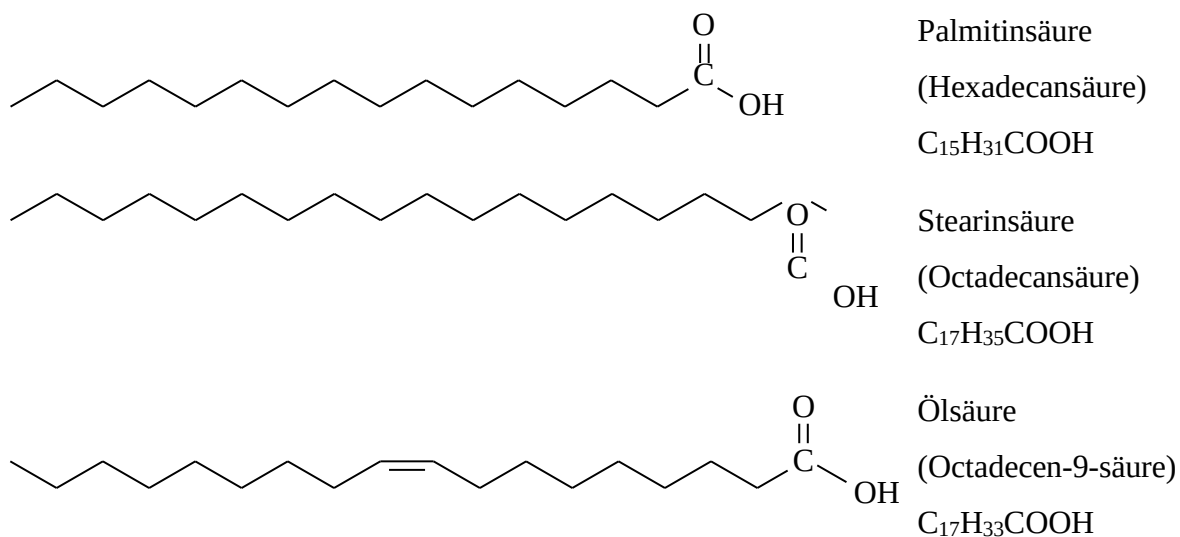
Carbonsäureamide erhält man durch Umsetzung der entsprechenden Säurehalogenide, -anhydride und -ester mit Ammoniak.



Die biochemisch wichtigsten Amide sind die aus Aminosäuren aufgebauten Peptide und Proteine.

Fette

Die *tierischen* Fette enthalten hauptsächlich gemischte Glycerinester von drei Säuren, der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. Je höher der Anteil der Ölsäure, umso leichter wird das Fett in der Wärme flüssig.



Pflanzliche Öle enthalten gegenüber den *tierischen* Fetten außer den Glycerinestern der oben genannten Säuren auch noch Glycerinester von mehrfach ungesättigten Säuren.

Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien**Versuch 1 Darstellung einer Seife durch alkalische Esterspaltung von Fetten**

Erlenmeyerkolben	Olivenöl
Glasstab	Natriumhydroxid
	Ethanol
	Natriumchlorid
	Kaliumcarbonat

Versuch 2 Test der emulgierenden Wirkung von Seife

Reagenzgläser	Olivenöl
Spatel	

Versuch 3 Darstellung von Acetylsalicylsäure (Aspirin)

Erlenmeyerkolben	Salicylsäure
	Essigsäureanhydrid
	Schwefelsäure (konz.)

Versuch 4 Veresterung von Salicylsäure: Herstellung von Wintergrünöl

Reagenzgläser	Salicylsäure
Uhrglas	Methanol

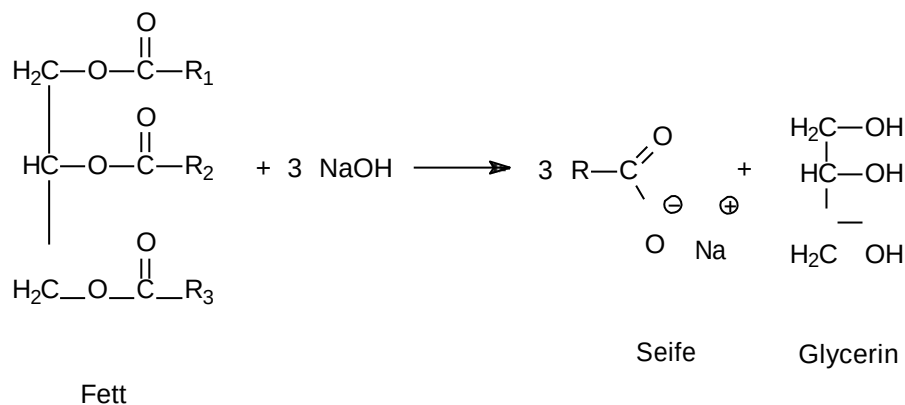
Versuch 5 Qualitative Nachweisreaktion auf Phenole

Reagenzgläser	Salicylsäure
	Ethanol
	Eisen(III)-chlorid-Lösung (1 %)
	Acetylsalicylsäure
	Aspirintabletten

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze

Substanz	Gefstoffkennz.	H-Sätze	P-Sätze
Olivenöl	-	-	-
Ethanol	   Gefahr	225-302-371	210-260
Natriumhydroxid	 Gefahr	290-314	280-305+351+338-310
2 M Natronlauge	 Gefahr	314	280-305+351+338-310
Natriumchlorid	-	-	-
Kaliumcarbonat	 Achtung	302-315-319-335	261-305+351+338
Salicylsäure	  Gefahr	302-318	280-305+351+338
Essigsäureanhydrid	   Gefahr	226-332-302-314	280-301+330+331-305+351+338-309+310
Acetylsalicylsäure	 Achtung	302-315-319-335	261-305+351+338
konz. Schwefelsäure	 Gefahr	314-290	280-301+330+331-309-310-305+351+338
Methanol	   Gefahr	225-331-311-301-370	210-233-280-302+352
Salicylsäuremethylester	 Achtung	302-315-319-335	261-305+351+338
Eisen(III)-chlorid-Lsg.	  Gefahr	302-315-318-290	280-302+352-305+351+338-313

Versuch 9.1: Darstellung einer Seife durch alkalische Esterspaltung von Fetten



Versuchsdurchführung:

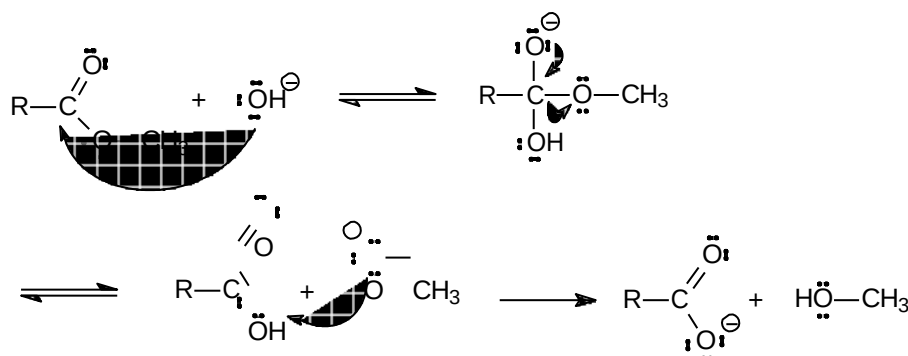
- In einem 50 mL Weithals-Erlenmeyerkolben werden 2 mL Olivenöl in einem Wasserbad bei etwa 50 - 60 °C erhitzt.
- Dazu gibt man 5 mL Ethanol und fügt dann eine Lösung aus 2 g Natriumhydroxid in 1 mL Wasser nach und nach unter Rühren mit einem Glasstab hinzu.
- Man erhitzt noch etwa 15 Minuten, gibt dann eine Lösung aus 1 g Natriumchlorid und 1,5 g Kaliumcarbonat in 5 mL Wasser hinzu (Aussalzeffekt) und rührt bei etwa 30-40°C weiter, bis sich eine feste Seife bildet. Eventuell muss noch etwas Natriumchlorid nachgegeben werden.

Entsorgung:

Reaktionslösung	Entsorgungsbehälter	D
Seife	Entsorgungsbehälter	D

Erläuterungen

Mechanismus der Hydrolyse von Estern mit Basen (Verseifung):



Seifen sind die Natrium- bzw. Kaliumsalze höherer Fettsäuren. Zur Herstellung von Kernseife werden verschiedene Fette (z.B. Kokosfett oder Talg) mit Natronlauge verseift, wobei die Seife und Glycerin entstehen.

Versuch 9.2: Test der emulgierenden Wirkung von Seife

Versuchsdurchführung:

Geben sie in ein Reagenzglas 1 mL **Olivenöl** und 2 mL Wasser. Geben sie nun eine Spatelspitze der von ihnen hergestellten Seife hinzu. Verschließen sie das Reagenzglas mit einem Stopfen und schütteln sie es gut. Beobachtung?

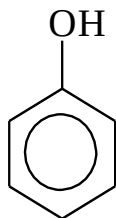
Entsorgung:

Reaktionslösung	Entsorgungsbehälter	D
-----------------	---------------------	---

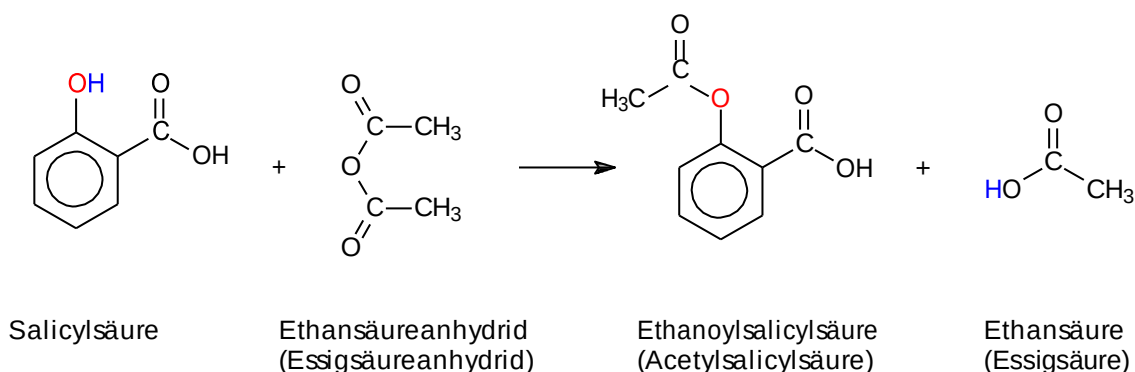
Versuch 9.3: Darstellung von Acetylsalicylsäure (Aspirin)

Erläuterung

Phenole



Phenole sind keine Alkohole. Während in Alkohole die Hydroxy-Gruppe an Alkyl-C-Atome gebunden sind (sp^3 Hybridisierung), enthalten Phenole eine oder mehrere OH-Gruppen direkt am aromatischen Ring (sp^2 -Hybridisierung). Die unterschiedliche Verknüpfungsart alkoholischer und phenolischer Hydroxy-Gruppen ist die Ursache der verschiedenartigen Reaktivität von Alkoholen und Phenolen.



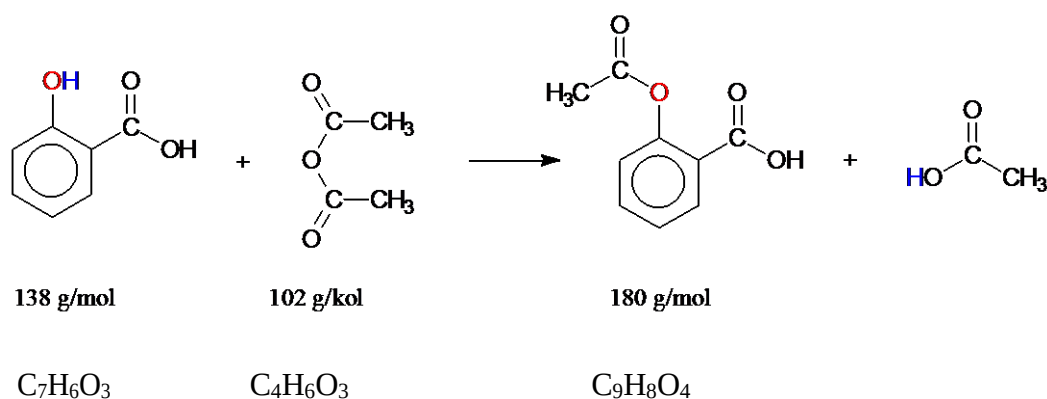
Versuchsdurchführung:

Essigsäureanhydrid ist ätzend. H/P-Sätze beachten!

- In einem trockenen Erlenmeyerkolben werden 2 g **Salicylsäure** und 4 mL **Essigsäureanhydrid** - **unter dem Abzug** - vermischt.
- Man gibt 6 Tropfen **konzentrierte Schwefelsäure** zu und erwärmt etwa 10 Minuten im Wasserbad (50 - 60 °C). Ab und zu schütteln.
- Nach dem Abkühlen werden 30 mL Wasser dazugeben. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen.
- Das erhaltene Produkt wird gewogen und die Ausbeute bestimmt. **Das Produkt wird noch für den Versuch 9.5 benötigt.**

Beispiel einer Möglichkeit der Ausbeuteberechnung:

Bei der Veresterung von 69 g der Salicylsäure mit Ethansäureanhydrid erhält man Acetylsalicylsäure in einer Ausbeute von 70 %. Wie viel Gramm der Verbindung werden erhalten. (mit C = 12 g/mol, H = 1g/mol, O = 16 g/mol)



1. Berechnung der Stoffmenge des Edukts:

$$m_E = n_E \cdot M_E$$

$$n_E = m_E / M_E = 0.5 \text{ mol}$$

m_E = Masse des Edukts [g]

n_E = Stoffmenge des Edukts [mol]

M_E = Molekulargewicht des Edukts [g/mol]

2. Berechnung der Stoffmenge des Produkts

$$A = n_P / n_E \cdot 100$$

$$n_P = A \cdot n_E / 100 \% = 0.35 \text{ mol}$$

% A = Ausbeute

n_P = Stoffmenge des Produkts

n_E = Stoffmenge des Edukts

3. Berechnung der Masse des Produkts

$$m_P = n_P \cdot M_P = 63 \text{ g}$$

m_P = Masse des Produkts

n_P = Stoffmenge des Produkts

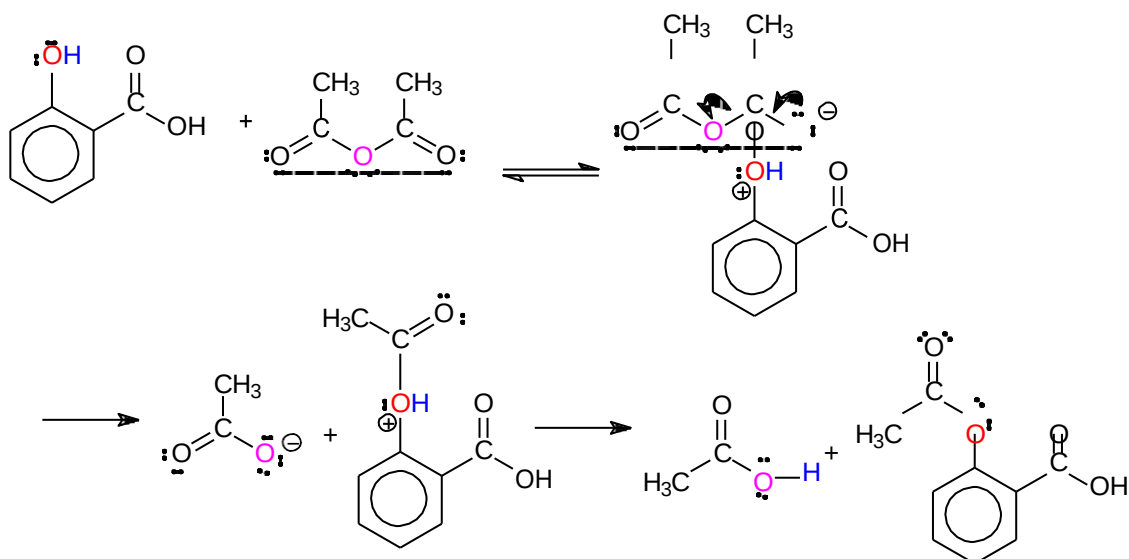
M_P = Molekulargewicht des Produkts

Entsorgung:

Reaktionslösung	Entsorgungsbehälter	D
Waschwasser	Entsorgungsbehälter	D
Salicylsäure	Entsorgungsbehälter	A (blaue Lösungsmitteltonne)

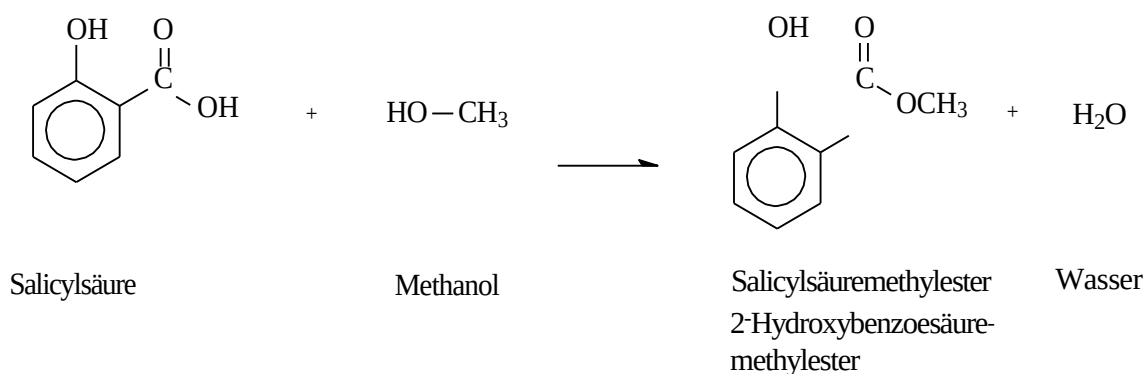
Erläuterungen:

Salicylsäure kann als Phenol mit Carbonsäurederivaten zu Estern reagieren (irreversible Esterdarstellung). Wir führen die Reaktion mit Essigsäureanhydrid durch:



Versuch 9.4:

Veresterung von Salicylsäure: Herstellung von „Wintergrünöl“



Versuchsdurchführung:

- a) Lösen Sie in einem Reagenzglas 1 Spatelspitze **Salicylsäure** in ca. 2-3- mL **Methanol**.
- b) Pipettieren Sie zu dieser Lösung vorsichtig (!) 0.5–1 mL **konz. Schwefelsäure** und erwärmen Sie die Probe für max. 1 min. leicht über einem Feuerzeug. (Schütteln nicht vergessen! Das Reagenzglas, nicht das Feuerzeug!!! **Vorsicht** vor Siedeverzug!)
- b) Geben Sie die Tropfen auf ein Uhrglas und prüfen Sie den typischen Geruch des entstandenen Salicylsäuremethylesters („Wintergrünöl“).

Entsorgung:

Reaktionslösung	Entsorgungsbehälter	A
-----------------	---------------------	---



Carbonsäuren sind relativ reaktionsträge Carboxylverbindungen. Ihre direkte Umsetzung mit Alkohol zu Carbonsäureestern gelingt daher meist nur in Gegenwart starker Säuren.

Der Salicylsäuremethylester wird auch als „künstliches Wintergrünöl“ bezeichnet. Natürliches Wintergrünöl ist eine ölige, süß schmeckende Flüssigkeit, die aus den Blättern des „amerikanischen Immergrüns“ gewonnen wird. Aber auch in den Blüten der Passionsblume, auch als Maracuja bekannt, ist dieser Ester enthalten.

Versuch 9.5: Qualitative Nachweisreaktion auf Phenole**Versuchsdurchführung:**

- Man löst eine Spatelspitze - etwa 10 mg - Salicylsäure in 0,5 mL Ethanol.
- Dazu tropft man langsam eine 1%ige wässrige **Eisen(III)-chlorid-Lösung** und beobachtet die Färbung.
- Das gleiche führt man mit der in 9.3 hergestellten Acetylsalicylsäure durch. Beobachtung?
- Ebenso führt man den Versuch mit käuflicher Acetylsalicylsäure durch (ASS-Tablette).
Beobachtung?

Entsorgung:

gesamte Reaktionslösung	Entsorgungsbehälter	A (blaue Lösungsmitteltonne)
-------------------------	---------------------	------------------------------

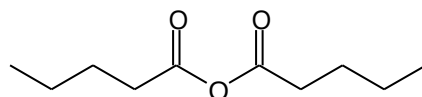
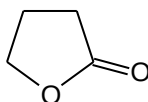
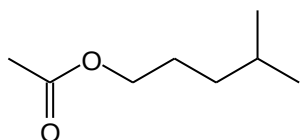
Erläuterungen

Phenole und Enole geben mit einer wässrigen Eisen(III)-chlorid -Lösung eine charakteristische rot-blaue Färbung.

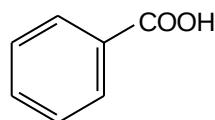
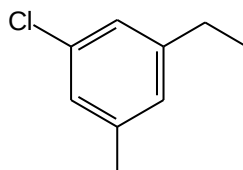
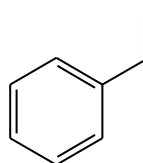
Fragen zum 9. Praktikumstag

- Welche funktionelle Gruppe kennzeichnet Ester, Carbonsäurehalogenide (Alkanoyl-halogenide), Carbonsäureanhydride und Carbonsäureamide?
- Welche Strukturformeln kennen Sie für Benzol?
- Wie unterscheidet sich das π -System im Benzol von dem in Alkenen?
- Zeichnen Sie die Strukturformeln von Benzoesäureanhydrid und Essigsäurephenylester

5. Geben Sie ein Beispiel für eine säurekatalysierte Veresterung und formulieren Sie anhand des gewählten Beispiels den Mechanismus. Überlegen Sie, ob die Reaktion reversibel ist.
6. Was sind Fette, wie sind sie aufgebaut und wo begegnen sie einem im täglichen Leben? Geben Sie die Reaktionsgleichung für die im Praktikum durchgeführte Darstellung von Seife an.
7. Formulieren Sie auch den Mechanismus. Ist diese Reaktion reversibel?
8. Anhydride können aus zwei Carbonsäuren unter Abspaltung von Wasser entstehen. Praktisch ist die Reaktion von keiner großen Bedeutung, sie gibt aber der entstehenden Stoffklasse ihren Namen. Wie könnte der Reaktionsmechanismus aussehen?
9. Wie lautet die Reaktionsgleichung für die Darstellung von Acetylsalicylsäure?
10. Formulieren Sie für die Darstellung von Acetylsalicylsäure den Reaktionsmechanismus. Ist diese Reaktion reversibel?
11. Welche Vorteile hat die Verwendung von Essigsäureanhydrid gegenüber Essigsäure?
12. Acetylsalicylsäure ist der Hauptbestandteil von Aspirin. Was wissen Sie über die Wirkungsweise von Aspirin?
13. Warum reagiert Acetylsalicylsäure nicht mit Eisenchlorid?
14. Wie lässt sich die unterschiedliche Säurestärke von Benzoesäure, 2-Naphthol und Benzylalkohol erklären?
15. Wie unterscheiden sich Phenole und Alkohole in ihrer Struktur? Wie sind die Kohlenstoffatome, an die OH-Gruppe gebunden ist, hybridisiert?
16. Ist die Reaktion in Versuch 9.1 reversibel? Erläutern sie warum?
17. Welches Gas bildet sich bei der Extraktion von Benzoesäure mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung? Geben Sie die Reaktionsgleichung an.
18. Wie erklären Sie die emulgierende Wirkung von Seife?
19. Welche funktionellen Gruppen enthalten die folgenden Moleküle:



(Bestandteil des Bananenaromas)



Protokollfragen:

1. Wann spricht man von einer „aromatischen Verbindung“?
2. Bestimmen Sie die Molmassen von Salicylsäure, Essigsäureanhydrid, Acetylsalicylsäure, 2-Naphtol und Benzylalkohol.
3. Berechnen Sie die Ausbeute an Acetylsalicylsäure.

10. Kurstag: Amine und Aminosäuren

Übersicht über die Versuche sowie die benötigten Geräte und Chemikalien

Versuch 1 **Qualitativer Nachweis von Aminen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin**

Reagenzgläser	2,4-Dinitrophenylhydrazin
Becherglas (für Wasserbad)	Phosphorsäure (85 %)
	Ethanol
	Benzaldehyd

Versuch 2 **Experimentelle Bestimmung des IEP von Tyrosin**

Reagenzgläser	Tyrosin
	Salzsäure (1 M)
	Universalindikator
	Natronlauge

Versuch 3 **Nachweis von Proteinen in Milch mit einer Biuret-Reaktion**

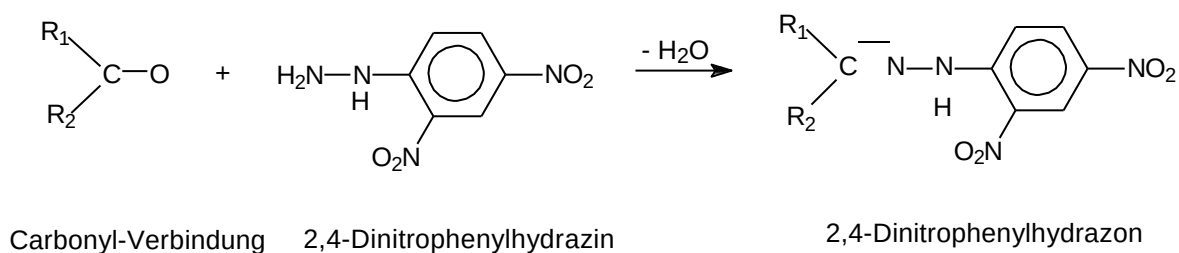
Reagenzgläser	Milch
Becherglas (für Wasserbad)	Aminosäure-Lösung (2 M)
	Natronlauge (5 %)
	Kupfersulfat-Lösung

Versuch 4 **Abtrennung von Casein aus Milch**

Reagenzgläser	Milch
	Essigsäure (verdünnt)

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze

Substanz	Gefstoffken nz.	H-Sätze	P-Sätze
2,4-Dinitrophenylhydrazin	 	228-302-319	210-305+351+338
Phosphorsäure, konz	 Gefahr	314	280-301+330+331-305+351+338-309+310
Ethanol	   Gefahr	225-302-371	210-260
Benzaldehyd	 Achtung	302	262
2 M Natronlauge	 Gefahr	314	280-305+351+338-310
Kupfersulfat	  Achtung	302-315-319-410	273-305+351+338-501
Aminosäure-Lösung	-	-	-

Versuch 10.1:**Qualitativer Carbonylnachweis mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin****Versuchsdurchführung:**

Keine mit Aceton gespülten Pipetten verwenden! (Warum??)

- Eine Spatelspitze **2,4-Dinitrophenylhydrazin** wird in 2 mL **85 %iger Phosphorsäure** unter Erwärmen im Wasserbad gelöst und anschließend mit 2 mL **Ethanol** verdünnt.
- 5 Tropfen einer Carbonylverbindung **Benzaldehyd** werden in 1 mL Ethanol gelöst.

c) Zu dieser Lösung tropft man solange die 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung zu, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildet.

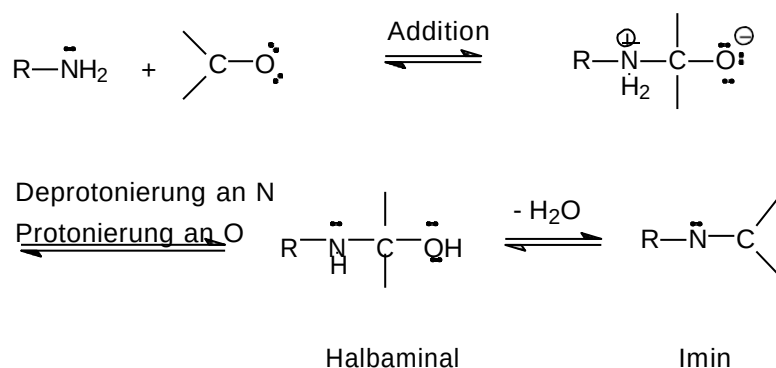
Würde man nun das Hydrazon trocknen könnte man anhand dessen charakteristischen Schmelzpunktes rückschließen, welche Carbonylverbindung man eingesetzt hatte.

Entsorgung:

Reaktionslösung	Entsorgungsbehälter	A (blaue Lösungsmitteltonne)
Niederschlag	Entsorgungsbehälter	A (blaue Lösungsmitteltonne)

Erläuterungen

Carbonylverbindungen gehen Kondensationsreaktionen mit Aminen ($\text{H}_2\text{N-R}$), Hydrazinen ($\text{H}_2\text{N-NHR}$) und Hydroxylamin ($\text{H}_2\text{N-OH}$) ein:

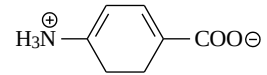
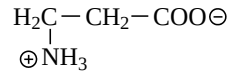
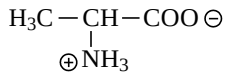


Zur Identifizierung von Carbonylverbindungen wird im Allgemeinen die Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu den entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazonen herangezogen. Als Nachweiskriterium gilt der Schmelzpunkt dieser Verbindung. Außerdem haben die Hydrazone meist charakteristische Farben.

Aminosäuren

Die Proteine oder Eiweiße gehören zu den wichtigsten Aufbaustoffen jeder Zelle. Neben den Kohlenhydraten und Fetten sind sie Hauptbestandteil der menschlichen und tierischen Nahrung. Die Eiweißstoffe dienen aber nicht nur als Energiequelle im Organismus, sondern fungieren auch als Hormone und Enzyme, z.B. katalysieren sie den Ablauf biochemischer Reaktionen, bilden den Cytoskelett usw.

Aminosäuren stellen die Grundbausteine der Peptide und Proteine dar. Charakteristisch für Aminosäuren sind zwei funktionelle Gruppen, die Carboxyl- und die Aminogruppe. Aminosäuren sind aliphatische und aromatische Carbonsäuren, welche mindestens eine Aminogruppe tragen.



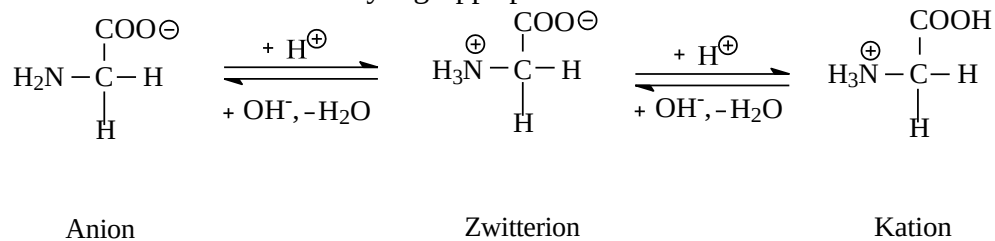
2-Aminopropansäure
(α -Alanin, eine α -Aminosäure)

3-Aminopropansäure
(β -Alanin, eine β -Aminosäure)

4-Aminobenzoesäure
(p-Aminobenzoesäure)

Diese Beispiele zeigen, dass Aminosäuren auf Grund der beiden funktionellen Gruppen als so genannte Ampholyte (Zwitterionen) vorliegen, deren Eigenschaften durch das gleichzeitige Vorhandensein je einer kationischen ($-\text{NH}_3^+$) und anionischen Funktion ($-\text{COO}^-$) geprägt sind. (Das Proton der Carboxylgruppe wird von der Aminogruppe gebunden.)

In wässriger Lösung kann durch Zugabe von OH^- -Ionen die Aminogruppe deprotoniert bzw. durch Zugabe von H^+ -Ionen die Carboxylatgruppe protoniert werden.



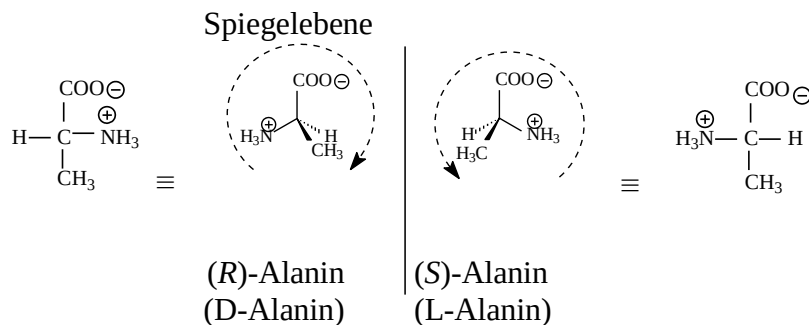
Im neutralen Bereich liegen somit die meisten Aminosäuren als Zwitterionen vor. Die Dissoziationsgleichungen zeigen eindeutig, dass Aminosäuren bei keinem pH-Wert die ungeladene Form $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ annehmen.

Den pH-Wert bei der die Konzentration der Kation- bzw. Anionform gleich ist, ermittelt man aus dem arithmetischen Mittel der pK_s -Werte der Ammonium- und Carboxylgruppe.

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{\text{s}1} + \text{pK}_{\text{s}2}}{2} = \text{IEP}$$

Da bei diesem pH-Wert die elektrischen Ladungen aufgehoben sind, spricht man vom isoelektrischen Punkt (IEP).

Außer Glycin besitzen sämtliche α -Aminosäure mindestens ein asymmetrisches C-Atom, also ein stereogenes Zentrum (ein C-Atom mit vier unterschiedlichen Substituenten). Sie sind daher „optisch aktiv“ und bilden Spiegelbildisomere (Enantiomere):



Wie alle Enantiomere haben (R)- und (S)-Aminosäuren identische physikalische und chemische Eigenschaften, unterscheidbar sind sie aber aufgrund von zwei Charakteristika:

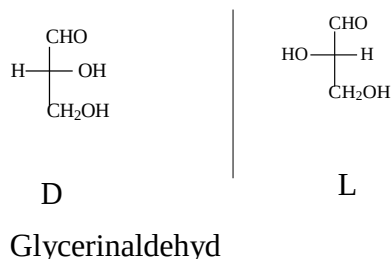
Sie drehen linear polarisiertes Licht um den gleichen Betrag, aber in verschiedene

bezeichnet wird, das andere Enantiomer dreht die Ebene um den gleichen Wert nach links und erhält das Vorzeichen (-).

Sie reagieren verschieden schnell mit einzelnen Enantiomeren von Molekülen.

D/L-Nomenklatur

Diese Nomenklatur ist im Bereich der Kohlenhydratchemie und der Aminosäuren weit verbreitet und bezieht sich auf die Anordnung im Glycerinaldehyd.



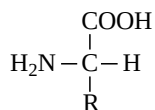
Wenn in der Fischerprojektion des Glycerinaldehyd die OH-Gruppe auf der rechten Seite der Kette steht, handelt es sich um das D-Enantiomer (dexter lat. rechts) und umgekehrt.

R/S-Nomenklatur

Sie folgt dem Cahn-Ingold-Prelog System (CIP), welches die Prioritäten der Substituenten festlegt. Dabei ordnet man den Substituenten am asymmetrischen C-Atom mit Hilfe dreier Regeln Prioritäten zu.

1. Die Priorität der mit dem asymmetrischen C-Atom verknüpften Atome sinkt mit abnehmender Ordnungszahl.
2. Sind zwei oder mehr mit dem asymmetrischen C direkt verknüpften Atome identisch, so sinkt die Priorität mit abnehmender An- und Ordnungszahl der benachbarten Atome.
3. Doppelt und dreifach gebundene Zweitatome zählen doppelt bzw. dreifach.

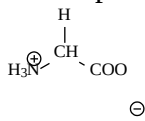
Alle Proteinamino­säuren gehören der L-Reihe an



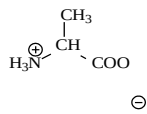
Daraus folgt die (S)-Konfiguration im CIP, wenn nicht der Rest R einen Substituenten enthält, durch den er einen höheren Rang als die Carbonyl-Gruppe gewinnt, wie im Fall L-Cystein und L-Cystin.

Durch den Rest R lassen sich die zwanzig Proteinamino­säuren zu folgen Gruppen zusammenfassen.

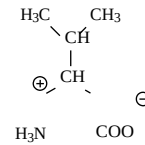
- aliphatische Aminosäuren:



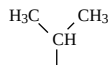
Glycin (Gly, G)



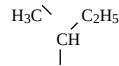
Alanin (Ala, A)



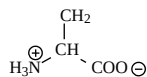
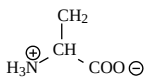
Valin (Val; V)



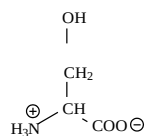
Leucin (Leu, L)



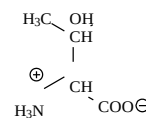
Isoleucin (Ile, I)



Hydroxyamino­säuren:

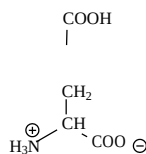


Serin (Ser, S)

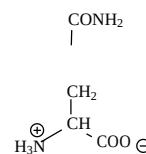


Threonin (Thr, T)

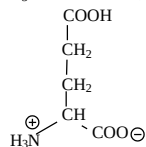
- Aminodicarbonsäuren und deren ω-Aminosäuren:



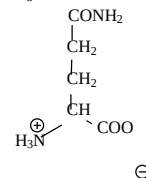
Asparaginsäure (Asp, D)



Asparagin (Asn, N)

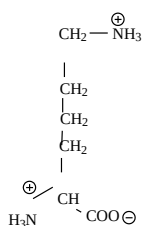


Glutaminsäure (Glu, E)



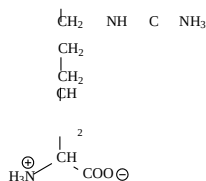
Glutamin (Gln, Q)

- basische Aminosäuren:

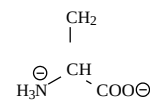


Lysin (Lys, K)

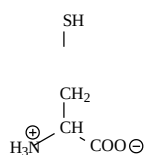
Arginin (Arg, R)



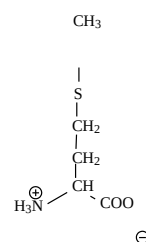
Histidin (His, H)



- schwefelhaltige Aminosäuren:

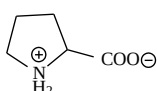


Cystein (Cys, C)

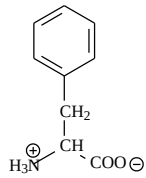


Methionin (Met, M)

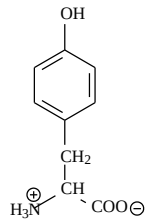
- cyclische Aminosäuren:



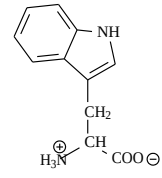
Prolin (Pro, P)



Phenylalanin
(Phe, F)



Tyrosin
(Tyr, Y)



Tryptophan
(Try, W)

Man unterscheidet zwischen den essentiellen Aminosäuren wie Lys, Leu, Val, Phe, Ile, Thr, Met, His, Tyr, die für die menschlichen Ernährung notwendig sind und den nicht essentiellen, wie Gly, Ala, Pro usw. die der Körper selbst aufbauen kann.

Versuch 10.2: Experimentelle Bestimmung des IEP von Tyrosin

Versuchsdurchführung

- a) Lösen Sie eine Spatelspitze **Tyrosin** in etwa 2 mL **verdünnter Salzsäure** auf. Geben Sie einige Tropfen **Universalindikator** hinzu. Bestimmen sie den pH-Wert.
- b) Geben Sie nun Tropfenweise verdünnte **Natronlauge** hinzu. Beobachten und notieren Sie die Farbe des Indikators (= pH-Wert) und die Löslichkeit der Aminosäure. Geben sie so lange Natronlauge hinzu, bis die Lösung sehr stark alkalisch ist.

Überführen Sie eine Tabelle in der folgenden Form in ihr Laborjournal.

Beobachtungen:

Farbe					
pH					
Löslichkeit					

Warum kann man durch dieses Experiment näherungsweise den isoelektrischen Punkt einer Aminosäure bestimmen?

Erläuterungen

Peptide und Proteine

Peptide und Proteine gehören zu den Grundbausteinen des Lebens. Betrachtet man die Nukleinsäuren als den Konstruktionsplan, so sind die Proteine das Material, das zur Realisierung der Bauanleitung dient. Sie erfüllen Funktionen als Strukturelemente, als Enzyme für Stoffwechselvorgänge, als Rezeptoren und Hormone sowie inter- und intrazelluläre Signalstoffe. Viele Wirkstoffe wie Immunglobuline, Antibiotika, tierische und pflanzliche Toxine, *etc.*, sind Peptide bzw. Proteine. Sie sind die Hauptbestandteile der Biomasse in den Zellen und machen zusammen mit den Nukleinsäuren mehr als 2/3 der Trockenmasse der Zelle aus.

- Tertiärstruktur: Beschreibt die dreidimensionale Struktur des gesamten Proteins. Faltung zu einem globulären Protein
- Quartärstruktur: Globuläre Proteine schließen sich häufig zu noch höheren Aggregaten zusammen. Die Quartärstruktur beschreibt die wechselseitige räumliche Anordnung verschiedener Polypeptidketten. (z.B. Hämoglobin)

Versuch 10.3: Nachweis von Proteinen in Milch mit der Biuret-Reaktion

Versuchsdurchführung:

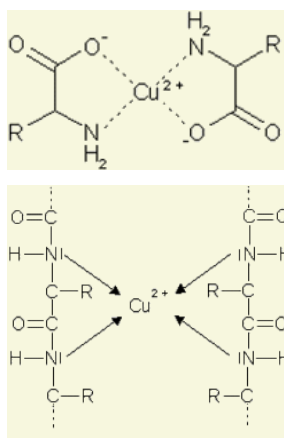
- Geben Sie jeweils zu 2 mL **Milch** und 2 mL einer 2 M **Aminosäure-Lösung** etwa 1 mL 5 % **Natronlauge**.
- Tropfen Sie jeweils einige Tropfen **Kupfersulfat-Lösung** hinzu.
- Erwärmen Sie die Reagenzgläser vorsichtig im Wasserbad bis zum Auftreten einer violett-blauen bzw. dunkelblauen Färbung. (evtl. mit Feuerzeug erwärmen)

Entsorgung

Reaktionslösungen	Entsorgungsbehälter	H
-------------------	---------------------	---



Peptide und Proteine (langkettige Polypeptide) reagieren mit Cu^{2+} im alkalischen Medium unter Bildung eines blauvioletten Komplexes. Aminosäuren bilden mit Cu^{2+} -Ionen einen dunkelblauen Komplex.



Versuch 10.4: Abtrennung von Casein aus Milch

-mit Essigsäure, erneute Biuret Probe an Casein / Molke

Versuchsdurchführung:

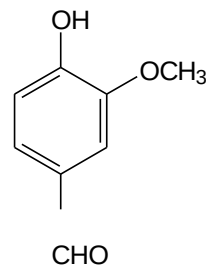
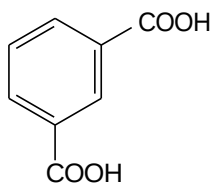
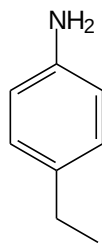
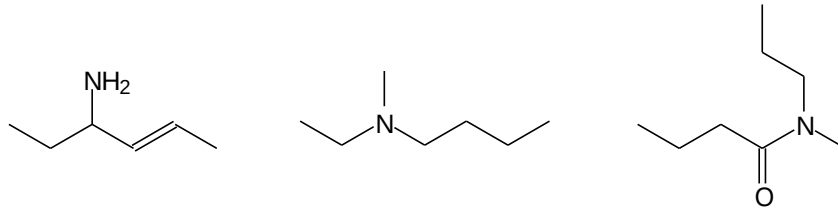
- a) Messen und notieren sie den pH-Wert der **Milch**. Geben sie zu 15 mL Milch unter Rühren **verdünnte Essigsäure** (ca. 1mL), bis eine deutliche Ausflockung zu sehen ist. Messen sie den pH-Wert erneut. Filtrieren sie in einem Faltenfilter ab. Im Filtrat ist die Molke, im Filter bleibt Casein zurück.
- b) Führen sie nun erneut gemäß 10.3 mit je 2 mL Molke und eine Spatelspitze Casein die Biuret-Probe durch. Was beobachten sie diesmal?

Entsorgung

Reaktionslösungen	Entsorgungsbehälter	H
-------------------	---------------------	---

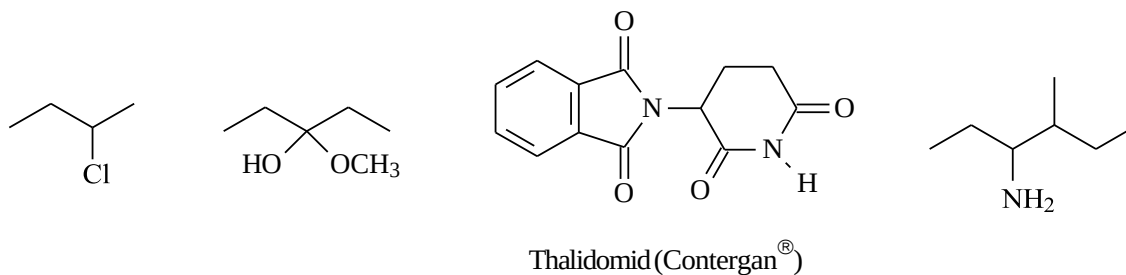
Fragen zum 10. Praktikumstag

1. Geben Sie je ein Beispiel für ein primäres, ein sekundäres und ein tertiäres Amin an.
2. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Darstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon an. Wenn Sie 10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin eingesetzt haben und 50 % des Eduktes umgesetzt wurde. Wieviel Edukt wurde eingesetzt?
3. Formulieren Sie den Mechanismus für die Darstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon.
4. Vergleichen Sie die Mechanismen der Veresterung, der Anhydridbildung und der Amidbildung.
5. Erklären Sie den Begriff Zwitterion. Was gibt in diesem Zusammenhang der isoelektrische Punkt an?
6. Wie wird der IEP berechnet?
7. In Peptiden sind Aminosäuren zu langen Ketten miteinander verknüpft. Über welches Strukturelement sind die einzelnen Aminosäuren miteinander verbunden?
8. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung eines Dipeptids.
9. Erklären Sie was man unter der „optischen Aktivität“ eines Moleküls versteht.
10. Geben Sie Beispiele für optisch aktive Moleküle.
11. Geben Sie eine Definition für den Begriff „Stereoisomere“.
12. Geben sie Beispiele für Stereoismere.
13. Bei Molekülen mit mehr als einem Chiralitätszentrum können Enantiomere, Diastereomere und Mesoverbindungen auftreten. Erläutern Sie diese Begriffe am Beispiel von 2,3-Dibrombutan.
14. Zur Benennung von chiralen Molekülen verwendet man die D, L- und die R, S-Nomenklatur. Welche Grundsätze liegen diesen zugrunde und für welche Stoffklassen verwendet man welche Nomenklatur?
15. Geben Sie für jede ein Beispiel.
16. Welche biologischen Funktionen von Peptiden und Proteinen kennen Sie?
17. Welche Struktur haben Peptide und Proteine?
18. Bei der Biuret-Reaktion dient eine Verfärbung als charakteristischer Nachweis. Erläutern Sie die Reaktion.
19. Wie werden diese Verbindungen genannt?
20. Kann der Nachweis im Sauren durchgeführt werden? Begründen Sie Ihre Antwort.
21. Welche Aromaten kennen Sie aus dem Praktikum?
22. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol an. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus.
23. Warum sind Azoverbindungen oft farbig und wozu verwendet man sie?
24. Benennen Sie folgende Verbindungen:

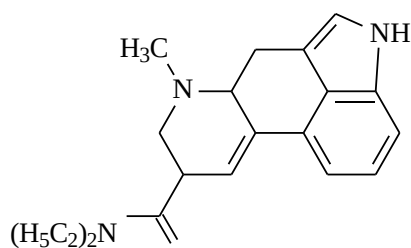


(Vanillin, Vanille-Aroma)

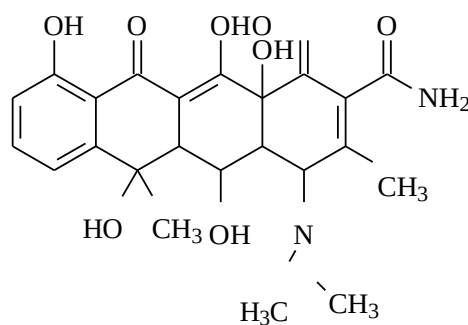
25. Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere der folgenden Verbindungen:



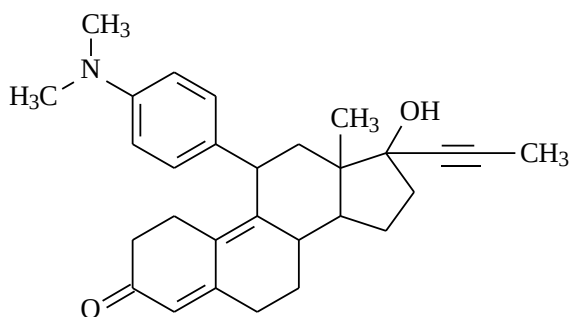
26. Wie viele stereogene Zentren enthalten die folgenden Verbindungen?



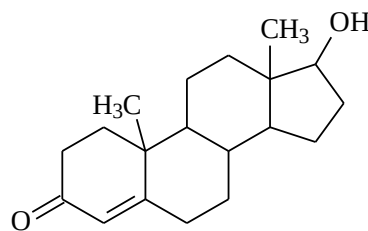
O
Lysergsäurediethylamid
(LSD)



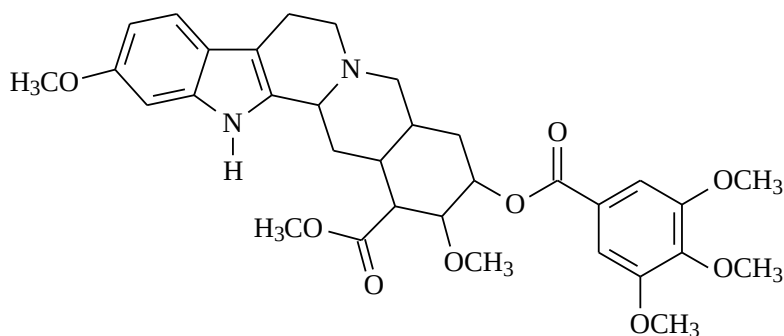
Terramycin, ein Antibiotikum
u. a. gegen Cholera



RU486
"Abtreibungspille"



Testosteron



Reserpin: Beruhigungsmittel in der Psychiatrie
Bestandteil v. Kombinationspräparaten gegen Bluthochdruck

Protokollfragen:

1. Warum lösen sich Amine besser in verdünnten wässrigen Säuren, als in Wasser?
2. Welche funktionellen Gruppen kennzeichnen Aminosäuren?
3. Alle Aminosäuren bis auf Glycin sind chiral. Was versteht man unter Chiralität und woran erkennt man ein chirales Molekül?
4. Welches ist die Funktionelle Gruppe einer Azoverbindung?

Musterprotokoll 1

Nachweis von Bromid durch Fällung mit Silbernitrat

Durchführung:

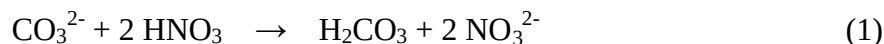
Es wurde eine Spatelspitze Kaliumbromid in ein Reagenzglas gegeben und in dest. Wasser gelöst. Anschließend wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung wurden einige Tropfen Silbernitratlösung gegeben.

Beobachtung:

Mit der Zugabe der Silbernitratlösung bildete sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag, welcher sich nach einer Zeit von etwa 5 min am Boden des Reagenzglases absetzte.

Deutung:

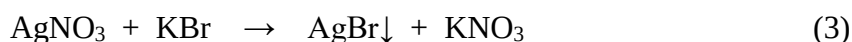
Durch die Zugabe der Salpetersäure wurde das in der Lösung befindliche Carbonat (CO_3^{2-}), welches in Form von CaCO_3 , also Kalk, vorliegt, zu Kohlensäure (H_2CO_3) umgewandelt (1). Dies geschieht, um bei der späteren Zugabe von Silbernitrat das Entstehen von Silbercarbonat (Ag_2CO_3) zu verhindern.^[1]



Die so entstandene Kohlensäure zerfällt in der Folge zu CO_2 und H_2O (2).



Durch die anschließend erfolgte Zugabe von Silbernitrat (AgNO_3) reagierte das in der Lösung befindliche Kaliumbromid (KBr) zu Silberbromid (AgBr) und Kaliumnitrat (KNO_3). Das Silberbromid setzte sich nun als leicht gelblicher Niederschlag ab (3).



Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze^[2]

Substanz	Gefstoffs-kennz.	H-Sätze	P-Sätze
Silbernitratlg. (wässrig)	   Gefahr	272-314-410	273-280-301+330+331-305+351+338-309+310
Kalumbromid	 Achtung	319	305+351+338
Salpetersäure	  Gefahr	272-314	220-280-305+351+338-310

Literatur

[1] J. Strähle, E. Schweda, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, **1995**, 104-106.

[2] www.sigmaaldrich.com (aufgerufen am 20.07.2015)

Protokollfragen:

1.Nennen Sie die Elemente der 7. Hauptgruppe.

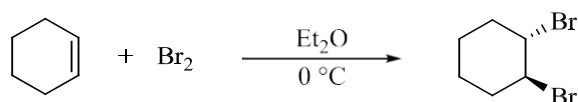
- Chlor, Fluor, Brom, Iod, Astat.

2.Nennen Sie die 3 Gase, welche in der Erdatmosphäre die höchste Konzentration aufweisen.

- Stickstoff, Sauerstoff, Argon.

Musterprotokoll 2

Darstellung von trans-1,2-Dibromcyclohexan



Durchführung:

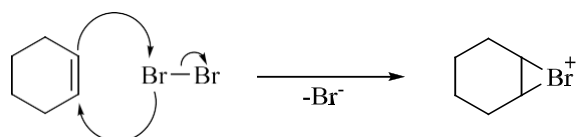
Es wurden 10 g (121 mmol) Cyclohexen in Diethylether (20 mL) gegeben auf 0 °C gekühlt. Hierzu wurden 6.22 mL (121 mmol) Brom in Diethylether (20 mL) unter Rühren hinzugetropft, wobei die Innentemperatur 5 °C nicht überstieg. Nach Beenden der Reaktion war eine leichte Rotfärbung des Reaktionsgemisches feststellbar.

Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und das flüssige, braune Rohprodukt im Ölpumpenvakuum destilliert.

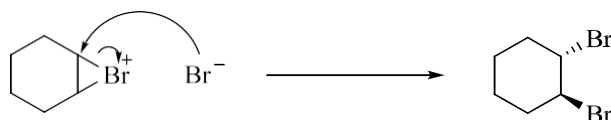
Ergebnisse:

Es wurden 27.8 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 75 %.

Mechanismus:



Im ersten Schritt der Bromierung erfolgt ein nucleophiler Angriff der π -Bindung des Cyclohexens an das Brommolekül. Bromid tritt daraufhin als Abgangsgruppe aus und es entsteht ein cyclisches Bromoniumkation.^[1]



Im zweiten und letzten Schritt greift das Bromidanion nucleophil unter Ringöffnung an, wobei das *trans*-substituierte Produkt entsteht.

Sicherheitsrelevante Daten: H- und P-Sätze^[2]

Substanz	Gefstoffkennz.	H-Sätze	P-Sätze
Cyclohexen	 Gefahr	225-302-304-411	210-262-273
Kalumbromid	 Gefahr	330-314-400	210-273-304+340-305+351+338-309+310-403+233
Diethylether	 Gefahr	224-302-336	210-240-403+235

Literatur

[1] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organische Chemie*, Springer Spektrum, **2013**, 450-452.

[2] www.sigmaaldrich.com (aufgerufen am 20.07.2015)

Anhang

Gefahrensymbole:

GHS-Symbol					
Original-Bezeichnung ¹⁾	Exploding bomb	Flame	Flame over circle	Gas cylinder	Skull and crossbones
Signalwort ²⁾	Gefahr	Gefahr	Gefahr	Achtung	Gefahr
Gefahrenhinweis ²⁾	Explosionsgefährlich	Leicht-/Hochentzündlich	Brandfördernd	Komprimierte Gase	Giftig / Sehr giftig
Symbol nach Anhang II der Richtlinie 67/548/EWG					
GHS-Symbol					
Original-Bezeichnung ¹⁾	Corrosion	Health hazard	Exclamation mark	Environment	
Signalwort ²⁾	Gefahr	Gefahr	Achtung	Warnung	
Gefahrenhinweis ²⁾	Ätzend	Gesundheitsschädlich	Gesundheitsgefährdend	Umweltgefährdend	
Symbol nach Anhang II der Richtlinie 67/548/EWG					

¹⁾ Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), first revised edition, United Nations 2005 (http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev01/01files_e.html)

²⁾ Hinweis: Die Signalwörter und Gefahrenhinweise sind freie Übersetzungen der englischen Begrifflichkeiten und somit keine offiziellen Begriffe

³⁾ Das GHS für Gesundheitsgefährdung ist neu; die Zuordnung des alten Xn-Symbols erfolgte aufgrund des Gefahrenhinweises; ggfs. ist das Xn-Symbol dem Exclamation mark zuzuordnen

Liste der H- und P-Sätze

Die folgende Liste wurde übernommen aus: <http://de.wikipedia.org/wiki/H- und P-S%C3%A4tze>

H200-Reihe: Physikalische Gefahren

- H200 Instabil, explosiv.
- H201 Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
- H202 Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H203 Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H204 Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H205 Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
- H220 Extrem entzündbares Gas.
- H221 Entzündbares Gas.

- H222 Extrem entzündbares Aerosol.
- H223 Entzündbares Aerosol.
- H224 Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
- H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
- H228 Entzündbarer Feststoff.
- H240 Erwärmung kann Explosion verursachen.
- H241 Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
- H242 Erwärmung kann Brand verursachen.
- H250 Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
- H251 Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H252 In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H260 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
- H261 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
- H270 Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
- H271 Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
- H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- H280 Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
- H281 Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder –Verletzungen verursachen.
- H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H300-Reihe: Gesundheitsgefahren

- H300 Lebensgefahr bei Verschlucken.
- H301 Giftig bei Verschlucken.
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H310 Lebensgefahr bei Hautkontakt.
- H311 Giftig bei Hautkontakt.
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.

- H318 Verursacht schwere Augenschäden.
- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H335 Kann die Atemwege reizen.
- H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H340 Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H350 Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H350i Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H360F Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H360D Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360FD Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360Fd Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360Df Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H361f Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361fd Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.

- H362 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- H370 Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H371 Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H372 Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H373 Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H300+H310 Lebensgefahr bei Verschlucken oder Hautkontakt.
- H300+H310+H330 Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
- H300+H330 Lebensgefahr bei Verschlucken oder Einatmen.
- H301+H311 Giftig bei Verschlucken oder Hautkontakt.
- H301+H311+H331 Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
- H301+H331 Giftig bei Verschlucken oder Einatmen.
- H302+H312 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt.
- H302+H312+H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
- H302+H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen.
- H310+H330 Lebensgefahr bei Hautkontakt oder Einatmen.
- H311+H331 Giftig bei Hautkontakt oder Einatmen.
- H312+H332 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen.

H400-Reihe: Umweltgefahren

- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.
- H420 Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre.

EUH-Sätze

Die EU verwendet zusätzlich folgende weitere H-Sätze. Es handelt sich dabei zum großen Teil um Kennzeichnungen, die im ehemaligen EU-Kennzeichnungssystem als R-Sätze definiert ward, die aber bei den Verhandlungen zum GHS keine Berücksichtigung fanden. Die EU sichert so ihre vor der Einführung des GHS bestehenden Besitzstände. Alle Überbleibsel-Sätze erhalten die Kennung "EUxxx", wobei die Nummer der ehemaligen R-Satznummer entspricht. "EUH059" ist also zum Beispiel der ehemalige R-Satz 59.

- EUH001 In trockenem Zustand explosiv.
- EUH006 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- EUH014 Reagiert heftig mit Wasser.
- EUH018 Kann bei Verwendung explosionsfähige / entzündbare Dampf /Luft-Gemische bilden.
- EUH019 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- EUH029 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- EUH031 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- EUH032 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- EUH044 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- (EUH059 Die Ozonschicht schädigend. *Satz wurde ersetzt durch den nachträglich hinzugefügten H420 - mit Verordnung (EU) Nr. 286/2011 (2. ATP der CLP Verordnung), Anhang I, Abschnitt 5.)*
- EUH066 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- EUH070 Giftig bei Berührung mit den Augen.
- EUH071 Wirkt ätzend auf die Atemwege.
- EUH201 Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
- EUH201A Achtung! Enthält Blei.
- EUH202 Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- EUH203 Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH204 Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH205 Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH206 Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
- EUH207 Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.

- EUH208 Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH209 Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
- EUH209A Kann bei Verwendung entzündbar werden.
- EUH210 Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
- EUH401 Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

P100-Reihe: Allgemeines

- P101 Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
- P102 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- P103 Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

P200-Reihe: Prävention

- P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- P202 Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
- P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
- P211 Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
- P220 Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
- P221 Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern.
- P222 Kontakt mit Luft nicht zulassen.
- P223 Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
- P230 Feucht halten mit
- P231 Unter inertem Gas handhaben.
- P232 Vor Feuchtigkeit schützen.
- P233 Behälter dicht verschlossen halten.
- P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- P235 Kühl halten.
- P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.
- P241 Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung /... verwenden.
- P242 Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
- P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.

- P244 Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
- P250 Nicht schleifen / stoßen / ... / reiben.
- P251 Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
- P260 Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
- P261 Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
- P262 Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
- P263 Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden.
- P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
- P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
- P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
- P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
- P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
- P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
- P282 Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
- P283 Schwer entflammbar / flammhemmende Kleidung tragen.
- P284 Atemschutz tragen.
- P285 Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
- P231 + P232 Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
- P235 + P410 Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

P300-Reihe: Reaktion

- P301 Bei Verschlucken:
- P302 Bei Berührung mit der Haut:
- P303 Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar):
- P304 Bei Einatmen:
- P305 Bei Kontakt mit den Augen:
- P306 Bei kontaminierter Kleidung:
- P307 Bei Exposition:
- P308 Bei Exposition oder falls betroffen:
- P309 Bei Exposition oder Unwohlsein:
- P310 Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P311 Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

- P312 Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P322 Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.
- P331 Kein Erbrechen herbeiführen.
- P332 Bei Hautreizung:
- P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:
- P334 In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
- P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:
- P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P353 Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
- P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
- P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P370 Bei Brand:
- P371 Bei Großbrand und großen Mengen:

- P372 Explosionsgefahr bei Brand.
- P373 Keine Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
- P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
- P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
- P391 Verschüttete Mengen aufnehmen.
- P301 + P310 Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P301 + P312 Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P301 + P330 + P331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.
- P302 + P334 Bei Kontakt mit der Haut: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P302 + P350 Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P302 + P352 Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P303 + P361 + P353 Bei Kontakt mit der Haut (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
- P304 + P340 Bei Einatmen: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P304 + P341 Bei Einatmen: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P305 + P351 + P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P306 + P360 Bei Kontakt mit der Kleidung: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P307 + P311 Bei Exposition: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P308 + P313 Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

- P309 + P311 Bei Exposition oder Unwohlsein: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P332 + P313 Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P333 + P313 Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P335 + P334 Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen /nassen Verband anlegen.
- P337 + P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P342 + P311 Bei Symptomen der Atemwege: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P370 + P376 Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P370 + P378 Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
- P370 + P380 Bei Brand: Umgebung räumen.
- P370 + P380 + P375 Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P371 + P380 + P375 Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

P400-Reihe: Aufbewahrung

- P401 ... aufbewahren.
- P402 An einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P404 In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
- P405 Unter Verschluss aufbewahren.
- P406 In korrosionsbeständigem /... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
- P407 Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.
- P410 Vor Sonnenbestrahlung schützen.
- P411 Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.
- P412 Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
- P413 Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.
- P420 Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
- P422 Inhalt in / unter ... aufbewahren
- P402 + P404 In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.

- P403 + P233 Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P403 + P235 Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P403 Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P412 Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
- P411 + P235 Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

P500-Reihe: Entsorgung

- P501 Inhalt / Behälter ... zuführen.
- P502 Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.