

Inhaltsverzeichnis

1. Informationen zum Praktikum.....	1
1.1. Aufbau des Skriptes	1
1.2. Vorgehensweise im Praktikum	1
1.3. Laborjournal und Versuchsprotokolle.....	2
1.4. Sicherheit im Labor.....	3
1.5. Entsorgung	4
2. Das Praktikum	6
2.1. Praktikumstag 1	6
2.1.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 1.....	6
Das Vorpraktikum	16
2.1.1. Umgang mit dem Bunsenbrenner	16
2.1.2. Umgang mit Reagenzgläsern.....	17
2.1.3. Filtrieren	18
2.1.4. Umgang mit dem Scheidetrichter	19
Lösungen und Mischungen.....	20
2.1.5. Lösen von Kupfersulfat	20
Verteilungsgleichgewichte	21
2.1.6. Extraktion	21
2.1.7. Diffusion.....	22
Chemische Gleichgewichte, Massenwirkungsgesetz	23
2.1.8. Das Kalkgleichgewicht.....	23
2.1.9. Die Iodstärke-Reaktion.....	24
2.2. Praktikumstag 2	26
2.2.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 2.....	26
Säure-Base-Chemie	43
2.2.1. Herstellen und Titrieren von Lösungen	43
2.2.2. Quantitative Analyse von NaCl durch Ionenaustauscher	45
2.2.3. Herstellen und Titrieren von Natronlauge und Essigsäure	48
2.2.4. Saure und basische Salze.....	50
2.2.5. Titrationskurve	51
2.2.6. Quantitative Analyse von HCl.....	52
2.2.7. Herstellung von Puffern	53
Redoxchemie	56
2.2.8. Metallionen, Spannungsreihe	56
2.2.9. pH-Abhängigkeit des Reduktionspotentials	57

2.2.10. Wasserstoffperoxid als redoxamphoterer System	58
Komplexchemie.....	59
2.2.11. Kupfer-Komplexe.....	59
2.2.12. Gleichgewicht von Kupferkomplexen.....	61
2.3. Praktikumstag 3	63
2.3.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 3.....	63
2.3.1. S _N 1- und S _N 2-Substitution: t-Butylchlorid	87
2.3.2. Eliminierung.....	88
2.3.3. Addition an Doppelbindungen	90
2.3.4. Säurestärke organischer Verbindungen.....	90
2.3.5. Einfache Estersynthese.....	91
2.3.6. Präparative Darstellung eines Esters	92
2.3.7. Fettverseifung.....	93
2.3.8. Aldolkondensation.....	94
2.3.9. Decarboxylierung	95
2.4. Praktikumstag 4	98
2.4.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 4.....	98
Qualitative Analyse organischer Substanzen	103
2.4.1. Nachweis von Alkoholen	103
2.4.2. Nachweis von Aminen	104
2.4.3. Nachweis von Aldehyden und Ketonen	105
2.4.4. Qualitative Analyse organischer Substanzen	105
Aminosäuren und Proteine	106
2.4.5. Trennung und Identifizierung eines AS-Gemisches.....	106
2.4.6. Titration von Glycin	108
2.4.7. Isoelektrischer Punkt und Löslichkeit von Casein	109
2.4.8. Einwirkung von NaOH-Lösung auf Proteine	111
2.4.9. Proteinnachweis durch Biuret-Reaktion.....	111
2.4.10. Biomoleküle in Lösung	112
2.5. Praktikumstag 5	113
2.5.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 5.....	113
Pflichtversuche: Saccharose	120
2.5.1. Fehling-Probe mit Saccharose.....	120
2.5.2. Inversion von Saccharose	121
Wahlpflichtblock A: Stärke.....	122
2.5.3. Herstellung von Stärkekleister	122
2.5.4. Säurehydrolyse von Stärke	123
2.5.5. Enzymatische Hydrolyse von Stärke.....	124

2.5.6. Untersuchung von Nahrungsmitteln auf Stärke.....	125
Wahlpflichtblock B: Reduzierende Wirkung von Zucker(-derivaten)	125
2.5.7. Fehling-Probe mit Glukose.....	125
2.5.8. Tollens-Probe mit Glukose.....	126
2.5.9. Reduktion von Triphenyltetrazoliumchlorid durch Glukose.....	127
2.5.10. Reduktion von Methylenblau durch Glukose.....	127
2.5.11. Reduktion von Kaliumpermanganat durch Glukose	128
2.5.12. Nachweis von Vitamin C.....	129
2.5.13. Holzverzuckerung.....	131

1. Informationen zum Praktikum

1.1. Aufbau des Skriptes

Das Skript beinhaltet alle Versuchsvorschriften der im Praktikum zu absolvierenden Versuche. Die Versuche sind jeweils für einen Praktikumstag zusammengestellt und können nur am dafür vorgesehenen Praktikumstag durchgeführt werden, da die Chemikalien nur am jeweiligen Tag bereitgestellt werden.

Zu Kapitelbeginn jedes Praktikumstags ist eine kurze Zusammenfassung des theoretischen Hintergrunds zu finden, auf den sich die durchgeführten Versuche beziehen. Diese Zusammenfassung kann und soll ein Lehrbuch nicht ersetzen. Es ist unbedingt notwendig, dass die Praktikanten sich in den Lehrbüchern ihrer Wahl über die jeweiligen Themen informieren. Dies kann anhand der angegebenen Stichwörter geschehen.

Die Versuchsvorschriften gliedern sich in folgende Abschnitte:

Allgemeines: Falls nötig, erfolgt hier eine versuchsspezifische Einführung in den theoretischen Hintergrund, der dem Versuch zugrunde liegt.

Chemikalien: Für den Versuch benötigte Chemikalien.

Materialien: Für den Versuch benötigte Geräte und Materialien.

Durchführung: Eine Beschreibung der auszuführenden Tätigkeiten.

Aufgaben: Bei einigen Versuchen sind in der Auswertung zusätzlich zur Deutung der Beobachtungen spezielle Aufgaben zu bearbeiten, die in das Versuchsprotokoll einfließen.

Entsorgung: Vorgehensweise bei der Entsorgung.

1.2. Vorgehensweise im Praktikum

Zu Beginn eines jeden Praktikumstages spricht der Assistent kurz die nötigen theoretischen Grundlagen der Versuche an und behandelt die bei der Vorbereitung aufgetretenen Fragen der Praktikanten. Der Assistent ist gehalten diese Fragen zu beantworten, aber auch den Grad der Vorbereitung der Praktikanten zu beurteilen.

1.3. Laborjournal und Versuchsprotokolle

Die Versuchsvorschriften der jeweiligen Praktikumstage sind so geordnet, dass Versuche mit großem Zeitaufwand zu Beginn aufgeführt werden. Es empfiehlt sich dementsprechend, nach der angegebenen Versuchsreihenfolge vorzugehen. An den Praktikumstagen gibt es jeweils Versuche, die von jedem Praktikanten durchgeführt werden, und Versuche, die gruppenweise durchgeführt werden. Eine gruppeninterne Absprache ist hier ausdrücklich erwünscht, um einen reibungslosen Ablauf zu gewährleisten. Eine Übersicht, welche Versuche als Einzel- bzw. Gruppenversuche durchgeführt werden, befindet sich im Dokument „Versuchsliste“.

Im Regelfall teilen sich 3 Praktikanten (je ein Praktikant pro Praktikumstag) eine Kiste mit Laborgeräten. Alle drei sind verantwortlich dafür, dass die Laborgeräte am Ende des Praktikums vollständig und sauber zurückgegeben werden. Dementsprechend sollte jeder dafür Sorge tragen, dass die Geräte nach ihrer Nutzung gewissenhaft gereinigt werden und den Weg zurück in die Kiste finden. Hilfreich ist es, auf den Geräten vor der Nutzung mit einem Faserschreiber die Platznummer zu vermerken, da dies die Zuordnung im Nachhinein erleichtert. Beschriftungen müssen vor Rückgabe der Geräte selbstverständlich entfernt werden.

1.3. Laborjournal und Versuchsprotokolle

Die exakte Durchführung (insbesondere bei Abweichungen von der ursprünglichen Versuchsvorschrift) sowie die Beobachtungen werden strukturiert in einem Laborjournal während bzw. unmittelbar nach der Durchführung des jeweiligen Versuchs festgehalten. Dies erleichtert die Auswertung sowie den Austausch von Informationen mit anderen Praktikanten bezüglich gruppenweise durchgeführter Versuche. Als Laborjournal empfiehlt sich ein gebundenes Schreibbuch der Größe A4 oder A5.

Die Protokolle, die zum nächsten Praktikumstag abgegeben werden, sind handschriftlich auf dem herausgegebenen Formblatt (A4) anzufertigen. Jeder fertigt ein eigenes Protokoll an - auch bei gruppenweise durchgeführten Versuchen. Dabei sind die Abschnitte Durchführung, Beobachtungen und Auswertung klar voneinander zu trennen:

Durchführung: Kurze Beschreibung des Vorgehens im Präsens. Dabei wird statt Wörtern wie „man“, „wir“ oder „ich“ das Passiv verwendet.

Beobachtung: Aufführung sämtlicher Beobachtungen (Farbveränderungen, Aggregatzustandsänderungen, gemessene Werte, ...), aber keine Berechnungen.

Auswertung: Erklärung und Interpretation sämtlicher Beobachtungen inkl. Reaktionsgleichungen ablaufender Reaktionen und Berechnungen unter den Abschnitten „Reaktionsgleichungen und Berechnungen“ sowie „Fragen zum Versuch“.

1.4. Sicherheit im Labor

Das Arbeiten im Labor birgt ein gewisses Gefahrenpotential. Daher gilt es einige Hinweise zu beachten, um die Sicherheit aller zu gewährleisten:

- Im Labor ist Essen, Trinken und Rauchen strikt verboten.
- Machen Sie sich zu Praktikumsbeginn mit den Sicherheitseinrichtungen im Labor (Notdusche, Augendusche, Verbandkästen, Feuerlöscher) vertraut.
- Im Labor ist **jederzeit** eine Schutzbrille zu tragen! Beim Arbeiten im Labor ist außerdem ein Schutzkittel zu tragen. Darüber hinaus kann der Umgang mit Gefahrstoffen das Tragen von Handschuhen erfordern (Näheres dazu können Sie beim Assistenten erfragen). Die Handschuhe sind nur für die Dauer der Durchführung des Versuchs zu tragen und anschließend sofort im Feststoffabfall zu entsorgen.
- Chemikalien, die in Glasgefäßen aufbewahrt werden, sind im Labor in einem der dafür vorgesehenen Eimer zu transportieren.
- Auf Gefäßen, in denen Chemikalien zur Versuchsdurchführung abgefüllt sind, muss der Inhalt vermerkt werden. Dazu gehört neben dem Namen der Chemikalie auch die Versuchsnummer sowie die Konzentration der Lösung (falls vorhanden).
- Zündquellen (Bunsenbrenner, elektrische Geräte wie Magnetrührer und Heizpilze, ...) dürfen niemals in der Nähe von Lösungsmitteln und anderen flüchtigen, brennbaren Substanzen genutzt werden.
- Bestimmte Gefahrstoffe erfordern es, im Abzug zu arbeiten. Beachten Sie hierzu die Hinweise in den Versuchsvorschriften bzw. Ihres Assistenten.
- Auch wenn die Laborbänke und die Abzüge sauber erscheinen, ist damit zu rechnen, dass sie mit Chemikalien kontaminiert sind. Daher sollte der Kontakt mit Kleidung und Schreibmaterialien so weit wie möglich eingeschränkt werden. Außerdem sollten die Hände nach Ende der Laborarbeit gründlich gereinigt werden.
- Die Chemikaliengefäße sind mit GHS-Gefahrensymbolen (s. Tabelle unten) sowie den zu beachtenden H- und P-Sätzen versehen. Die Gefahren bzw. zu ergreifenden Maßnahmen, die sich hinter den H- und P-Sätzen verbergen, sind im Praktikumsaal ausgehängt. In der GESTIS-Stoffdatenbank unter www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank können Sie sich zusätzlich eigenständig über die Gefahrstoffe informieren. Diese Hinweise sind beim Umgang mit den Gefahrstoffen unbedingt zu beachten!

Piktogramm	Nummer	Bedeutung
------------	--------	-----------

1.5. Entsorgung

	GHS01	Explosionsgefahr, selbstzersetzend
	GHS02	Entzündbar, selbstentzündlich
	GHS03	Brandfördernd, oxidierend
	GHS04	Komprimierte Gase
	GHS05	Ätzend, korrosiv
	GHS06	Giftig, Lebensgefahr
	GHS07	Gesundheitsschädlich, Ätz-/Reizwirkung, betäubend
	GHS08	Systemische Gesundheitsgefährdung
	GHS09	Umweltgefährdend

1.5. Entsorgung

Die korrekte Entsorgung ist aus Sicherheits- wie Umweltschutzgründen unerlässlich. Im Labor werden unterschiedliche Arten von Abfällen sortiert:

Feststoffabfälle sind alle Abfälle, die mit Chemikalien in Kontakt gekommen und nicht flüssig sind. Dazu zählen Feststoffe, beschmutzte Glasabfälle, Filterpapiere etc. Die Feststoffabfälle werden zunächst in einer Schüssel im Abzug gesammelt und bis zum nächsten Tag getrocknet. Jede Gruppe entsorgt die in den Schüsseln gesammelten, getrockneten Feststoffabfälle des Vortages vor Arbeitsbeginn am jeweiligen Praktikumstag in den blauen Tonnen im „Stinkraum“.

1.5. Entsorgung

Organische Lösungsmittel sind alle Flüssigabfälle, die organische Stoffe enthalten. Diese sind neutral im dafür vorgesehenen Kanister im „Stinkraum“ zu entsorgen. Der Kanister darf nur zu max. 80% befüllt werden! Ist der Kanister voll, wenden Sie sich bitte an Ihren Assistenten.

Schwermetallabfälle sind alle Flüssigabfälle, die Schwermetalle enthalten. Diese sind neutral im dafür vorgesehenen Kanister im „Stinkraum“ zu entsorgen. Ist der Kanister voll, wenden Sie sich bitte an Ihren Assistenten.

Um nicht ständig zur Entsorgung in den „Stinkraum“ gehen zu müssen, hat es sich bewährt, die Flüssigabfälle boxenweise zunächst in zwei Sammelgefäßen (eines für organische Lösungsmittel und eines für Schwermetallabfälle) im Abzug zu sammeln und zum Ende des Praktikumstages gesammelt zu entsorgen.

Zum Neutralisieren der Lösungen wird zunächst der pH-Wert mittels pH-Papier gemessen. Verfärbt sich das Papier rot, ist die Lösung sauer und zum Neutralisieren muss eine Base zugegeben werden, bis das pH-Papier durch eine hellgrüne Färbung die pH-Neutralität anzeigt. Verfärbt sich das Papier blau, ist die Lösung basisch und zum Neutralisieren muss Säure bis zur pH-Neutralität zugegeben werden. Bitte zum Neutralisieren nur die dafür vorgesehenen Chemikalien verwenden (ggf. beim Assistenten erfragen)!

Es ist darauf zu achten, dass keine Chemikalien oder Glasbruch in den Hausmüll (am Ende der Boxen) gelangen. Für nichtkontaminierten Glasbruch befindet sich ein gesondertes Entsorgungsgefäß im „Stinkraum“.

Entsorgung reaktiver Stoffe: Bei manchen Versuchen können nach der Durchführung reaktive Stoffe vorliegen, die vor der Entsorgung umgesetzt werden müssen. Dazu zählen elementares Iod, Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxid.

Elementares Iod (I_2) wird mit gesättigter Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) versetzt, bis die Farbe der Lösung verschwindet.

Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) wird mit Oxalsäure ($H_2C_2O_4$) versetzt, bis die violette Farbe der Lösung vollständig verschwindet.

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wird verkocht, indem die Lösung auf einer Heizplatte mindestens 15 Minuten über $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird.

2. Das Praktikum

2.1. Praktikumstag 1

2.1.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 1

Stichworte:

- *Periodensystem der Elemente:* Aufbau und Elektronegativitätsverteilung
- *Stoffe, Lösungen und Mischungen:* Stoffmenge, Konzentration, Molarität, Lösungsenthalpie, „Ähnliches löst sich in Ähnlichem“, polare und unpolare Stoffe, Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt, Lösungsgleichgewicht, Gleichgewichtskonstante, gleichioniger Zusatz, gesättigte Lösung, Kalkgleichgewicht, Verteilungsgleichgewichte, Diffusion, Dialyse, Brownsche Molekularbewegung, Extraktion, Nernstscher Verteilungssatz
- *Thermodynamik:* ΔG , ΔH , ΔS , Gibbs-Helmholtz-Gleichung, endergonisch, exergonisch, endotherm, exotherm, chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz (MWG), Prinzip von Le Chatelier
- *Intermolekulare Kräfte:* Ionenbindung, Dipolkräfte, Ionengitter, kovalente Bindung, Induktionskräfte, Dispersionskräfte/van-der-Waals-Kräfte, induzierte Dipole

Lösungen und Mischungen

Definition der Stoffmenge und der Konzentration

Entscheidend für das Ausmaß und die Geschwindigkeit chemischer Prozesse ist die Zahl der (pro Volumeneinheit) vorhandenen Moleküle, ihre Stoffmenge bzw. Konzentration. Alle quantitativen Angaben in der Chemie werden daher primär auf die Anzahl der Moleküle bezogen und nicht auf die Masse in Gramm.

Die Einheit der **Stoffmenge** n ist das Mol (Einheitensymbol mol). 1 mol ist die Stoffmenge, die ebenso viele Teilchen enthält wie in 12 g des reinen Kohlenstoffisotops ^{12}C Atome enthalten sind. Diese Zahl ist bekannt und wird Avogadro-Konstante (N_A) genannt.

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

In einem Mol sind immer N_A Teilchen eines Stoffes vorhanden. Da sich die Einheit Mol nur auf die Zahl, nicht aber auf die Art der Teilchen bezieht, muss die Art der Teilchen immer mit angegeben werden.

Die **molare Masse M** (Molmasse) ist die Masse der Stoffmenge 1 mol. Ihre Einheit ist g/mol. Für die Masse eines Teilchens kann die Einheit Dalton (Da) verwendet werden. 1 Da ist 1/12 der Masse des reinen Kohlenstoffisotops ^{12}C . Diese Art der Bezeichnung ist bei höhermolekularen biochemischen Substanzen gebräuchlich, beispielsweise für Hämoglobin.

Die Stoffmenge n steht mit der Masse m und der molaren Masse M in folgender Beziehung:

$$M \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = \frac{m [\text{g}]}{n [\text{mol}]}$$

Im Periodensystem der Elemente ist die **relative molare Masse M_r** als Massenzahl für jedes Element angegeben. Sie ist dimensionslos. Die molare Masse eines Moleküls wird ermittelt durch die Addition der relativen Atommassen seiner Komponenten.

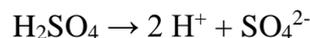
Die chemisch eindeutige und vorgeschriebene Angabe einer **Stoffmengenkonzentration $c(X)$** eines gelösten Stoffes X bezieht sich auf seine Stoffmenge $n(X)$ in mol, die in 1 L Lösung enthalten sind:

$$c(X) \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] = \frac{n [\text{mol}]}{V [\text{L}]}$$

wobei V das Volumen der Lösung ist.

In der Praxis wird auch die Ausdrucksweise **Molarität** benutzt: 1 mol gelöster Stoff pro Liter Lösungsmittel heißt 1 molar, abgekürzt mit 1 M. Diese Bezeichnung findet sich häufig auf Lösungsmittelflaschen: 1 M HCl steht beispielsweise für eine 1 molare Lösung von HCl-Gas in Wasser ($c(\text{HCl})=1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Verwechseln sie aber niemals die Molarität mit dem Formelsymbol der molaren Masse M .

Manchmal ist auch von der **Stoffmengenkonzentration von Äquivalenten (c^{eq})** die Rede. Beispiel: 1 mol Schwefelsäure (H_2SO_4) dissoziiert in wässriger Lösung in 2 mol Protonen (H^+) und 1 mol Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}):



Das Äquivalent der entsprechenden Menge an Schwefelsäure, die in einem Liter Lösung ein Mol Protonen abgibt, wird als Äquivalentkonzentration (c^{eq}) bezeichnet:

$$c^{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$$

Das bedeutet, dass eine 0,5 molare Lösung von H_2SO_4 eine Äquivalentkonzentration von 1 mol/L hat.

Die **Dichte** ρ eines Stoffes ist die Masse des Stoffes pro Volumeneinheit, ausgedrückt in g/cm^3 ($1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$) bzw. kg/L . Der Zahlenwert wird häufig dimensionslos geschrieben.

In Mischungen wird der **Massenanteil** $w(X)$ der Komponente X definiert als:

$$w(X) \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{m(X)[g]}{m_{\text{Gesamt}} [g]}$$

Beispiel: 90 g Wasser werden mit 10 g Natriumchlorid (= 100 g Mischung) gemischt. Dann ist

$$w(\text{NaCl}) \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{10 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0,1$$

w , das auch als Gewichtsprozent bezeichnet wird, dimensionslos. Die Angabe des Gehaltes in Prozent ergibt sich daraus mit $100\% \cdot w(X)$. Im obigen Beispiel ist $100\% \cdot w(\text{NaCl}) = 10 \%$ mit $w(\text{NaCl}) = 0,1$. Wird der Gehalt einer Lösung oder Mischung in Prozent angegeben, so bezieht sich das immer auf Massenprozent. Beziehen sich die Angaben auf Volumenprozent, so wird das immer explizit angegeben (z.B. eine Flasche Wein enthält $11\%_{\text{vol}}$ Alkohol).

Der Lösungsvorgang

Salze (Ionenverbindungen) lösen sich in polaren Medien unter Ausbildung von günstigen Ion-Dipol-Wechselwirkungen. Nicht-ionische, aber polare Substanzen gehen dagegen in polaren Medien Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen ein, die ihre Mischung oder Lösung begünstigen. In Substanzen, die eine OH-Gruppe besitzen (Wasser, Alkohole, Zucker) spielt besonders die gegenseitige Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes eine Rolle.

Unpolare Stoffe dagegen lösen sich nicht oder nur zu einem geringen Teil in polaren Lösungsmitteln. Umso besser lösen sie sich in unpolaren Lösungsmitteln. Die intermolekularen Kräfte zwischen unpolaren Molekülen beschränken sich auf van-der-Waals-Kräfte.

Merken Sie: Ähnliches löst sich in Ähnlichem - polare Stoffe in polaren Lösungsmitteln, unpolare Stoffe in unpolaren Lösungsmitteln!

Thermodynamik

Chemische Vorgänge, z.B. das Lösen eines Stoffes in einem Lösungsmittel oder eine chemische Reaktion, können entweder freiwillig (spontan) ablaufen oder indem man dem System von außen Energie zuführt. In diesem Kapitel werden Sie Prozesse kennenlernen, die unter Energieabgabe in die eine und unter Energieaufnahme in die andere Richtung ablaufen können. Es gibt aber auch Prozesse, die nur in eine bestimmte Richtung ablaufen können: Lässt man z.B. einen Ball aus einer bestimmten Höhe auf eine Fläche fallen, wird er mehrmals von dieser Fläche abprallen, dabei nach und nach Energie in Form von Wärme an die eigenen Moleküle und die der Fläche abgeben und schließlich liegenbleiben. Werden den Molekülen der Fläche und des Balls umgekehrt Wärmeenergie zugeführt, wird jedoch keineswegs der Umkehrprozess stattfinden und der Ball plötzlich zu springen anfangen.

Die Thermodynamik untersucht Energieänderungen in Systemen und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für Vorgänge in diesen Systemen. Sie beschäftigt sich dazu detailliert mit den Energiezuständen der betrachteten Systeme. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass Energie weder erzeugt noch vernichtet werden kann. Wenn bei einer chemischen Reaktion Energie frei wird, bedeutet dies, dass diese Energie vorher schon in irgendeiner Form im System enthalten gewesen sein muss.

Die **Enthalpie H** ist eine Zustandsgröße, deren Änderung bei der thermodynamischen Betrachtung von chemischen Prozessen eine wichtige Rolle spielt. Die Änderung der Enthalpie ΔH ist definiert als die Änderung der Wärmeenergie eines Systems bei konstantem Druck bzw. als Differenz aus der Enthalpie des Endzustandes und der Enthalpie des Ausgangszustandes:

$$\Delta H = H(\text{Endzustand}) - H(\text{Ausgangszustand})$$

Bei einer chemischen Reaktion ergibt sich daher für die Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$:

$$\Delta_R H^\circ = \Delta_F H^\circ(\text{Produkte}) - \Delta_F H^\circ(\text{Edukte})$$

mit $\Delta_F H^\circ$: Standard-Bildungsenthalpie (vom englischen „Formation“).

Wenn bei einer chemischen Reaktion Energie (z.B. in Form von Wärme) frei wird, ist die Reaktionsenthalpie negativ ($\Delta H < 0$): Energie fließt aus dem Reaktionssystem in die Umgebung. Somit nimmt die Energie im Reaktionssystem ab und das Vorzeichen von ΔH ist negativ. Man spricht dann von einer exothermen Reaktion. Wird Energie aufgenommen, dann ist $\Delta H > 0$ und man spricht von einer endothermen Reaktion.

Anhand dieser Betrachtung kann man beurteilen, ob ein bestimmter gedachter Vorgang überhaupt stattfinden kann: Die Gesamtenergie des Systems und seiner Umgebung muss erhalten bleiben. Andererseits kann man erklären, warum bei manchen Vorgängen Energie aufgewendet werden muss, bei anderen aber Energie frei wird. Nimmt z.B. die Enthalpie der gelösten

Moleküle eines Salzes (= Reaktionssystem) gegenüber der kristallinen Form ab ($\Delta H < 0$), wird sich die Lösung (= Umgebung) beim Auflösen des Salzes erwärmen, da die freigewordene Energie im Gesamten erhalten bleiben muss. Ist die Enthalpie der gelösten Moleküle jedoch höher als im Kristall ($\Delta H > 0$), muss Energie in Form von Wärme von den Teilchen des Salzes aufgenommen werden. Diese Wärme fließt von den Molekülen des Lösungsmittels in die Teilchen des Salzes. Somit kühlt sich die Lösung ab.

Es kann jedoch nicht erklärt werden, warum andere Vorgänge - wie in dem oben erwähnten Beispiel das spontane Springen eines Balles auf einer heißen Fläche - trotz Energiezufuhr nicht stattfinden werden, obwohl sie aufgrund des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik durchaus erlaubt wären. Diese Frage wird mit Hilfe des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik geklärt.

In Lösungen herrschen ebenso wie im Gaszustand keine statischen Verhältnisse, sondern die Moleküle besitzen kinetische Energie und befinden sich in ständiger, regelloser Bewegung (Brownsche Molekularbewegung). Sie ist abhängig von der Masse der Teilchen und der Temperatur. In solchen ungeordneten Systemen ist die sogenannte **Entropie S** anschaulich leicht verständlich: Sie ist ein Maß für die Unordnung in einem System. Ohne weitere Grundannahmen lässt sich ihr Betrag nicht absolut festlegen. Leichter ist es aber, ihre Änderung quantitativ zu erfassen. Wird einem bestimmten System (in dem also die Masse der Teilchen festgelegt ist) eine Energiemenge q in Form von Wärme zugeführt, so wird sich die Entropie erhöhen, weil auch die ungeordnete Bewegung der Teilchen zunehmen wird. Diese Änderung ist aber bei niedriger Temperatur größer als bei hohen Temperaturen:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Sie ist außerdem definiert als die Differenz aus der Entropie des Endzustandes und der Entropie des Ausgangszustandes:

$$\Delta S = S(\text{Endzustand}) - S(\text{Ausgangszustand})$$

Bei einer chemischen Reaktion ergibt sich daher für die Standard-Reaktionsentropie ΔS° :

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ(\text{Produkte}) - \Delta S^\circ(\text{Edukte})$$

Wenn bei einer chemischen Reaktion die Entropie im Reaktionssystem zunimmt, wird dieser Prozess als endotrop bezeichnet ($\Delta S > 0$). Nimmt die Entropie im Reaktionssystem ab, handelt es sich um einen exotropen Prozess ($\Delta S < 0$).

Voraussetzung für das spontane Abfließen von (in Bezug auf das Reaktionssystem) exotropen Prozessen ist, dass die Entropie in der Umgebung durch diesen Prozess stärker zunimmt als sie im Reaktionssystem abnimmt. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik laufen Prozesse nur dann freiwillig ab, wenn die Entropie im Gesamten, d.h. im Reaktionssystem und in dessen Umgebung zusammengenommen, zunimmt. Im Beispiel mit dem Ball würde das Springen des Balles infolge einer Wärmezufuhr von einem Zustand

mit hoher Entropie (erhöhte ungeordnete Bewegung der Teilchen aufgrund der Wärme) in einen Zustand mit geringerer Entropie (Abnahme der ungeordneten Molekülbewegungen infolge der Umwandlung von Wärme- in Bewegungsenergie) übergehen. Da ein solcher Prozess nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik aber nicht erlaubt ist, findet er nicht statt.

Während die Enthalpie bestimmte Energiezustände beschreibt, kann die Entropie als ein Maß für die Qualität der Energie des Systems angesehen werden. Mit detaillierten Betrachtungen lässt sich zeigen, dass die Entropie des Weltalls immer nur zunehmen kann. Die gleiche Aussage kann man auf abgeschlossene Systeme beziehen, die keinerlei thermischen Kontakt zu ihrer Umgebung haben. In einem offenen System kann die Entropie durchaus auch abnehmen, wie etwa im menschlichen Körper. Gleichzeitig muss aber die Entropie in der Umgebung des Systems, wie z.B. unserer Umwelt, zunehmen. Eine weitere Zustandsgröße, die freie Enthalpie oder auch Gibbs-Enthalpie, gibt Auskunft darüber, ob die Entropie im Gesamten bei einem Prozess zu- oder abnimmt bzw. ob Prozesse freiwillig ablaufen oder nicht. In ihr werden sowohl die Enthalpie- (ΔH) als auch die Entropie-Änderung (ΔS) berücksichtigt:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

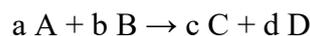
mit T als Temperatur in Kelvin.

Ist die Gibbs-Enthalpie negativ ($\Delta G < 0$), läuft der Prozess bzw. die Reaktion freiwillig ab. Solche Prozesse werden als exergonisch bezeichnet. Ist die Gibbs-Enthalpie positiv ($\Delta G > 0$), ist der Prozess bzw. die Reaktion endergonisch und läuft nicht freiwillig ab.

Chemische Gleichgewichte und Massenwirkungsgesetz (MWG)

In einer Reaktion, in der Edukte und Produkte miteinander im Gleichgewicht stehen, d.h. sowohl Edukte wie auch Produkte nach Beendigung der Reaktion in merklicher Konzentration nachweisbar sind, gilt das Massenwirkungsgesetz. Hat sich das Gleichgewicht eingestellt - erfolgt also keine Konzentrationsänderung der beteiligten Stoffe mehr -, so lässt sich das Gleichgewicht durch die **Gleichgewichtskonstante K** ausdrücken.

Gegeben sei folgende Reaktionsgleichung:



Das **Massenwirkungsgesetz (MWG)** für diese Reaktion lautet:

$$K = \frac{\text{Produkt der Konzentrationen der Produkte}}{\text{Produkt der Konzentrationen der Edukte}} = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

Dabei ist zu beachten, dass die stöchiometrischen Faktoren als Potenzen in das MWG eingehen.

In Worten ausgedrückt: Das Produkt der Konzentrationen der Produkte dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Edukte ist im Gleichgewicht konstant. Dabei nimmt dieses Verhältnis der Konzentrationen im Gleichgewicht für jede Reaktion einen spezifischen Wert, nämlich K , an.

Für Systeme im Gleichgewicht, also auch für diese Gleichgewichtsreaktion, gilt das **Prinzip von Le Chatelier**: Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung der Bedingungen (z.B. Temperatur, Druck, Konzentration) einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass es dem Zwang ausweicht: Wird beispielsweise die Konzentration von D erhöht, indem wir von außen etwas von der Substanz D zugeben, so weicht das System gemäß diesem Prinzip aus: Auch die Konzentration der Edukte muss sich erhöhen, damit K konstant bleibt. Das kann nur dadurch geschehen, dass C und D so lange miteinander reagieren, bis das Verhältnis der Konzentrationen von Produkten und Edukten wieder den konstanten Wert erreicht hat. Erst dann befindet sich das System wieder im Gleichgewicht.

Auch für Gleichgewichtsreaktionen gelten die thermodynamischen Kriterien für den Ablauf von Vorgängen. Wenn im Laufe einer spontan ablaufenden Gleichgewichtsreaktion immer mehr Produkte abereagieren, wird sich dies auch auf die Änderung der Gibbs-Enthalpie auswirken: Sie wird für die Hinreaktion immer kleiner werden. Für die Rückreaktion wird sie in der gleichen Zeit immer größer werden. Im Gleichgewichtszustand sind dann beide gleich groß, nur mit unterschiedlichen Vorzeichen. Insgesamt ändert sich dann die Gibbs-Enthalpie des Systems nicht mehr, die Reaktion kommt scheinbar zum Stillstand. Tatsächlich laufen aber Hin- und Rückreaktion permanent ab, und zwar mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit. So ändern sich die vorliegenden Konzentrationen der Edukte und Produkte nicht mehr. Solche Gleichgewichte werden auch als dynamische Gleichgewichte bezeichnet. Bis zur Einstellung dieses Gleichgewichts muss bei der Reaktion ein bestimmter Betrag an Gibbs-Enthalpie freigeworden sein. Bezieht man diese Gibbs-Enthalpie ΔG auf einen definierten Standardzustand, steht sie mit der dimensionslosen Gleichgewichtskonstanten K im Zusammenhang:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

mit der Gaskonstanten $R = 8,134 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und der Temperatur T in Kelvin.

In Mischungen, in denen zunächst räumlich getrennt unterschiedlich hohe Stoffkonzentrationen existieren, oder an der Grenze zweier Phasen (z.B. Flüssigkeit/Gas) stellen sich freiwillig und ohne äußere Energiezufuhr dynamische Gleichgewichte ein. Solche reversiblen Prozesse ohne chemische Stoffänderung sind in der Natur und in lebenden Zellen ebenso häufig und wichtig wie in der Technik (Verdunstung und Kondensation, Osmose, Dialyse, Extraktion, Destillation).

Die **Extraktion** ist eine auf einem selektiven Lösevorgang beruhende Trennmethode, die als Fest-Flüssig-Extraktion oder als Flüssig-Flüssig-Extraktion durchgeführt werden kann. Bei der Fest-Flüssig-Extraktion werden

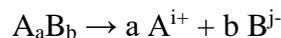
Komponenten durch bestimmte Extraktionsmittel aus einem Feststoffgemisch gezielt aufgenommen. Diese Extraktion kann z.B. zur Gewinnung von Naturstoffen aus Biomaterial verwendet werden.

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion wird eine Flüssigkeit aus einem Flüssigkeitsgemisch oder ein gelöster Stoff aus einer Lösung abgetrennt. Wird eine Substanz zwischen zwei wenig oder nicht mischbaren Phasen A und B verteilt, so stellt sich ein Lösungsgleichgewicht ein, d.h. das Konzentrationsverhältnis der Substanz in beiden Phasen stellt sich entsprechend der Löslichkeit in dem jeweiligen Lösungsmittel ein. Der Nernstsche Verteilungssatz beschreibt dieses Verhältnis anhand der Konzentrationen $c(\text{Phase A})$ und $c(\text{Phase B})$ des Stoffes in den beiden Phasen mit dem Verteilungskoeffizienten α :

$$\alpha = \frac{c(\text{Phase A})}{c(\text{Phase B})}$$

Chemische Gleichgewichte spielen auch bei dem **Löslichkeitsprodukt L** eine Rolle. Gibt man nur so viel Lösungsmittel zu einer Substanz, dass sich nicht alles auflöst, bleibt das Ungelöste als Bodenkörper zurück. Über diesem Bodenkörper befindet sich - wenn das System im Gleichgewicht ist - eine gesättigte Lösung der Substanz. Hier kann auch das MWG formuliert werden.

A_aB_b sei ein Salz, das in seine Ionen A^{i+} und B^{j-} dissoziiert. Die Reaktionsgleichung der Dissoziation lautet:



Daraus ergibt sich das MWG:

$$K = \frac{c^a(A^{i+}) \cdot c^b(B^{j-})}{c(A_aB_b)}$$

Bei vorhandenem Bodenkörper kann man $c(A_aB_b)$ als konstant ansehen. Deshalb können die beiden Konstanten dieser Gleichung, K und $c(A_aB_b)$ zu einer neuen Konstanten L zusammengefasst werden. L wird als Löslichkeitsprodukt bezeichnet. Es gilt dann:

$$L = c^a(A^{i+}) \cdot c^b(B^{j-})$$

Die Dimension von L ist durch die Zahlen a und b festgelegt: $\text{mol}^{a+b} \cdot \text{L}^{-(a+b)}$.

Im Folgenden wird die Anwendung des Löslichkeitsprodukts anhand von Beispielen erläutert:

1. Silberchlorid

Silberchlorid (AgCl) ist ein schwerlösliches Salz:

$$L_{\text{AgCl}} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

In der gesättigten Lösung ist also die Konzentration an Silber-Ionen:

$$\begin{aligned}c(\text{Ag}^+) &= c(\text{Cl}^-) = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10} \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

Wird eine gesättigte Lösung von AgCl in einer NaCl-Lösung ($c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$) hergestellt (= gleichioniger Zusatz), so ist $c(\text{Cl}^-)$ fast gleich $0,1 \text{ mol/L}$. Die Silberionen-Konzentration berechnet sich nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned}L_{\text{AgCl}} &= c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \\ &= c(\text{Ag}^+) \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \\ &\Leftrightarrow c(\text{Ag}^+) = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

In dieser Lösung sinkt also die Silberionen-Konzentration um vier Zehnerpotenzen, sodass trotz der erhöhten Chloridionen-Konzentration das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid nicht überschritten wird. Das System hat gemäß dem Prinzip von Le Chatelier reagiert.

2. Bleichlorid

Bleichchlorid (PbCl_2) ist nicht ganz so schwerlöslich wie Silberchlorid:

$$L_{\text{PbCl}_2} = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

Da aufgrund der Summenformel PbCl_2 nach der Dissoziation für jedes Blei-Ion (Pb^{2+}) zwei Chlorid-Ionen (Cl^-) existieren, gilt:

$$c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot c(\text{Pb}^{2+}) \quad \text{bzw.} \quad c(\text{Pb}^{2+}) = 0,5 \cdot c(\text{Cl}^-)$$

Die Konzentration an Blei-Ionen berechnet sich nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned}L_{\text{PbCl}_2} &= c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-) \\ &= c(\text{Pb}^{2+}) \cdot (2 \cdot c(\text{Pb}^{2+}))^2 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3} \\ &= 4 \cdot c^3(\text{Pb}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3} \\ &\Leftrightarrow c(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt[3]{0,5 \cdot 10^{-5} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

Die Konzentration an Chlorid-Ionen ist doppelt so hoch und berechnet sich aus:

$$c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot c(\text{Pb}^{2+}) = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Löst man PbCl_2 in einer Natriumchlorid-Lösung ($c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$), sinkt die Konzentration an Blei-Ionen. Zur Vereinfachung nimmt man an, dass $c(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$ ist. Dann ist wegen

$$L_{\text{PbCl}_2} = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot (0,1)^2 \text{mol}^2 \text{L}^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

die Konzentration an Blei-Ionen $c(\text{Pb}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, d.h. ca. eine Zehnerpotenz geringer als ohne zusätzliche Chlorid-Ionen (= gleichioniger Zusatz). Exakt kann man diese Konzentration mit folgendem Ansatz berechnen:

$$c(\text{Pb}^{2+}) \cdot (2 \cdot c(\text{Pb}^{2+}) + 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

Diese Gleichung ergibt $c(\text{Pb}^{2+}) = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Dieses Ergebnis zeigt, dass die oben durchgeführte Vereinfachung gerechtfertigt ist. Erst wenn der Zahlenwert des Löslichkeitsprodukts $L \geq 10^{-3}$ wird, führt die Vereinfachung zu merklichen Abweichungen.

Die **Löslichkeit** einer Substanz ist definiert als Masse an gelöster Substanz in 100 g Lösungsmittel. Beispiel: Eine gesättigte Lösung von Kaliumperchlorat (KClO_4) in Wasser bei 20 °C ist 1,7 %ig. 100 g dieser Lösung enthalten also 98,3 g Wasser und 1,7 g KClO_4 . Die Löslichkeit beträgt also 1,7 g/100 g Wasser. Soll $c(\text{KClO}_4)$ dieser Lösung berechnet werden, so wird die Dichte der Lösung benötigt. Sie beträgt $\rho = 1,0105 \text{ g/mL}$. Mit $M(\text{KClO}_4) = 138,55 \text{ g/mol}$ erhält man $c(\text{KClO}_4) = 0,124 \text{ mol/L}$. Das Löslichkeitsprodukt berechnet sich daraus zu $L_{\text{Kaliumperchlorat}} = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.

Versuche Praktikumstag 1:

2.1.1., 2.1.2., 2.1.3., 2.1.4., 2.1.5., 2.1.6., 2.1.7., 2.1.8., 2.1.9.

Das Vorpraktikum

Dieses Vorpraktikum soll Ihnen die während des Praktikums benötigten Handgriffe und Techniken im Labor näherbringen. Der Assistent wird Ihnen Aufbau und Umgang mit den Geräten vor jedem Versuch des Vorpraktikums zeigen und auf die sicherheitsrelevanten Aspekte eingehen. Danach führen Sie die Versuche selbstständig unter Aufsicht des Assistenten aus.

2.1.1. Umgang mit dem Bunsenbrenner

Allgemeines: Bunsenbrenner und Teclubrenner benutzt man im Labor zum kurzzeitigen Erhitzen kleinerer Gefäße wie Reagenzgläser, Bechergläser oder Porzellanschalen. Auch einfache Glasbearbeitung wird mit diesen Brennern durchgeführt.

Vor Inbetriebnahme des Brenners wird seine Luftzufuhr geschlossen. Danach wird er an den gelben Hahn (Brenngas G) am Labortisch bzw. Abzug angeschlossen (auf festen Sitz des Schlauches achten). Die Gaszufuhr am Brenner und der Gashahn werden geöffnet und die Flamme gezündet. Der Brenner brennt mit einer leuchtenden, gelben Flamme. Mit Öffnen der Luftzufuhr wird die Flamme blau. Bei voller Luft- und Gaszufuhr besteht die Brennerflamme aus mehreren Zonen:

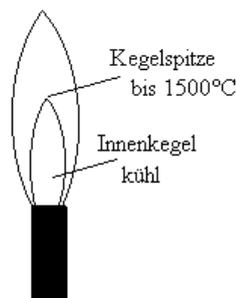


Abbildung 1: Flammzonen.

Die Spitze des inneren Kegels ist der heißeste Punkt der Flamme. Dort können Temperaturen von bis zu 1500 °C auftreten. Das Innere des Kegels ist demgegenüber eine relativ kühle Zone. Dort befindet sich noch nicht verbranntes Gas-Luft-Gemisch.

Materialien: Bunsenbrenner, Magnesiastäbchen, Draht, Reagenzglasklammer

Durchführung: Lassen Sie sich die korrekte Bedienung des Brenners vorher vom Assistenten zeigen. Die unterschiedlichen Flammenzonen lassen sich mit Hilfe eines Magnesiastäbchens zeigen. Halten Sie ein Magnesiastäbchen in die verschiedenen Zonen der Brennerflamme. Es wird nur über der Spitze des inneren Kegels hell aufleuchten. Versuchen Sie dasselbe auch mit einem Stück Draht (Vorsicht: Holzklammer verwenden!).

Entsorgung: Benutzte Magnesiastäbchen oder Draht können nach dem Abkühlen in den Behälter für Feststoffabfälle gegeben werden.

2.1.2. Umgang mit Reagenzgläsern

Allgemeines: Das Reagenzglas ist ein Gefäß, in dem kleine Mengen Flüssigkeit erhitzt werden können. Beim Erhitzen passiert es leicht, dass durch einen Siedeverzug die heiße Flüssigkeit herausspritzt und in ungünstigen Fällen Haut und Gesicht verbrüht oder gar verätzt. Darum darf beim Erhitzen das Reagenzglas nie mit der Öffnung auf einen Menschen zeigen. Lösungen sollten generell im Abzug erhitzt werden.

Chemikalien Versuchsteil I: 2 g Natriumchlorid (NaCl)

Materialien Versuchsteil I: Reagenzglas, Stopfen, Reagenzglasklammer, Bunsenbrenner, Reagenzglasständer

Durchführung Versuchsteil I: Füllen Sie in ein Reagenzglas etwa 3 Finger hoch entionisiertes Wasser. Versuchen Sie durch schrittweises Einfüllen und Schütteln zuerst bei Raumtemperatur das Salz zu lösen. Prüfen Sie dabei mit der Hand die Temperatur des Reagenzglases.

Lässt sich das Salz nicht mehr weiter lösen (nach ca. 2-3 Minuten schütteln), erwärmen Sie das Reagenzglas über dem Brenner. Dabei halten Sie das Reagenzglas mit der Öffnung immer von sich und den anderen weg und schwenken es mit Hilfe der Reagenzglasklammer über dem Brenner, bis sich das Salz löst. Danach geben Sie unter Erwärmen weiter Natriumchlorid in kleinen Portionen zu. Die Lösung darf beim Erwärmen nie zur Ruhe kommen, da sonst ein Siedeverzug (plötzliches Aufkochen und Herausspritzen) erfolgen kann. Das Erhitzen von Reagenzgläsern sollte daher generell nur im Abzug erfolgen. Lässt sich das Salz auch in der Hitze nicht mehr lösen, stellen Sie das Reagenzglas in den Ständer und lassen es 15 Minuten abkühlen.

Entsorgung Versuchsteil I: Die Lösung kann im Ausguss entsorgt werden.

Chemikalien Versuchsteil II: gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung (NaHCO₃), Methylrot-Lösung, 1 M Essigsäure (CH₃COOH)

Materialien Versuchsteil II: Reagenzglas, Pasteurpipette, Stopfen, Reagenzglasständer

Durchführung Versuchsteil II: Im Reagenzglas werden 2-3 mL der gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung mit 2 Tropfen Methylrot und tropft wiederum 1 M Essigsäure in kleinen Anteilen bis zum Farbumschlag zu. Durch Schütteln des Reagenzglases kann leicht und sauber eine vollständige Durchmischung erzielt werden.

Entsorgung Versuchsteil II: Die Lösung wird neutral im Ausguss entsorgt.

2.1.3. Filtrieren

Allgemeines: Neben dem normalen Filtrieren mit einem Glastrichter und einem gefalteten Filterpapier (Faltenfilter) gibt es im Labor noch die Möglichkeit, mit dem *Büchnertrichter* (Nutsche) zu arbeiten. Der Büchnertrichter wird, mit einer Dichtung versehen, auf eine spezielle dickwandige Saugflasche gesteckt und diese an eine Vakuumpumpe angeschlossen (eine Pumpe befindet sich in jeder Box). Der Büchnertrichter besitzt einen durchlöcherten Porzellanboden. Auf diesen Boden wird ein passendes, rundes Filterpapier gelegt und mit etwas Flüssigkeit angefeuchtet. Wird die Vakuumpumpe betätigt, so bewirkt der Unterdruck in der Saugflasche einen Saugeffekt durch das Filterpapier.

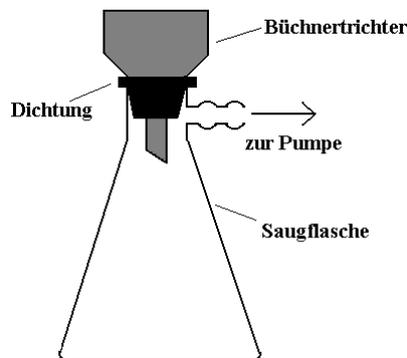


Abbildung 2: Aufbau zum Filtrieren mit dem Büchnertrichter.

Chemikalien: Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), 1 M Schwefelsäure (H_2SO_4)

Materialien: 100 mL Becherglas, Waage, Spatel, Pasteurpipette, Büchnertrichter mit Saugflasche, Rundfilter, Vakuumpumpe

Durchführung: Füllen Sie ein 100 mL Becherglas mit etwa 50 mL entionisiertem Wasser. Lösen Sie darin 2 g Calciumchlorid. Tropfen Sie mit einer Pasteurpipette so lange 1 M Schwefelsäure hinzu, bis sich kein weiterer, weißer Niederschlag mehr bildet. Lassen Sie sich vom Assistenten die Handhabung der Vakuumpumpe erklären und nutschen Sie danach mit dem

Büchnertrichter den Niederschlag ab. Hat das Filterpapier wirklich alle Teilchen des entstandenen Calciumsulfats (CaSO_4) zurückgehalten? Tropfen Sie in die filtrierte Lösung weitere zwei Tropfen Schwefelsäure. Bildet sich wieder ein Niederschlag, wiederholen Sie das Abnutschen und Zutropfen so lange, bis sich kein neuer Niederschlag mehr bildet. Diese Methode eignet sich sehr gut zum quantitativen (= vollständigen) Ausfällen von Substanzen.

Entsorgung: Die Lösung wird neutral im Ausguss entsorgt. Der Niederschlag wird zusammen mit dem Filterpapier getrocknet und in den Feststoffabfall gegeben.

2.1.4. Umgang mit dem Scheidetrichter

Allgemeines: Der Scheidetrichter wird im Labor zum Trennen von zwei flüssigen, nicht miteinander mischbaren Phasen benutzt. Er wird nach dem Befüllen mit einem PVC-Stopfen (nach Möglichkeit kein Glasstopfen) geschlossen. Der Inhalt wird durch kräftiges Schütteln durchmischt. Dabei wird der Scheidetrichter mit einer Hand an dem Hahnstück gehalten, während die andere Hand den Stopfen gut festhält. Beim Durchmischen von Lösungen kann aufgrund des Dampfdruckes des Lösungsmittels oder durch Gasbildung infolge einer Reaktion der Innendruck beim Schütteln steigen. Um ein plötzliches Herausspringen des Stopfens zu vermeiden, sollte der Scheidetrichter zwischendurch mit dem Stopfen nach unten gehalten und über den Hahn entlüftet werden. Danach kann der Scheidetrichter wieder zurück in seinen Haltering gehängt werden. Arbeiten Sie mit dem Scheidetrichter bitte immer im Abzug!

Chemikalien: Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3), Iod-Kaliumiodid-Lösung (I_2/KI), Petrolether, 0,1 M Essigsäure (CH_3COOH)

Materialien: 250 mL Becherglas, Pasteurpipette, 250 mL Scheidetrichter mit passendem Haltering und PVC-Stopfen, 10 mL Messzylinder, Stativmaterial

Durchführung: Abzug! Handschuhe!

Lösen Sie in einem Becherglas 4,5 g Natriumhydrogencarbonat in etwa 50 mL Wasser und geben Sie 1 Pasteurpipette Iod-Kaliumiodid-Lösung hinzu. Bringen Sie nach Anweisung des Assistenten den Haltering für den Scheidetrichter im Abzug an. Füllen Sie die Lösung in einen kleinen Scheidetrichter und geben Sie 50 mL Petrolether (Vorsicht brennbar!) und 10 mL 0,1 M Essigsäure hinzu. Verschließen Sie den Scheidetrichter mit einem PVC-Stopfen und schütteln Sie kräftig. Vorsicht Gasbildung! Entlüften Sie mehrmals. Nachdem Sie ca. 2 min die Lösung gut durchgeschüttelt haben, hängen Sie den Scheidetrichter in den Haltering. Nachdem sich die Phasen getrennt haben, werden Sie bemerken, dass sich auch der Petrolether (obere Phase) violett gefärbt hat. Diese Farbe rührt von den Iod-Molekülen (I_2) her, die Sie vorher mit der Iod-Kaliumiodid-Lösung in die wässrige Phase gegeben

haben. Da die Iodmoleküle sich viel besser in Petrolether lösen als in Wasser, haben sie die Phasengrenze überschritten und sich in der organischen Petrolether-Phase angereichert. Das Herauslösen einer Substanz aus einer Phase und Überführung in die andere nennt man Extraktion. In diesem Fall ist es eine Flüssig/Flüssig-Extraktion.

Entsorgung: Vor der Entsorgung muss das elementare Iod umgesetzt werden. Zum Vorgehen siehe Abschnitt „Entsorgung reaktiver Stoffe“ in Kapitel 1.5. Entsorgung (S. 5). Nach der vollständigen Umsetzung des elementaren Iods werden beide Phasen neutral in den Behälter für organische Lösungsmittelabfälle gegeben.

Lösungen und Mischungen

2.1.5. Lösen von Kupfersulfat

Allgemeines: Das blaue Kupfersulfat enthält eine gewisse Menge sogenanntes Kristallwasser. Das darin enthaltene Cu^{2+} -Ion ist für die blaue Farbe verantwortlich. Wird ihm dieses Kristallwasser entzogen, so wird es weiß. Das weiße Kupfersulfat wird auch als wasserfreies Kupfersulfat bezeichnet.

Enthält ein Salz Kristallwasser, so wird dies in folgender Weise in der Summenformel angegeben: $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Das Salz Bariumchlorid enthält also im Kristall zwei Moleküle Wasser auf ein Molekül Bariumchlorid, d.h. das Molverhältnis in diesem Kristall zwischen BaCl_2 und H_2O beträgt 1:2. Die Wassermoleküle sind in das Kristallgitter eingebaut.

Chemikalien: Blaues Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$)

Materialien: kleine Porzellanschale, Waage, Spatel, Dreifuß, Drahtnetz, Bunsenbrenner, Tiegelzange, Reagenzglas, Reagenzglasständer, Thermometer

Durchführung: Abzug! Eine kleine Porzellanschale wird auf einer Waage (Genauigkeit mind. $\pm 0,1$ g; Assistenten befragen) gewogen und anschließend 1 g blaues Kupfersulfat zugegeben. Die Masse der Porzellanschale sowie das exakte Gesamtgewicht werden notiert. Die Porzellanschale wird im Abzug mittels Dreifuß und Drahtnetz über dem Bunsenbrenner erhitzt. Dabei sollte mit dem Bunsenbrenner so lange unter der Porzellanschale gefächelt werden, bis sich das Kupfersulfat von blau bis „schmutzig“ weiß verfärbt hat.

Nach dem Abkühlen wird zügig die Massendifferenz bestimmt. Sie gibt die Masse des Kristallwassers an. Jetzt lässt sich mit Hilfe der Atommassen (s. Periodensystem) errechnen, wie viel Mol Kristallwasser pro Mol Kupfersulfat abgegeben wurden. Das Molverhältnis und x werden berechnet und protokolliert.

Das wasserfreie Kupfersulfat wird nun in ein Reagenzglas gefüllt und in 3 mL Wasser gelöst. Mit einem Thermometer werden die Temperaturveränderungen bestimmt.

Aufgaben: Berechnen Sie x . Erklären Sie eine evtl. auftretende Temperaturdifferenz beim Lösen von wasserfreiem Kupfersulfat mit Hilfe der Fachbegriffe der Thermodynamik.

Entsorgung: Festes Kupfersulfat wird im Behälter für Feststoffabfälle entsorgt. Kupfersulfathaltige Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

Verteilungsgleichgewichte

2.1.6. Extraktion

Allgemeines: Wasser und Dichlormethan sind praktisch nicht miteinander mischbar. Werden beide in ein Gefäß gegeben, bilden sich schnell zwei Schichten: eine wässrige und eine organische Phase. Da die Dichte von Dichlormethan höher ist als die von Wasser, schwimmt in diesem Falle die wässrige auf der organischen Phase. Mischt man andererseits z.B. Benzin mit Wasser, so schwimmt die organische auf der wässrigen Phase, da die Dichte des Benzins geringer ist als die von Wasser.

Iod löst sich in Dichlormethan wesentlich besser als in Wasser. Damit es sich überhaupt nennenswert in Wasser löst, wird zu dem Iod das Salz Kaliumiodid (KI) gegeben, sodass eine Iod/Kaliumiodid-Lösung entsteht. In beiden Phasen ist Iod mit unterschiedlicher Konzentration löslich. Quantitativ lässt sich das mit dem Nernstschen Verteilungskoeffizienten α ausdrücken:

$$\alpha = \frac{c(\text{Phase A})}{c(\text{Phase B})}$$

Chemikalien: Dichlormethan (CH_2Cl_2), Iod/Kaliumiodid-Lösung (I_2/KI), Kaliumiodid (KI)

Materialien: Messzylinder, Messpipette, Reagenzglasständer, Reagenzglas mit passendem Gummistopfen, Pasteurpipette, Spatel, 5 mL Messpipette

Durchführung: Abzug! Handschuhe! Das Reagenzglas darf beim Schütteln nicht mit dem Daumen verschlossen werden.

1 mL der ausgegebenen Iod/Kaliumiodid-Lösung wird in einem Messzylinder mit Wasser auf das 20fache verdünnt. Dazu werden zu 1 mL der Lösung 19 mL Wasser hinzugegeben.

Versuchsteil 1: Reversibler Phasenübergang

In ein Reagenzglas werden mit der Messpipette 5 mL der hergestellten Lösung und 5 mL Dichlormethan pipettiert. Zum korrekten Umgang mit der Messpipette siehe „Allgemeines“ in Kapitel 2.2.1. (S. 43). Das Reagenzglas wird kräftig geschüttelt. Was ist zu beobachten?

Die organische (untere) Phase wird nun mit einer Pasteurpipette abgesaugt und in ein anderes Reagenzglas überführt. Nach Zugabe von 5 mL Wasser und einiger Kristalle KI wird wieder kräftig geschüttelt. Was ist nun zu beobachten?

Versuchsteil 2: Wirksamkeit vielfacher bzw. einmaliger Extraktion

In zwei Reagenzgläser werden je 5 mL der hergestellten, verdünnten Iod/Kaliumiodid-Lösung pipettiert. Im ersten Reagenzglas wird dreimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert, indem zunächst 5 mL Dichlormethan zugegeben, kräftig geschüttelt und anschließend die Dichlormethanphase mit der Pasteurpipette abgesaugt wird. Die letzte Fraktion wird in einem Reagenzglas zum Vergleich aufbewahrt. Im zweiten Reagenzglas wird solange mit jeweils 1 mL Dichlormethan extrahiert, bis die Dichlormethanphase in etwa die gleiche Färbung aufweist wie die Vergleichsprobe aus dem ersten Reagenzglas. Welche der beiden Extraktionen ist effektiver?

Entsorgung: Vor der Entsorgung muss das elementare Iod umgesetzt werden. Zum Vorgehen siehe Abschnitt „Entsorgung reaktiver Stoffe“ in Kapitel 1.5. (S. 5). Nach der vollständigen Umsetzung des elementaren Iods werden die Lösungen in den Behälter für organische Lösungsmittelabfälle gegeben.

2.1.7. Diffusion

Allgemeines: In zwei ursprünglich getrennten, aber mischbaren Phasen verschwindet im Laufe der Zeit durch Diffusion die Phasengrenze und das Konzentrationsgefälle, auch ohne mechanisches Vermischen der Phasen z.B. durch Umrühren oder Schütteln. Dies geschieht aufgrund der temperaturabhängigen Brownschen Molekularbewegung.

Chemikalien: Riboflavin-Lösung, Glycerin/Wasser-Lösung (1:1)

Materialien: Reagenzglas, Reagenzglasständer, Pasteurpipette

Durchführung: Ein Reagenzglas wird ca. 3 cm hoch mit der ausgegebenen Riboflavin-Lösung gefüllt. Danach wird die Riboflavin-Lösung vorsichtig mit Hilfe einer Pasteurpipette mit der ausgegebenen Glycerin/Wasser-Lösung (1:1) unterschichtet, indem die Pasteurpipette bis auf den Grund des Reagenzglases gebracht wird und dort vorsichtig geleert wird. Dabei sollten sich die beiden Phasen nach Möglichkeit nicht miteinander vermischen. Das Reagenzglas wird an einen ruhigen Ort gestellt und eine Weile nicht mehr bewegt.

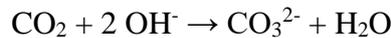
Aufgaben: Beobachten Sie die Phasengrenze und die Färbung über einen längeren Zeitraum. Protokollieren und erklären Sie Ihre Beobachtungen. Nimmt die Entropie bei diesem Prozess zu oder ab?

Entsorgung: Die Lösung wird im Ausguss entsorgt.

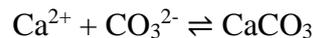
Chemische Gleichgewichte, Massenwirkungsgesetz

2.1.8. Das Kalkgleichgewicht

Allgemeines: Carbonat (CO_3^{2-}) lässt sich aus Kohlendioxid und Hydroxid-Ionen herstellen:



Kalk bzw. Calciumcarbonat (CaCO_3) ist das Calciumsalz der Kohlensäure (H_2CO_3). In wässriger Lösung besteht folgendes Gleichgewicht:



Das Carbonat-Anion (CO_3^{2-}) steht wiederum im Gleichgewicht mit physikalisch gelöstem Kohlendioxid (CO_2) und Hydrogencarbonat (HCO_3^-):



Dieses Gleichgewicht wird auch als Kalkgleichgewicht bezeichnet. Bringt man also Kohlendioxid in eine Kalklösung ein, so verringert sich aufgrund der Bildung von Hydrogencarbonat die Carbonat-Konzentration. Das Löslichkeitsprodukt $L_{\text{Calciumcarbonat}}$ des Kalks (CaCO_3) wird unterschritten. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier geht aus dem Bodenkörper gerade so viel Calciumcarbonat in Lösung, bis das Produkt aus Carbonat- und Calcium-Ionen wieder den Wert des Löslichkeitsprodukts $L_{\text{Calciumcarbonat}}$ besitzt. In der unbelebten Natur tritt diese Reaktion z.B. in Kalkgebirgen (Tropfsteinbildung) auf. Aber auch lebende Organismen wie Muscheln oder Schnecken bedienen sich unter anderem dieser Reaktion, um Kalkgehäuse zu bilden.

Chemikalien: Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Trockeneis ($\text{CO}_{2(s)}$)

Materialien: Spatel, 100 mL Becherglas, 250 mL Erlenmeyerkolben, Trichter, Faltenfilter, gewinkeltes Glasrohr mit ausgezogener Spitze, kleiner Erlenmeyerkolben mit passendem, durchbohrten Stopfen, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser), Reagenzglas

Durchführung: Eine Spatelspitze Calciumhydroxid wird in einem 100 mL Becherglas in ca. 50 mL Wasser unter starkem Rühren gelöst. Die

Lösung wird vom unlöslichen Rest in einen 250 mL Erlenmeyerkolben abfiltriert.

In einen weiteren Erlenmeyerkolben wird etwas Trockeneis gegeben. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem durchbohrten Stopfen, in dem ein gebogenes, an der Spitze etwas ausgezogenes Glasrohr steckt, verschlossen. Dieses Glasrohr wird nun in die Calciumhydroxid-Lösung getaucht und der Erlenmeyerkolben mit dem Trockeneis mit Hilfe eines 30-40 °C warmen Wasserbads erwärmt. Der einsetzende CO₂-Strom wird nun so lange in die klare Lösung eingeleitet, bis eine starke Trübung einsetzt.

Einen Teil der erhaltenen trüben Lösung wird etwa einen Finger hoch in ein Reagenzglas gefüllt und auch hier Kohlendioxid eingeleitet, bis die Trübung sich wieder aufgelöst hat.

Aufgaben: Wie kommt die Trübung der Calciumhydroxid-Lösung beim Einleiten von Kohlendioxid zustande? Welche Reaktion führte zur Klärung der Lösung im Reagenzglas? Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen.

Entsorgung: Das Filterpapier wird getrocknet und im Behälter für Feststoffabfälle entsorgt. Die Lösungen werden neutral im Ausguss entsorgt.

2.1.9. Die Iodstärke-Reaktion

Allgemeines: Iod reagiert mit Stärkelösung unter intensiver Blaufärbung, die durch die Ausbildung einer Einschlussverbindung (Iodstärke) verursacht wird. Es bildet sich ein Gleichgewicht aus, welches bei Raumtemperatur auf der Seite des Produktes liegt, d.h. die Konzentration des Produktes ist im Gleichgewicht höher als die der Edukte:



Wird nun die Temperatur geändert, verschiebt sich das temperaturabhängige Gleichgewicht gemäß dem Prinzip von Le Chatelier in Richtung der Edukte. Anhand der Blaufärbung lässt sich bei der Durchführung des Versuches gut erkennen, in welche Richtung sich das Gleichgewicht verschiebt.

Chemikalien: 0,5 %ige Stärkelösung ($w = 0,005$), 0,3 %ige Iod/Kaliumiodid-Lösung ($w \approx 0,003$)

Materialien: Reagenzglas (2x), Messpipette, Wasserbad (Heizplatte und 250 mL Becherglas mit Wasser), Thermometer

Durchführung: In zwei Reagenzgläser werden je 10 mL verdünnte Stärkelösung und einige Tropfen verdünnte Iod/Kaliumiodid-Lösung gegeben. Eines der beiden Reagenzgläser wird nun in einem Wasserbad, bestehend aus einem mit ca. 180 mL Wasser gefüllten 250 mL Becherglas, mit Hilfe einer Heizplatte langsam auf ca. 60 °C erwärmt. Beim Erreichen dieser Temperatur

wird das Reagenzglas aus dem Wasserbad genommen und neben das als Vergleich dienende zweite Reagenzglas gestellt. Die auftretenden Farbveränderungen werden protokolliert.

Aufgaben: Erklären Sie eintretende Farbveränderungen anhand der Reaktionsgleichung (1). Geben Sie an, ob die Hin- oder Rückreaktion endo- bzw. exotherm ist (Hinweis: Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, lässt sich hier das Prinzip von Le Chatelier anwenden).

Entsorgung: Vor der Entsorgung muss das elementare Iod umgesetzt werden. Zum Vorgehen siehe Abschnitt „Entsorgung reaktiver Stoffe“ in Kapitel 1.5. (S. 5). Nach der vollständigen Umsetzung des elementaren Iods werden die Lösungen im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.2. Praktikumstag 2

2.2.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 2

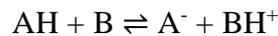
Stichworte:

- *Säuren und Basen*: Säure-Base-Begriff nach Brönsted und nach Lewis, Donator, Akzeptor, Proton, Säurerest, Protolyse, amphoter, Ampholyt, konjugierte Säure/Base, pH-Wert, Dissoziationsgleichgewicht, pK_S -Wert, pK_B -Wert, starke und schwache Säure/Base
- *Puffer*: Puffergleichung, Herstellung von Puffern
- *Titrationen*: Titrationskurven, Äquivalenzpunkt, Neutralpunkt, Pufferbereich, Indikatoren, Titer
- *Redoxreaktionen*: Oxidationszahlen, Oxidation, Reduktion, Elektronenakzeptor und -donator, Oxidations- und Reduktionsmittel, Aufstellen von Reaktionsgleichungen
- *Galvanische Elemente und Elektrolyse*: Vorgänge an der Kathode und der Anode, Daniell-Element, Potentialdifferenz, Überspannung
- *Spannungsreihe*: Redoxkette, Eigenspannung, Normalwasserstoffelektrode, Standard-Reduktionspotentiale
- *Nernstsche Gleichung*: Konzentrations- und pH-Abhängigkeit des Reduktionspotentials, Zusammenhang zwischen ΔG und ΔE
- *Übergangsmetalle*: Elektronenkonfiguration, d-Orbitale, Besetzungsregeln, essentielle Funktionen der Übergangsmetalle in der Natur
- *Komplexverbindungen*: Definition Komplex-/Koordinationsverbindungen, Liganden, Zentralatom, mehrzählige Liganden, Nomenklaturregeln, Chelatkomplexe
- *Geometrie und Isomerie von Komplexen*: Definition Isomerie, geometrische Grundkörper, Koordinationszahl, Spiegelebene, cis/trans
- *Stabilität von Komplexen*: Komplexbildungskonstante, ionische/kovalente Bindungen, Definition Lewis-Säure/-Base, HSAB-Konzept
- *Quantitative Analyse*: Funktionsweise eines Ionenaustauschers

Säure-Base-Chemie

Säurestärke, K_S -Wert und pH-Wert

Die Übertragung eines Protons (H^+) von einem Molekül auf ein anderes ist eine der einfachsten, schnellsten und häufigsten chemischen Reaktionen. Protonenübertragungen treten ein, wenn ein Molekül aus einer bestimmten Bindung A-H den Wasserstoff ohne Bindungselektronen (= H^+) freisetzen kann und ein anderer Stoff das H^+ -Ion an einer bestimmten Struktur B wieder bindet. Der abgebende Stoff ist nach Brönstedt eine Säure, der aufnehmende eine Base:

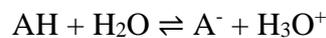


Merken Sie:

Säure = Protonendonator (gibt Protonen ab)

Base = Protonenakzeptor (nimmt Protonen auf)

Die Tendenz einer Säure, ihren Wasserstoff als Proton abzugeben, ist von Säure zu Säure unterschiedlich. Man unterscheidet starke (haben eine große Tendenz, ihr Proton abzugeben) und schwache (haben eine geringere Tendenz, ihr Proton abzugeben) Säuren. Ein Zahlenwert, der die Stärke einer Säure beschreibt, ist der K_S -Wert (bzw. pK_a - oder pK_S -Wert). Der **K_S -Wert** ist die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation der Säure in Wasser:



$$K_S = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(AH) \cdot c(H_2O)}$$

Hat die Dissoziationskonstante K_S der Säure einen großen Wert, so liegt das Gleichgewicht der Dissoziation auf der rechten Seite, d.h. die Säureteilchen dissoziieren im Wasser zum größten Teil und es handelt sich um eine starke Säure. Kleine Dissoziationskonstanten dagegen weisen auf eine schwache Säure hin: Das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite, der größte Teil der Säure liegt undissoziiert vor.

Statt des K_S -Wertes wird oft der **pK_S -Wert** als Maß für die Säurestärke genutzt:

$$pK_S = -\log(K_S)$$

Kleine oder negative pK_S -Werte zeigen an, dass die Säure stark ist, große Werte, dass sie schwach ist. Da es auch verschieden starke Basen gibt, lässt sich auf analoge Weise auch ein K_B -Wert bzw. ein pK_B -Wert definieren (s. Lehrbücher).

Das aus einer Säure HA durch Deprotonierung stammende Anion A^- kann H^+ wieder aufnehmen und ist daher definitionsgemäß eine Base, nämlich die

konjugierte Base von HA. Ebenso entsteht aus der Base B durch Protonierung die konjugierte Säure BH^+ . An Säure-Base-Reaktionen sind daher stets zwei **konjugierte Säure-Base-Paare** beteiligt. Der pK_S -Wert einer Säure und der pK_B -Wert ihrer konjugierten Base hängen in wässriger Lösung wie folgt zusammen:

$$pK_S + pK_B = 14$$

$$K_S + K_B = 10^{-14}$$

Das bedeutet: Je stärker die Säure, desto schwächer die konjugierte Base und umgekehrt.

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz

Eine für schwache Säuren und Basen ebenfalls interessante Größe ist der Dissoziationsgrad oder **Protolysegrad α** :

$$\alpha = \frac{\text{protolysierte Teilchen}}{\text{gelöste Teilchen vor Protolyse}}$$

Ist C die Gesamtkonzentration an Säure bzw. Base vor der Protolyse, so kann man im Falle einwertiger Säuren das MWG schreiben:

$$K_\alpha = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = C \left(\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \right)$$

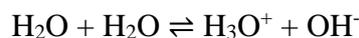
Ist α klein, so kann vereinfacht werden zu

$$K_S = C \cdot \alpha^2 \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_S}{C}}$$

Dieses sogenannte Ostwaldsches Verdünnungsgesetz sagt aus, dass der Dissoziationsgrad mit zunehmender Verdünnung der Lösung (abnehmender Konzentration der Säure bzw. Base) größer wird.

Ionenprodukt des Wassers

In wässrigen Systemen muss in die Beschreibung von Säure-Base-Reaktionen die Eigenschaft des Wassers einbezogen werden, sowohl als Säure wie als Base fungieren zu können (= **Ampholyt**). In einer Gleichgewichtsreaktion protoniert ein Molekül Wasser ein zweites zum Hydroxonium-Ion H_3O^+ und es entsteht zugleich das Hydroxid-Ion OH^- :



Dieser Vorgang wird als Autoprotolyse bezeichnet und häufig auch verkürzt geschrieben:



Diese Gleichgewichtsreaktion lässt sich wieder durch eine Gleichgewichtskonstante K beschreiben:

$$K = \frac{c(H^+) \cdot c(OH^-)}{c(H_2O)}$$

Diese hat jedoch bei Normaltemperatur einen sehr kleinen Wert. Es sind nur sehr wenige der neutralen Wassermoleküle protoniert bzw. deprotoniert. Daher bezieht man die praktisch konstante Konzentration des Wassers ($c(H_2O) = 55 \text{ mol/L}$) in die Konstante K mit ein und formuliert das sogenannte Ionenprodukt des Wassers K_W :

$$K_W = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

Demnach sind die Konzentrationen von H^+ und OH^- in reinem, entionisiertem Wasser je 10^{-7} mol/L . Diese Konzentrationen sind sehr gering, aber durchaus messbar. Gibt man nun eine Säure (z.B. HCl) in reines Wasser, so werden viel mehr Wassermoleküle protoniert, $c(H^+)$ wird größer als 10^{-7} mol/L . Eine Base dagegen (z.B. NH_3) deprotoniert weitere amphotere Wassermoleküle, $c(OH^-)$ nimmt zu und die H^+ -Ionenkonzentration sinkt wegen der Konstanz von K_W unter 10^{-7} mol/L .

pH-Wert

Auf diesem Zusammenhang beruht die Definition des pH-Wertes als Maß der H^+ -Konzentration einer Lösung. Um den Umgang mit negativen Exponenten zu vermeiden, wird definiert:

$$pH = -\log(c(H^+))$$

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration.

Analog kann man auch für Laugen definieren:

$$pOH = -\log(c(OH^-))$$

Mit dem Ionenprodukt des Wassers gilt:

$$pH + pOH = 14$$

Auf diese Weise lässt sich der pH-Wert leicht aus einem bekannten pOH-Wert bestimmen bzw. umgekehrt.

Puffer

Liegt neben einer schwachen Säure auch ihr Salz in derselben Lösung vor, z.B. wenn die Säure partiell mit Base neutralisiert wurde, so muss in der Ableitung des pH-Wertes auch die Konzentration von A^- berücksichtigt werden. Dies kommt in der Henderson-Hasselbalch-Gleichung zum Ausdruck:

$$pH = pK_S + \log \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

Ist das Verhältnis von A^- zu HA 1:1, dann gilt: $pH = pK_S$. In Pufferlösungen derartiger Zusammensetzung ändert sich der pH-Wert bei begrenztem Zusatz weiterer Säure oder Base kaum, weil entweder die Salzionen A^- zusätzliche Protonen zur undissoziierten Säure HA abfangen, oder HA -Moleküle zusätzliche Base unter Bildung von A^- neutralisieren. Pufferlösungen dienen daher im Labor zur Aufrechterhaltung eines definierten pH-Wertes und kommen auch in der Natur in vielen Bereichen vor.

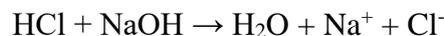
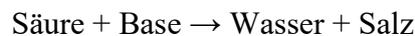
Enthalten Lösungen Salze, deren Ionen konjugierte Base oder Säure einer schwachen Säure bzw. Base sind (z.B. Natriumacetat als Salz der schwachen Essigsäure; Ammoniumsulfat als Salz der schwachen Base Ammoniak), so ist deren pH-Wert nicht 7, weil die Ionen selbst Protolysereaktionen eingehen (= Salzhydrolyse): Acetat-Lösungen enthalten mit den basisch reagierenden Acetat-Ionen Anionen der entsprechenden schwachen Säure und reagieren schwach alkalisch; Ammoniumsalz-Lösungen enthalten das Ammonium-Ion (NH_4^+) als Säure und sind daher schwach sauer. Der pH-Wert einer solchen Lösung ist:

Salze schwacher Säuren:
$$pH = \frac{14 + pK_S + \log(c(A^-))}{2}$$

Salze schwacher Basen:
$$pH = \frac{pK_S - \log(c(A^-))}{2}$$

Säure-Base-Titration und Titrationskurve

Werden Säuren und Basen zusammengegeben, so reagieren sie äußerst rasch miteinander unter Neutralisation: Protonen und Hydroxid-Ionen treten unter Abgabe von Neutralisationswärme zu Wasser zusammen, während die entsprechenden Gegenionen nebeneinander als (dissoziiertes) Salz in der Lösung verbleiben:



Erfolgt die Neutralisation schrittweise durch Zutropfen einer Maßlösung bekannter Konzentration der einen Komponente zu einer vorgelegten Probe der anderen Komponente, so spricht man von einer **Titration**. Die graphische Darstellung des pH-Wertes während der Titration ist die **Titrationsskurve**. In der Mischung ändert sich der pH-Wert je nach erreichtem Mengenverhältnis der Komponenten zwischen dem Titrationsgrad 0 und 1 (= stöchiometrische Äquivalenz) in einer charakteristischen Weise. Bei Titration mit einer starken Base unterscheidet sich die Titrationskurve einer starken Säure von der einer schwachen Säure sehr markant. Im zweiten Fall entsteht bei partieller Neutralisation zunächst ein Puffergemisch und im Bereich $pH \approx pK_S$ ist die pH-Änderung nur gering. Beachten Sie den pH-Wert-Unterschied der Lösungen am Äquivalenzpunkt!

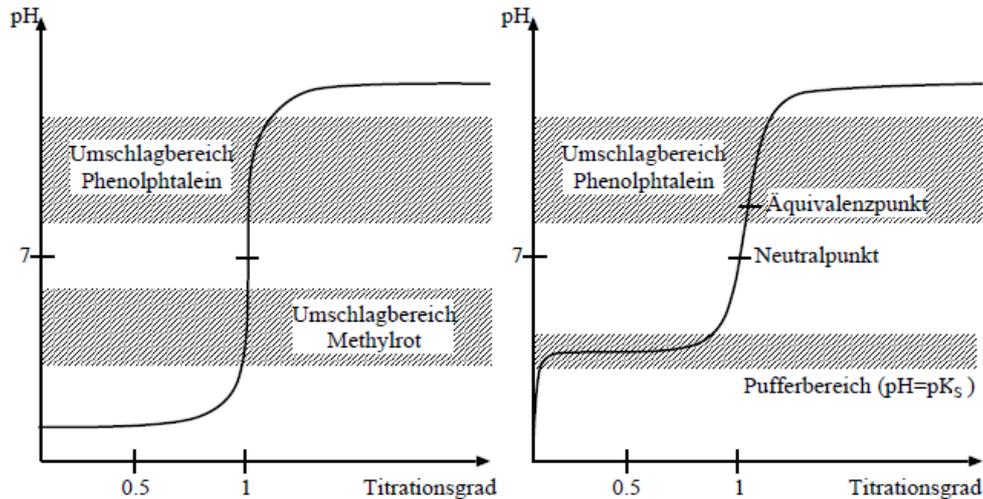


Abbildung 3: Titrationskurven bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base (links) und bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base (rechts).

Die Titrationskurve weist markante Punkte auf: Am Neutralpunkt ist der pH-Wert neutral ($\text{pH} = 7$). Dieser fällt bei einer Titration einer starken Säure mit einer starken Base mit dem Äquivalenzpunkt zusammen. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn die Stoffmenge an zugegebener Base genauso groß ist wie die Stoffmenge an vorgelegter Säure (Titrationsgrad = 1). Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base liegt der Äquivalenzpunkt im basischen Bereich, da hier zwar alle Säureteilchen durch die zugegebene Base genau neutralisiert wurden, nun aber noch die konjugierte Base der schwachen Säure vorliegt, die für einen leicht basischen pH-Wert der Lösung an diesem Punkt sorgt. Außerdem kommt ein Pufferpunkt hinzu, der die Mitte des Pufferbereichs markiert. Der Zahlenwert des pH-Wertes dieses Punktes entspricht dem Zahlenwert des $\text{p}K_S$ -Wertes der vorgelegten schwachen Säure.

Säure-Base-Titrationen werden häufig analytisch angewandt. Man kann titrimetrisch (= durch Titration) eine unbekannte Säuremenge mit Hilfe einer bekannten Basenmenge (= Volumen der Maßlösung) bestimmen oder umgekehrt. Ebenso kann man durch Aufnahme einer Titrationskurve die charakteristischen $\text{p}K_S$ -Werte von Substanzen ermitteln.

Indikatoren

Titrationen erfordern neben der genauen Volumenmessung in Büretten eine verlässliche Anzeige des Endpunktes (= Äquivalenzpunktes), an dem bereits bei kleiner Zugabe von Titrationslösung der größte pH-Sprung auftritt. In diesem Praktikum werden pH-Indikatoren benutzt, die jeweils bei einem bestimmten pH-Wert (der ihrem eigenen $\text{p}K_S$ -Wert entspricht) ihre Farbe ändern („umschlagen“). Dabei muss allerdings je nach Art der zu titrierenden

Probe ein Indikator mit passendem Umschlagbereich gewählt werden. Häufig benutzte Farbindikatoren bei der Säure-Base-Titration sind:

- Methylrot: Umschlag zwischen pH 4,4 und 6,2 von Rot im Sauren zu gelb
- Phenolphthalein: Umschlag zwischen pH 8 und 10 von farblos zu Rot im Basischen

Titer

Es kann vorkommen, dass sich die Konzentrationen von Lösungen durch unerwünschte Nebenreaktionen im Laufe der Zeit leicht verändern (z.B. Natronlauge an Luft) oder eine selbst angesetzte Lösung nicht exakt die erwünschte Konzentration aufweisen. Dann erfolgt die Neutralisation bei der Titration nicht an dem Punkt, an dem sie bei der exakten Konzentration zu erwarten wäre. Werden beispielsweise 10 mL einer etwa 1 M Natronlauge mit einer genau 1 M Salzsäure titriert, so liegt der theoretische Verbrauch an 1 M Salzsäure bis zur Neutralisation bei 10 mL. Der tatsächliche, praktische Verbrauch sei aber z.B. 9,2 mL 1 M Salzsäure. Für den **Titer t** (Faktor) gilt dann:

$$t = \frac{V_P}{V_T} = \frac{9,2 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,92$$

mit V_P = praktischer Verbrauch und V_T = theoretischer Verbrauch.

Um die tatsächliche Konzentration der Natronlauge anzugeben, wird die ungefähre Konzentration (1 mol/L) mit dem Titer (0,92) multipliziert. Die Konzentration der Natronlauge liegt also nur bei 0,92 mol/L. Bei quantitativen Analysen muss der Titer der Lösung, mit der titriert wird, immer berücksichtigt werden, um die exakte Konzentration der Analysenlösung bestimmen zu können.

Redoxreaktionen

Neben Säure-Base-Reaktionen gibt es in der Chemie eine zweite häufige und wichtige Klasse von Austauschprozessen: Die Redoxreaktionen. Bei ihnen werden Elektronen übertragen und nicht Protonen wie zwischen Säuren und Basen.

Die Abgabe von Elektronen durch einen **Elektronendonator** wird als **Oxidation** bezeichnet. Die Aufnahme von Elektronen durch einen **Elektronenakzeptor** heißt **Reduktion**.

Oxidation: $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$

Reduktion: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$

Die Triebkraft dieser Elektronenverschiebung liegt in der Tendenz der Elemente durch Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen energetisch günstige Teilchen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration zu bilden: Die Abgabe eines Elektrons führt beim Natrium dazu, dass das 2s-Orbital und die 2p-Orbitale (= äußere „Schale“) voll besetzt sind. Die Aufnahme eines Elektrons führt bei Chlor dazu, dass das 3s-Orbital und die 3p-Orbitale voll besetzt sind. Durch Coulomb-Wechselwirkungen der geladenen Teilchen im Festkörper (Kristall) wird ein zum Teil erheblicher Energiegewinn gegenüber den ungeladenen Teilchen erzielt.

Zwei Spezies wie Na und Na^+ , die sich nur durch die Anzahl ihrer Elektronen unterscheiden, nennt man **korrespondierendes Redoxpaar**, in Kurzschreibweise Na/Na^+ .

Wie Protonen sind auch Elektronen hochreaktive Teilchen und unter üblichen chemischen Bedingungen in freier Form nicht existenzfähig. Daher treten Oxidationen und Reduktionen nur gemeinsam auf. An einer Reduktions-Oxidations-Reaktion (= Redoxreaktion) sind immer zwei korrespondierende Redoxpaare beteiligt: Es gibt bei einer chemischen Reaktion keine Oxidation ohne Reduktion und umgekehrt.

Bei der Oxidation wird das Natrium oxidiert. Indem es ein Elektron abgibt, reduziert es seinen Reaktionspartner und wird deswegen auch als **Reduktionsmittel** bezeichnet. Umgekehrt nehmen die Chloratome bei der Reduktion Elektronen von einem Reaktionspartner, der oxidiert wird, auf und werden deswegen auch als **Oxidationsmittel** bezeichnet.

Oxidationszahlen

Einfache Elektronenübergänge zwischen Elementen und ihren Ionen sind an deren unterschiedlichen Eigenschaften in der Regel leicht zu erkennen. Allerdings gibt es auch viele Fälle, in denen Elemente mehrere Redoxpaare bilden (z.B. Mangan (Mn) oder Eisen (Fe)), die man differenzieren muss. Werden schließlich bei einer Reaktion kovalente Bindungen gebrochen oder neu geknüpft, ist es oft schwierig festzustellen, ob eine Redoxreaktion vorliegt oder nicht.

Bei der Reaktion zwischen molekularem Wasserstoff (H_2) und molekularem Sauerstoff (O_2) zu Wasser (H_2O) werden beispielsweise symmetrische Bindungen gelöst und stark polare O-H-Bindungen geknüpft. Dies ist als Elektronentransfer, also als Redoxreaktion, zu betrachten, weil in H_2O die Bindungselektronen stärker von O als von H angezogen werden.

Um Redoxreaktionen leichter zu erkennen und Redoxgleichungen aufzustellen, ist der Begriff der Oxidationszahl oder Oxidationsstufe von Nutzen. Die Oxidationszahl eines einzelnen (!) Atoms in einem Ion oder Molekül entspricht der Ladung, die das betrachtete Atom besäße, wenn die

Elektronen der von ihm ausgehenden Bindung(en) völlig dem jeweils elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet werden. Man denkt sich fiktiv ein Teilchen aus völlig ionisierten Atomen zusammengesetzt.

Ermitteln von Oxidationszahlen (s. auch Lehrbücher):

a) Die Atome in Elementen (Metalle, Nichtmetalle wie Wasserstoff (H₂), Stickstoff (N₂), ...) haben die Oxidationszahl 0.

b) Bei einfachen Atom-Ionen in salzartigen Verbindungen ist die Oxidationszahl gleich der Ionenladung:

NaCl: Na⁺ (Oxidationszahl +1), Cl⁻ (Oxidationszahl -1)

CaCl₂: Ca²⁺ (Oxidationszahl +2), Cl⁻ (Oxidationszahl -1)

FeS: Fe²⁺ (Oxidationszahl +2), S²⁻ (Oxidationszahl -2)

c) In kovalenten Verbindungen werden die Bindungselektronen gedanklich dem elektronegativeren Atom zugeteilt; die entstandenen Ladungen entsprechen den Oxidationszahlen:

CH₄: „C⁴⁻“ (Oxidationszahl -4), „H⁺“ (Oxidationszahl +1)

d) Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome in einer Verbindung entspricht der Gesamtladung der Verbindung.

e) Die höchste positive Oxidationszahl kann nicht höher sein als die Gruppennummer des Elementes im Periodensystem. Die niedrigste negative Oxidationszahl kann nicht kleiner sein als die Gruppennummer minus 8.

Aufstellen von Redoxgleichungen (s. auch Lehrbücher):

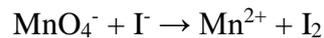
a) Edukte und Produkte, die an der Reduktion und der Oxidation beteiligt sind, sind als erstes alle anzugeben. Sie sind an einer Veränderung der Oxidationszahl im Reaktionsverlauf zu erkennen.

b) Das Zahlenverhältnis, in dem Reduktionsmittel und Oxidationsmittel miteinander reagieren, wird bestimmt, indem die Oxidationszahl-Zunahme beim Reduktionsmittel und die Oxidationszahl-Abnahme beim Oxidationsmittel ausbalanciert werden: die Zahl der vom Reduktionsmittel abgegebenen Elektronen muss der Zahl der vom Oxidationsmittel aufgenommenen Elektronen entsprechen.

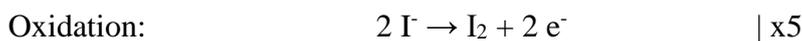
c) Die Summe der Ionenladungen und die Anzahl anderer Atome auf beiden Seiten werden ausgeglichen. Für den Ausgleich von Ionenladungen sowie Wasserstoff- und Sauerstoffatomen dienen in wässriger Lösung $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ (im sauren Milieu) und $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ (im basischen Milieu).

Beispiel: Das starke Oxidationsmittel Kaliumpermanganat (KMnO_4) reagiert in saurer Lösung mit Iodid (I^-). Es oxidiert Iodid zu Iod (I_2) und wird dabei zu Mangan(II)-Salzen reduziert.

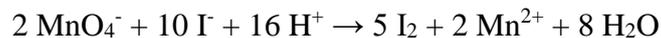
Zunächst wird die Reaktionsgleichung ohne stöchiometrische Koeffizienten formuliert:



Um die stöchiometrischen Koeffizienten zu ermitteln, werden die jeweiligen Teilgleichungen (Oxidation und Reduktion) formuliert, die Anzahl der jeweils wechselnden Elektronen ermittelt und das kleinste gemeinsame Vielfache gebildet:

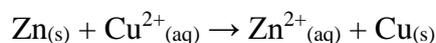


Da die Reaktion in saurer Lösung stattfindet, wird der Ladungsausgleich mit $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt.



Galvanische Elemente

Taucht man einen Zinkstab in eine Kupfersulfat-Lösung, so scheidet sich auf ihm metallisches Kupfer ab. Es findet eine Redoxreaktion statt:



Zink reduziert die Kupferionen zu metallischem Kupfer und wird dabei selbst zu Zinkionen oxidiert. Die zwischen dem Reduktionsmittel Zink und dem Oxidationsmittel Cu(II) -Ionen übertragenen Elektronen stellen einen elektrischen Strom dar, der von der Potentialdifferenz (= Spannung) zwischen den Redoxpaaren Zn/Zn^{2+} und Cu/Cu^{2+} herrührt.

Die **Potentialdifferenz** ΔE kann allerdings in dieser einfachen Versuchsanordnung nicht bestimmt und die Elektronenübertragung selbst nicht beobachtet werden.

Da Elektronen jedoch mit Hilfe elektrischer Leiter über weite Entfernungen transportiert werden können, ist es möglich, den Oxidations- und

Reduktionvorgang einer Redoxreaktion räumlich zu trennen. Eine solche Anordnung ist ein **galvanisches Element**, in dem die zwischen zwei Redoxpaaren herrschende Potentialdifferenz gemessen werden kann:

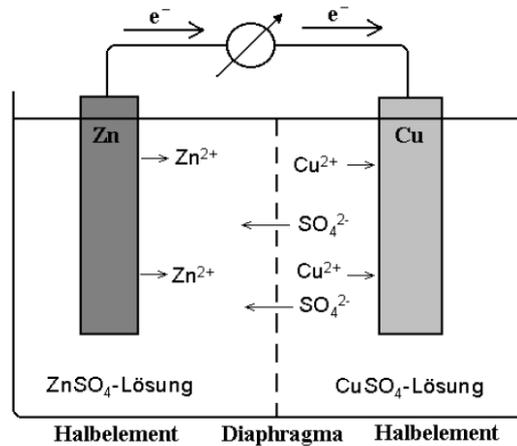
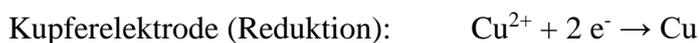
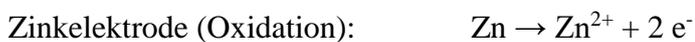


Abbildung 4: Aufbau eines galvanischen Elements.

Im **Daniell-Element** taucht im linken Reaktionsraum (= linke Halbzelle) ein Zinkstab in eine Lösung, die Zn^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen enthält. Im rechten Reaktionsraum befindet sich ein Kupferstab, der in eine Kupfersulfat-Lösung ($\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$) eintaucht. Wenn die beiden Metallstäbe (= Elektroden) durch einen äußeren Leiter verbunden werden, werden Zinkatome der Zinkelektrode oxidiert und gehen als Zn^{2+} -Ionen in die Zinksulfat-Lösung über. Die freigewordenen Elektronen fließen über den Leiter zur Kupferelektrode und reagieren dort mit den Cu^{2+} -Ionen der Kupfersulfat-Lösung, die zu elementarem Kupfer (Cu) reduziert werden und sich als metallisches Kupfer am Kupferstab abscheiden.

Durch diese Vorgänge entsteht in der Lösung der linken Zelle ein Überschuss und in der rechten Zelle ein Mangel an positiven Ladungen. Durch Wanderung von Sulfationen aus der rechten in die linke Halbzelle durch eine für sie durchlässige Zwischenwand (Diaphragma) erfolgt ein Ladungsausgleich: Es liegt ein geschlossener Stromkreis vor.



Weitere Ausführungen über die elektromotorische Kraft (EMK) und Akkumulatoren entnehmen Sie bitte den Lehrbüchern.

Elektroden

In galvanischen Elementen werden zwei Elektroden unterschieden:

- **Kathode** (negativ): Elektronenabgebende Elektrode. Bei Stromdurchgang wandern Kationen an die Kathode und können hier elementar abgeschieden werden (kathodische Reduktion).
- **Anode** (positiv) Elektronenaufnehmende Elektrode. Bei Stromdurchgang wandern Anionen zur Anode. An der Anode können Stoffe - das Anodenmaterial, Anionen oder Wasser - oxidiert werden (anodische Oxidation).

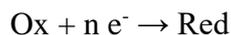
Spannungsreihe, Standard-Reduktionspotentiale

Ein System wie das galvanische Element, in dem zwei räumlich getrennte Redoxpaare über einen metallischen Leiter verbunden sind, wird auch als Redoxkette oder elektrochemische Zelle bezeichnet. Die zwischen den Elektroden einer Redoxkette im stromlosen Zustand messbare Eigenspannung ΔE ist die Differenz zwischen den Potentialen der beteiligten Redoxpaare. Die Absolutwerte der Potentiale können nicht gemessen werden, sondern nur die Potentialdifferenzen zwischen zwei Elektroden. Um trotzdem Potentiale verschiedener Redoxpaare miteinander vergleichen zu können, wird das Potential eines Bezugssystems als Null definiert. Misst man die Potentiale aller anderen Redoxpaare gegen diese Vergleichselektrode unter vergleichbaren Bedingungen, so ergibt sich eine Skala relativer Potentialwerte, die **Spannungsreihe** (s. Tabelle unten).

Als Vergleichselektrode dient die Normal- oder Standardwasserstoffelektrode mit dem Redoxpaar $\text{H}_2/2\text{H}^+$. Sie besteht aus einer Platinelektrode, die unter Normal- oder Standardbedingungen (Temperatur = 298 K = 25 °C; Konzentration 1 mol/L) in eine H^+ -Ionen-haltige Lösung ($c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$) getaucht und von Wasserstoffgas unter einem Druck von 1013 mbar (= 1 atm) umspült wird. Der am Platin absorbierte molekulare Wasserstoff bildet mit Protonen ein Redoxpaar ($\text{H}_2/2\text{H}^+$). An der Normalwasserstoffelektrode läuft die folgende Reaktion ab:



Das Potential eines Redoxpaares



unter Standardbedingungen in Kombination mit der Wasserstoffelektrode ist sein **Normal- oder Standard-Reduktionspotential** E° . Die Potentiale von Redoxpaaren, aus denen freiwillig Elektronen frei werden, haben ein negatives Vorzeichen. Beispielsweise gehen aus dem Redoxpaar Zn/Zn^{2+} Zinkionen in Lösung und die Elektronen reduzieren an der Wasserstoffelektrode Protonen zu Wasserstoff; das Standardpotential von Zn/Zn^{2+} ist $E^\circ = -0,76 \text{ V}$. Umgekehrt besitzen Redoxpaare, zu deren oxidiertem Form Elektronen aus dem

Wasserstoff hinfließen, ein positives Standardpotential, wie beispielsweise in Cu/Cu^{2+} mit $E^\circ = +0,34 \text{ V}$. Grundsätzlich gilt:

Je kleiner das Standardpotential, desto größer das Bestreben, Elektronen abzugeben, d.h. desto stärker die Reduktionskraft bzw. schwächer die Oxidationskraft.

Charakteristische Standard-Reduktionspotentiale sind:

Redoxpaar	Standardpotential [V]
Na/Na^+	-2,71
Al/Al^{3+}	-1,69
Zn/Zn^{2+}	-0,76
Fe/Fe^{2+}	-0,44
Pb/Pb^{2+}	-0,13
$\text{H}_2/2\text{H}^+$	0
Cu/Cu^{2+}	0,34
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,77
Ag/Ag^+	0,8
$2\text{O}^{2-}/\text{O}_2$	1,23
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	1,78

Die Spannung eines galvanischen Elements bei Standardbedingungen ist gleich der Differenz der Standardpotentiale der beiden Halbelemente mit höherem und tieferem Potential, also:

$$\Delta E = E_1^\circ - E_2^\circ$$

Aus der Kenntnis von Standardpotentialen kann - zumindest prinzipiell - vielfach hervorgesagt werden, welche Stoffe von welchen anderen Stoffen reduziert bzw. oxidiert werden können.

Findet eine Redoxreaktion nicht unter Standardbedingungen statt, hat dies einen Einfluss auf das Reduktionspotential eines Redoxpaares. Dies drückt eine von W. Nernst formulierte Gleichung aus:

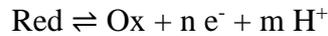
$$E = E^\circ - 2,3 \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})}$$

mit der universellen Gaskonstanten R , der Temperatur T , der Anzahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen n und der Faraday-Konstante F . Die Konzentrationen am Ende des Terms beziehen sich auf die Konzentrationen der reduzierten ($c(\text{Red})$) bzw. oxidierten ($c(\text{Ox})$) Form des betrachteten Redoxpaares. Die Konzentration von Feststoffen wird immer gleich 1 gesetzt. Bei 25°C lassen sich die Konstanten zusammenfassen zu:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})}$$

Diese Gleichung wird auch als **Nernst-Gleichung** bezeichnet.

An vielen Redoxreaktionen sind auch Protonen beteiligt, z.B.:



Ist dies der Fall, muss der pH-Wert berücksichtigt werden. Für eine solche Reaktion gilt dann:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})} - \frac{0,059 \cdot m}{n} \text{pH}$$

Komplexchemie

In Atomen der schwereren Elemente ab Ordnungszahl 20 können nach Besetzung der kernnahen s- und p-Orbitale insgesamt 5 d-Orbitale mit maximal 10 Elektronen gefüllt werden, ehe ab Element 31 (Gallium) wieder p-Zustände zur Besetzung kommen. Zwischen der 2. und 3. Hauptgruppe existieren daher 10 Nebengruppen mit sogenannten **Übergangsmetallen**.

Die Zahl von d-Elektronen in den energetisch höherliegenden d-Orbitalen bestimmt die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Übergangsmetalle. Gemeinsame Merkmale und charakteristische Unterschiede zu den Hauptgruppenelementen sind ihr Auftreten in verschiedenen Oxidationsstufen, die starke Tendenz zur Bildung von Komplexen, in denen Liganden zusätzliche Elektronenpaare für unbesetzte d-Orbitale beisteuern, und das häufige Vorkommen farbiger und paramagnetischer Ionen und Verbindungen.

Angesichts ihrer chemischen Vielfalt ist es nicht erstaunlich, dass eine Reihe von Übergangsmetallen essentielle biologische bzw. bioanorganische Funktionen übernehmen. Einige wichtige Beispiele sind:

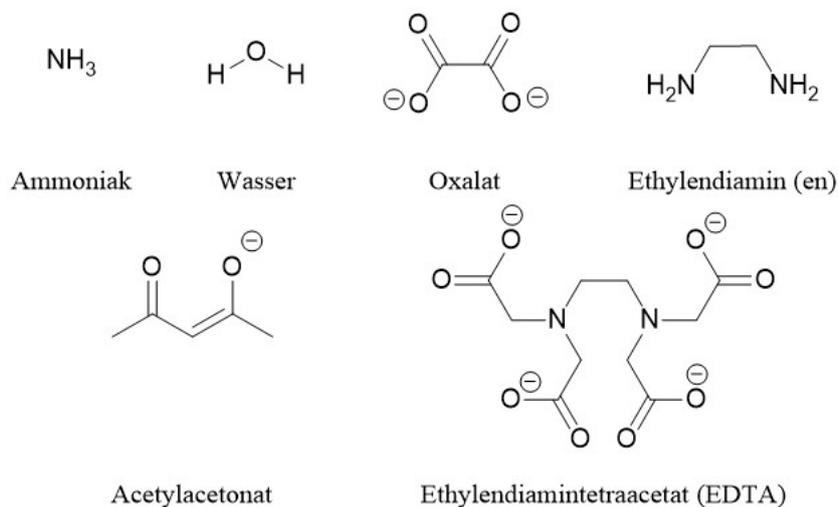
- Mangan: Wasserabspaltung im Fotosystem II von Pflanzen
- Eisen: Sauerstofftransport, Redoxsystem in Cytochromen
- Cobalt: Reaktives Zentrum in Vitamin B₁₂
- Nickel: Mikrobielle Bildung von Methangas und Wasserstoff
- Kupfer: Redoxsystem in der Atmungskette
- Zink: Bestandteil vieler Enzyme
- Molybdän: Katalyse der Stickstofffixierung durch Nitrogenase

Neben den bekannten Metallen Eisen, Kupfer und Zink sind viele weitere Übergangsmetalle technisch wichtig, z.B. Titan, Vanadium, Chrom, Mangan und Nickel in Legierungen, Nickel, Platin, Rhodium und Palladium als Katalysatoren, Silber und Gold als Edelmetalle hoher Leitfähigkeit.

Komplex- oder Koordinationsverbindungen

Ein Komplex entsteht, wenn sich verschiedene, an sich auch allein stabile Atome, Ionen oder Moleküle miteinander „koordinieren“ und stöchiometrisch sowie geometrisch wohldefinierte neue Verbindungen höherer Ordnung bilden. Komplexbildung erfolgt zwischen Teilchen mit Elektronenlücken (d.h. mit einer kleineren Zahl von Elektronen als zum Erreichen der nächsten stabilen abgeschlossenen Elektronenkonfiguration erforderlich) und anderen Teilchen, die über freie Elektronenpaare verfügen: Bei Kombination beider erreicht das System einen energetisch günstigeren Zustand. Komplexbildung ist nicht auf Übergangsmetalle beschränkt, aber wegen der im Allgemeinen nicht voll besetzten d-Orbitale dort besonders häufig ausgeprägt.

Ein Komplex besteht aus einem **Zentral-Atom oder Zentral-Ion** als Koordinationszentrum und einer **Ligandenhülle**. Das Koordinationszentrum ist typischerweise ein Metallion, das in der Komplexbildungsreaktion als Lewis-Säure auftritt (= Elektronenpaarakzeptor). Als Liganden dienen zumeist Anionen oder Neutramoleküle mit freien Elektronenpaaren, die sie dem Metallion zur Verfügung stellen und daher als Lewis-Base (= Elektronenpaardonator) reagieren. Die Anzahl der Bindungen zwischen dem Zentralteilchen und seinen Liganden wird als **Koordinationszahl (KZ)** des Zentralteilchens bezeichnet. Liganden mit mehr als einer Koordinationsstelle (d.h. freie Elektronenpaare) heißen **mehrzählige Liganden oder Chelatliganden**. Einige der wichtigsten Liganden sind Wasser und Ammoniak (jeweils einzählige), Oxalat und Acetylacetonat (jeweils zweizählige; zwei Carboxylatgruppen), Ethylendiamin (häufig abgekürzt mit en; zweizählige; zwei Aminogruppen) sowie Ethylendiamintetraacetat (häufig abgekürzt mit EDTA; sechszählige; zwei Amino- und vier Carboxylatgruppen):



Wird ein Metall komplexiert, so unterscheiden sich die Eigenschaften des Komplexes oft drastisch von denen des freien Metall-Ions. Dasselbe gilt für die Liganden.

Häufig sind Farbänderungen zu beobachten: Eine Lösung von Kupfersulfat in Wasser ist schwach hellblau, mit Ammoniak wird die Lösung tiefblau, bei Zusatz von Chlorid-Ionen ändert sich dagegen die Farbe der Lösung über grün nach gelb. In den Lösungen sind unterschiedliche Komplexionen enthalten:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	hellblau
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	tiefblau
$[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	grün
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	gelb

Ionen können durch Komplexbildung bzgl. ihres Löslichkeitsverhaltens und ihrer Reaktivität „maskiert“ werden. Während bekanntlich Ag^+ -Ionen durch Chlorid als AgCl ausgefällt werden, reagieren die Komplexionen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ nicht mit Chlorid unter Fällung. Ag^+ -Ionen werden als Oxidationsmittel ($E^\circ = 0,8 \text{ V}$) leicht zu elementarem Silber reduziert, nicht aber in Gegenwart von Cyanid als Cyanokomplex $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, der ein negatives Standardpotential aufweist ($E^\circ = -0,31 \text{ V}$).

Nomenklaturregeln zur Benennung von Komplexen

Die Benennung von Komplexen folgt bestimmten Regeln. Diese sind:

- Ist die Komplexverbindung ein Salz, so wird zuerst der kationische Komplex und dann das Gegenion genannt.

Bsp.: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$: Diaminosilber(I)-chlorid

- In den Namen der Komplex-Ionen oder -Moleküle werden die Liganden vor dem Zentralteilchen aufgeführt, verschiedene Ionen oder neutrale Moleküle als Liganden in alphabetischer Reihenfolge.

Bsp.: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$: Tetraquadichloridochrom(III)

- Die Oxidationszahl des Zentralteilchens wird in Klammern nach dessen Nennung aufgeführt.

Bsp.: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$: Tetraquadichloridochrom(III)

- Anionische Liganden enden auf -o, während neutrale Liganden in der Regel die Molekülnamen tragen. Für einige wichtige Liganden lauten die Bezeichnungen: N_3^- azido, Br^- bromido, CN^- cyanido, F^- fluorido,

OH⁻ hydroxido, CO₃²⁻ carbonato, C₂O₄²⁻ oxalato, S²⁻ thio, NH₃ amin, CO carbonyl, H₂O aqua.

Bsp.: [Cr(H₂O)₄Cl₂]⁺: Tetraquadichloridochrom(III)

- Die Zahl der Liganden einer Sorte wird durch griechische Zahlworte (di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-) angegeben. Enthalten die Namen der Liganden schon solche Präfixe, dann werden die Vorsilben bis-, tris-, tetrakis- usw. verwendet.

Bsp.: [Co(en)₃]Cl₃: Tris(ethylendiamin)-cobalt(III)-chlorid

- Ist der Komplex ein Anion, so wird die Endung -at benutzt.

Bsp.: K₄[Fe(CN)₆]: Kalium-hexacyanoferrat(II)

Stabilität von Komplexen

Die Bildung eines Komplexes ist zumeist eine Gleichgewichtsreaktion:



mit M als Zentralteilchen und L als Ligand. Hieraus lässt sich anhand des Massenwirkungsgesetzes eine Komplexbildungskonstante K formulieren:

$$K = \frac{c(ML_6)}{c(M) \cdot c^6(L)}$$

Je größer die Komplexbildungskonstante K ist, desto weiter liegt das Gleichgewicht der Komplexbildungsreaktion auf Seiten der Produkte. Das bedeutet, dass eine große Komplexbildungskonstante K mit einer hohen Komplexstabilität einhergeht. Außerdem lässt sich aus dem MWG ableiten, dass die Bildung eines Komplexes auch stark von der Konzentration der Liganden abhängt: Durch Erhöhung der Konzentration der Liganden wird nach dem Prinzip von Le Chatelier die Komplexbildung begünstigt.

Darüber hinaus gibt es im Bereich der Komplexchemie weitere Themen, die hier nicht weiter aufgearbeitet werden. Bitte informieren Sie sich zusätzlich über das HSAB-Konzept sowie die Geometrie und Isomerie von Komplexen.

Versuche Praktikumstag 2:

2.2.1., 2.2.2., 2.2.3., 2.2.4., 2.2.5., 2.2.6., 2.2.7., 2.2.8., 2.2.9., 2.2.10., 2.2.11., 2.2.12.

Säure-Base-Chemie

2.2.1. Herstellen und Titrieren von Lösungen

Allgemeines: In Ihrer Kiste finden Sie zwei Arten von **Pipetten**. Die Messpipette ist durchgehend skaliert. Mit ihr lassen sich verschiedene Volumina pipettieren. Die Vollpipette hat ein definiertes Volumen. Mit ihr kann nur das auf der Pipette angegebene Volumen pipettiert werden. Sie ist dafür aber auch die genauere Pipette. Sollen also genau 20 mL pipettiert werden, wie es bei der Titration häufig der Fall ist, so ist die 20 mL-Vollpipette das Gerät der Wahl.

Beim Entleeren der Pipette wird die Auslaufspitze an die Wand des Gefäßes gelegt, die Pipette ruhig ausgeleert und zuletzt an der Gefäßwand abgestreift. Die kleine Flüssigkeitsmenge, die in der Pipette zurückbleibt, ist bei der Eichung berücksichtigt. Die Pipette darf daher nicht ausgeblasen werden.

Die Pipetten werden mit einem **Peleusball** bedient. Nie mit dem Mund pipettieren!!! Lassen Sie sich die korrekte Bedienung des Peleusballs vom Assistenten vorführen.

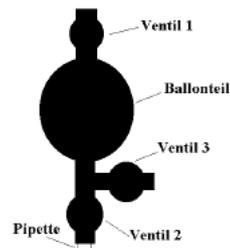


Abbildung 5: Peleusball.

Der Peleusball wird vorsichtig oben auf die Pipette gesteckt. Dabei ist unbedingt darauf zu achten, dass der Pipettenschaft das Ventil (2) nicht beschädigt. Der Peleusball wird durch Drücken des oberen Ventils (1) und gleichzeitiges Zusammendrücken des Ballonteils entlüftet. Durch Drücken des unteren Ventils (2) wird das Innere der Pipette mit dem Ballonteil des Peleusballs in Verbindung gebracht, sodass ein Luftausgleich zwischen diesen beiden Teilen möglich ist. Durch den Unterdruck im Ballonteil wird die Flüssigkeit in die Pipette gesaugt. Es ist in jedem Fall zu vermeiden, dass Flüssigkeit in den Peleusball gelangt. Dies kann den Peleusball unbrauchbar

machen. Das seitliche Ventil (3) dient zum Belüften der Pipette. Wird dieses Ventil gedrückt, so läuft die Flüssigkeit aus der Pipette aus.

Büretten sind graduierte Rohre, die gewöhnlich 25 mL bzw. 50 mL fassen. Zur Ablesung bestimmt man den Teilstrich der Bürette, der den unteren Meniskus der Flüssigkeit tangiert:



Abbildung 6: Ablesen der Bürette.

Ist die Bürette mit einem blauen Schellbachstreifen (Hintergrund der Bürette) ausgestattet, so zeigt das an der Meniskusunterseite entstehende Dreieck den Ablesewert an der Graduierung an.

Bauen Sie die Bürette nach den Anweisungen des Assistenten auf. Achten Sie drauf, dass Sie nur die dafür vorgesehenen Bürettenklammern verwenden. Die Bürette sollte gerade hängen und das Küken leicht drehbar sein. Ist dies nicht der Fall, kann es mit etwas Schliff fett geschmiert werden. Nach dem Gebrauch der Bürette müssen die Küken vom Schliff fett gereinigt werden. Die weißen Teflon-Küken dürfen dagegen nicht mit Schliff fett behandelt werden.

Die verwendeten, skalierten Glasgeräte müssen nach dem Säubern luftgetrocknet oder mit der zu messenden Lösung vor der Wiederbenutzung mehrfach gut ausgespült werden.

Chemikalien: Natriumhydroxid-Plätzchen ($\text{NaOH}_{(s)}$), 1 M Salzsäure (HCl), Phenolphthalein-Lösung

Materialien: 100 mL Messkolben, 100 mL Becherglas (4x), Trichter, 20 mL Vollpipette, Bürette, Bürettenklammer, Stativmaterial, Trichter, Magnetrührer, Rührfisch

Durchführung: Lösen Sie in einem 100 mL Becherglas 4 g Natriumhydroxid in ca. 50 mL entionisiertem Wasser und geben Sie danach diese Lösung in einen 100 mL Messkolben. Spülen Sie mit entionisiertem Wasser nach, sodass auch ggf. vorhandene Lösungsreste aus dem Becherglas in den Messkolben überführt werden und füllen Sie den Messkolben mit entionisiertem Wasser auf 100 mL auf.

Die Bürette wird mit Hilfe eines kleinen Trichters bis etwas über die Nullmarke mit 1 M Salzsäure aufgefüllt. Nach dem Herausnehmen des Trichters wird der Meniskus durch Ablassen genau auf die Nullmarke eingestellt. In der Bürette sollten sich keine Luftblasen befinden. Pipettieren Sie mit der Vollpipette jeweils 20 mL der selbst hergestellten Natriumhydroxid-Lösung in drei 100 mL Bechergläser. Zum Erhöhen des

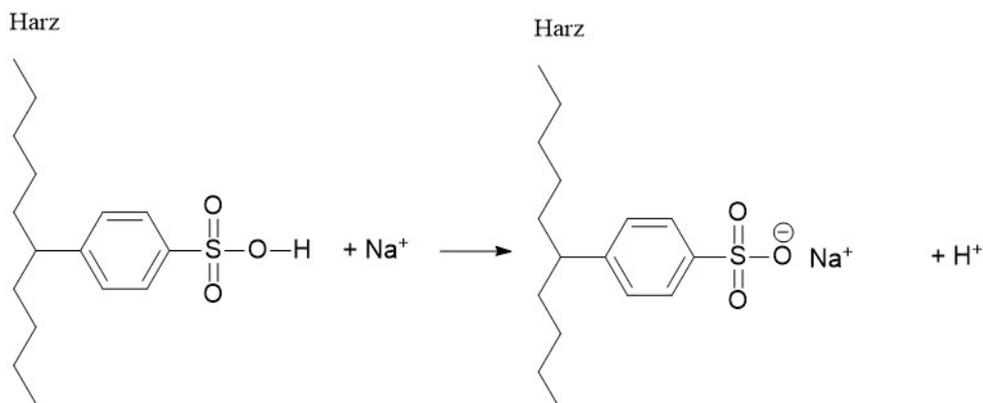
Titrationvolumens und um kleine Spritzer von der Glaswand zu spülen, wird mit der Spritzflasche etwa 20 mL Wasser zugegeben. In jedes Becherglas werden ca. 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung gegeben. Um eine rasche Durchmischung bei der Titration zu gewährleisten, wird das Becherglas zur Titration auf einen Magnetrührer gestellt und mit einem Rührfisch gerührt. Nun wird unter Anweisung des Assistenten der Inhalt der drei Bechergläser bis zum Farbumschlag titriert. Dabei sollte die Natronlauge nie in einem Strahl, sondern nur in einzelnen Tropfen in die Bechergläser gegeben werden. Versuchen Sie auf den Tropfen genau den Verbrauch an Salzsäure zu messen. Liegt der Verbrauch bei 20 mL, so haben Sie beim Herstellen der Natriumhydroxid-Lösung gut gearbeitet.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Ausguss entsorgt.

2.2.2. Quantitative Analyse von NaCl durch Ionenaustauscher

Allgemeines: Die hier verwendeten Ionenaustauscher bestehen aus einem Glasrohr mit einem Auslauf an einem Ende. Das Glasrohr ist mit dem Ionenaustauscherharz befüllt. Wird nun eine Natriumchlorid-Lösung ($\text{NaCl}_{(\text{aq})}$) eingefüllt, so kommt nach kurzer Zeit am Auslauf nur noch Salzsäure (HCl) heraus. Die am Austauschharz vorhandenen Protonen wurden mit den Na^+ -Ionen der Lösung ausgetauscht und aus der Säule ausgespült.

Kationenaustauscher tauschen spezifisch alle positiven Metallionen (z.B. Na^+) gegen Protonen (H^+) aus. Sie bestehen aus einem Harz, welches die feste, immobile Phase darstellt. An diesem Harz sind saure funktionelle Gruppen chemisch gebunden, wie z.B. Sulfonsäure-Gruppen. Diese tragen acide (= saure) Wasserstoff-Atome. Lässt man nun eine wässrige Salzlösung (= mobile Phase) durch den Kationenaustauscher fließen, so geben die Sulfonsäure-Gruppen die Protonen ab und binden die Natriumionen an sich:



Anionenaustauscher tauschen spezifisch alle negativ geladenen Ionen aus. Sie haben funktionelle Gruppen mit Zentren, welche in der Lage sind, die Anionen

an sich zu binden und dafür Hydroxidionen (OH^-) abzugeben. Auf diese Weise lässt sich eine Natriumsulfat-Lösung ($\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$) in eine Natriumhydroxid-Lösung ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) überführen.

Neben der Reinigungsfunktion (Herstellung von entionisiertem Wasser) haben Ionenaustauscher auch eine analytische Bedeutung. Die Konzentration einer Natriumchlorid-Lösung lässt sich durch Umwandeln in eine Salzsäure-Lösung und anschließende Titration ermitteln. Da pro Natriumion in der Ausgangslösung ein Proton freigegeben und in die aufgefangene Lösung überführt wird, muss die durch die Titration ermittelte Stoffmenge an Protonen in der Salzsäure-Lösung dieselbe sein wie die Stoffmenge an Natriumionen in der Natriumchlorid-Lösung.

Chemikalien: Ionenaustauscherharz, Glaswolle, 4 M Salzsäure-Lösung (HCl), 1 M Natronlauge ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$)

Materialien: Glassäule mit Auslauf, Gummischlauch, Quetschhahn, langer Glasstab, 250 mL Erlenmeyerkolben, pH-Papier, 100 mL Messkolben, 10 mL Vollpipette, Bürette, Bürettenklammer, Stativmaterial, Trichter, Magnetrührer, Rührfisch

Durchführung:

(1) Vorbereiten der Säule:

Lassen Sie sich den Aufbau und die Befüllung vom Assistenten genau beschreiben.

In eine extra ausgegebene Glassäule wird unten ein Pfropf aus Glaswolle gestopft. Benutzen Sie dabei Handschuhe und stellen Sie sicher, dass Sie möglichst wenig von der Glaswolle einatmen. Der Pfropf kann mit einem langen Glasstab vorsichtig unten in der Säule festgedrückt werden. Er dient dem Zurückhalten des Ionenaustauscherharzes.

Spannen Sie die Säule senkrecht in die dafür vorgesehene Halterung. Lassen Sie den korrekten Sitz vom Assistenten überprüfen. Bringen Sie ein Stück Gummischlauch an dem Auslauf der Säule an und verschließen Sie diesen mit einem Quetschhahn. Der Schlauch sollte so bemessen sein, dass er bis etwa zu einem Drittel in einen 250 mL Erlenmeyerkolben hineinragen kann (Aufbau s. Abb. unten):

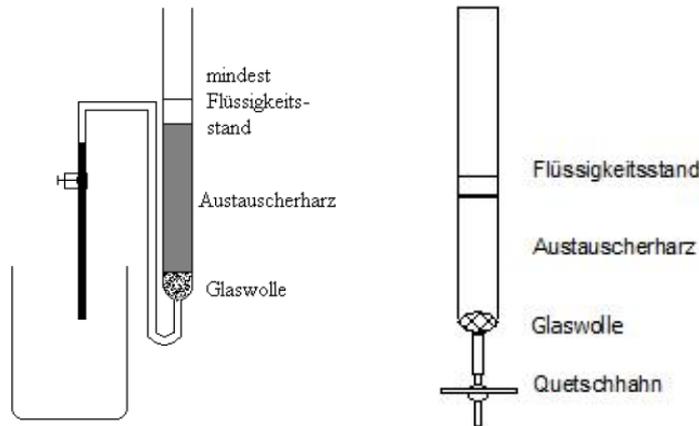


Abbildung 7: Aufbau des Ionenaustauschers.

Bei geschlossenem Quetschhahn wird zunächst etwas Wasser hineingegeben, sodass die Glaswolle davon bedeckt ist. Mit dem Glasstab wird die Glaswolle so lange gedrückt, bis sich keine Luftblasen in ihr befinden.

Bei geöffnetem Quetschhahn wird das Ionenaustauscherharz eingeschlämmt (Vorsicht, enthält noch einen Rest Salzsäure). Dabei ist darauf zu achten, dass sich keine Luftblasen bilden. Diese lassen sich durch vorsichtiges Umrühren mit einem Glasstab beseitigen. Nachdem der Ionenaustauscher bis etwa 2 cm unter der Auslaufhöhe des Rohres gleichmäßig eingeschlämmt wurde, füllen Sie ihn mit entionisiertem Wasser und spülen Sie ihn damit so lange, bis die am Schlauch austretenden Tropfen eine neutrale Reaktion zeigen (Überprüfen mit dem pH-Papier). Die Säule darf ab jetzt nicht mehr „trockenlaufen“. Der Flüssigkeitsstand darf also nicht mehr unter den Stand der Harzbefüllung fallen. Nutzen Sie beim Durchspülen ein großes Becherglas und neutralisieren Sie die Lösung anschließend. Diese kann im Ausguss entsorgt werden. Der Ionenaustauscher ist jetzt gebrauchsfertig. Lassen Sie die Flüssigkeit bis kurz über die Befüllung auslaufen und schließen Sie den Quetschhahn.

(2) Überführung der Natriumchlorid-Lösung und Titration

Von den drei bereitgestellten Analysenlösungen für diesen Versuch wird eine ausgewählt und notiert, welche ausgewählt wird. Von dieser Analysenlösung werden 10 mL mittels Vollpipette in einen 100 mL Messkolben übertragen und auf 100 mL verdünnt, indem der Kolben bis zur Eichmarke aufgefüllt wird. Übertragen Sie den Inhalt ihres Analysekolbens quantitativ (= vollständig) in die Ionenaustauschersäule, indem Sie mehrfach nachspülen. Benutzen Sie zum Ausspülen des Analysekolbens eine Spritzflasche mit entionisiertem Wasser. Achten Sie aber darauf, dass Sie nur so viel Wasser wie unbedingt nötig benutzen. Das Aufbringen der Analysenlösung sollte möglichst in einem Schritt und konzentriert erfolgen. Der Quetschhahn wird jetzt gerade so weit geöffnet, dass höchstens ca. 1 Tropfen pro Sekunde austreten kann. Lassen Sie etwa 50 mL auf diese Weise in ein Auffanggefäß laufen, bevor Sie einen sauberen 250 mL Erlenmeyerkolben unter den Auslaufschlauch stellen. Prüfen Sie dabei immer wieder den pH-Wert der Lösung mittels pH-Papier. Sollte

dieser sich dabei zum Säuren hin verändern, stellen Sie sofort den sauberen 250 mL Erlenmeyerkolben als Auffanggefäß unter den Auslauf. Füllen Sie die Säule immer wieder mit entionisiertem Wasser auf, damit sie nicht trockenläuft. Lassen Sie so lange die Lösung durchlaufen, bis die Tropfen wieder eine neutrale Reaktion zeigen.

Danach wird die so aufgefangene Salzsäurelösung mit einer 1 M Natronlauge mit bekanntem Titer titriert und die Stoffmenge an Protonen in Mol bestimmt. Hierbei wird der gesamte Inhalt des Erlenmeyerkolbens bei nur einer Titration titriert. Als Indikator wird Phenolphthalein verwendet.

(3) Regenerieren des Austauscherharzes

Zum Entfernen der Natriumionen aus dem Austauscherharz wird durch einen Überschuss an Säure das Gleichgewicht verschoben. Es bildet sich wieder Natriumchlorid, welches ausgeschwemmt wird. Dazu werden etwa 100 mL 4 M Salzsäure langsam durch den Austauscher geleitet und so lange mit entionisiertem Wasser nachgespült, bis die austretenden Tropfen eine neutrale Reaktion zeigen. Das Austauscherharz kann jetzt wieder in das Vorratsgefäß gegeben werden.

Aufgaben: Berechnen Sie anhand des Verbrauches an Natriumhydroxid-Lösung bei der Titration die Konzentration an Natriumchlorid in der von Ihnen gewählten Analysenlösung.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Ausguss entsorgt. Das Ionenaustauscherharz wird regeneriert (zur Regeneration s. Abschnitt (3) der Durchführung) in das Vorratsgefäß zurückgegeben.

2.2.3. Herstellen und Titrieren von Natronlauge und Essigsäure

Allgemein: Die hier herzustellenden Lösungen werden noch in späteren Versuchen benötigt. Jede Box stellt nur jeweils eine Lösung Natronlauge und Essigsäure her und beschriftet diese auch mit der Boxnummer.

Natriumhydroxid (NaOH) ist eine feste Substanz und wird oft in Form kleiner Plättchen oder Schuppen geliefert. In Wasser gelöstes Natriumhydroxid wird als Natronlauge bezeichnet. Der stark basische Charakter rührt von den Hydroxid-Ionen (OH^-) her, die bei der Dissoziation von Natriumhydroxid entstehen.

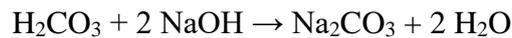
Natriumhydroxid dissoziiert vollständig. Das Dissoziationsgleichgewicht liegt nahezu völlig auf der Seite der Dissoziationsprodukte. Daher ist Natriumhydroxid eine starke Base.

Festes Natriumhydroxid ist sehr hygroskopisch (wasseranziehend). Lässt man es auch nur kurze Zeit an der Luft stehen, wird es schmierig. Es wird daher auch zum Trocknen von Gasen benutzt.

Natriumhydroxid reagiert mit dem Kohlendioxid (CO₂) der Umgebungsluft. Dabei löst sich das Kohlendioxid in Wasser und reagiert mit diesem in einer Gleichgewichtsreaktion zu Kohlensäure (H₂CO₃):



Die Kohlensäure reagiert nun in einer Säure-Base-Reaktion mit Natriumhydroxid:



Da Kohlendioxid in der Laborluft und im zur Natronlaugeherstellung verwendeten Wasser vorhanden ist, verringert sich die Konzentration von festem und gelöstem Natriumhydroxid aufgrund der Bildung von Na₂CO₃ mit der Zeit.

Daher sollte beim Abwiegen der NaOH-Plättchen etwa 1 % mehr abgewogen werden, um den späteren Verlust durch die Reaktion mit CO₂ abzufangen. Da der genaue Verlust nicht bekannt ist, muss man nach der Herstellung der Natronlauge den Titer ermitteln. Hierzu wird die etwa 1 M Natronlauge mit einer genau eingestellten 1 M Salzsäurelösung (Maßlösung) titriert. Zur Berechnung des Titers siehe „Titer“ im Kapitel 2.2.0 Theoretischer Hintergrund (S. 26). Da die Konzentration der Natronlauge nach einer gewissen Zeitspanne wieder abgenommen haben kann, sollte möglichst immer kurz vor Benutzung der Natronlauge der Titer ermittelt und auf das Vorratsgefäß geschrieben werden, sodass eine exakte Bestimmung der Konzentration der zu titrierenden Lösung möglich ist.

Chemikalien: Natriumhydroxid (NaOH_(s)), 1 M Salzsäure (HCl), konzentrierte Essigsäure (CH₃COOH/Eisessig), Phenolphthalein-Lösung

Materialien: 1 L Messkolben mit passendem PVC-Stopfen (2x), Waage, Spatel, 250 mL Erlenmeyerkolben, Bürette, Bürettenklammer, Stativmaterial, Trichter, Magnetrührer, Rührfisch

Durchführung:

Herstellen einer etwa 1 M Natronlauge

1 mol Natriumhydroxid soll in einem Liter Wasser gelöst werden. Wieviel Gramm Natriumhydroxid (+ ca. 1 %) müssen eingewogen werden?

Nach dem Abwiegen wird das feste Natriumhydroxid zügig in einen 1 L Messkolben gegeben und zunächst mit ca. 500 mL Wasser gelöst. Nach dem Auflösen wird der Messkolben bis zur Eichmarke mit Wasser gefüllt. Hierbei ist zu beachten, dass der untere Meniskus der Wasseroberfläche genau auf dem Eichstrich liegt. Nach dem Auffüllen wird der Kolben mit einem PVC-Stopfen verschlossen und die Lösung durch mehrfaches Umkippen des Messkolbens (ggf. Assistenten fragen) gut durchmischt. Vor Gebrauch einer solchen Lösung

sollte diese immer gut durchmischt werden, da sich nach einer gewissen Zeit das schwerere Natriumhydroxid im unteren Bereich sammelt und so ein Konzentrationsgradient entsteht. Der Titer der hergestellten Natronlauge wird ermittelt, indem vier Portionen der Natronlauge á 20 mL in einem 250 mL Erlenmeyerkolben vorgelegt, mit 2-3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt und mit einer genau 1 M Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung titriert werden. Der Mittelwert aller gelungenen Titrationsen wird nun berechnet und damit der Titer der Natronlauge bestimmt.

Herstellen einer 1 M Essigsäure:

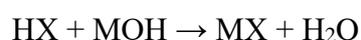
Konzentrierte Essigsäure besteht nicht zu 100 % aus Essigsäure. Bei der Herstellung einer genau 1 M Essigsäure wird daher wie bei der Herstellung der Natronlauge vorgegangen.

Etwa 60 mL konzentrierte Essigsäure entsprechen in guter Näherung etwa 1 mol Essigsäure. Diese werden in einem 1 L Messkolben mit Wasser verdünnt und dieser genau auf 1 L (bis zur Eichmarke) aufgefüllt. In eine saubere Bürette wird nun die vorher hergestellte Natronlauge mit bekanntem Titer eingefüllt. Vier Portionen á 20 mL der hergestellten Essigsäure werden in 250 mL Erlenmeyerkolben vorgelegt. Als Indikator wird wieder Phenolphthalein benutzt. Es wird jeweils bis zur schwachen Rosafärbung titriert. Diese darf auch nach kurzem Rühren nicht verschwinden. Aus dem Verbrauch an Natronlauge lässt sich der Titer der Essigsäure bestimmen. Bei der Angabe des theoretischen Verbrauchs zur Titerberechnung muss der Titer der verwendeten Natronlauge berücksichtigt werden: Liegt der Titer der Natronlauge bspw. bei 0,9, so liegt der theoretische Verbrauch nicht mehr bei 20 mL Natronlauge, sondern bei 18 mL.

Entsorgung: Da die Lösungen noch bei anderen Versuchen benötigt werden, werden sie erst am Ende des Praktikums miteinander neutralisiert und in den Ausguss gegeben.

2.2.4. Saure und basische Salze

Allgemein: Salze sind immer aus einem Kation M^+ (zumeist ein Metallion oder z.B. NH_4^+) und einem Anion X^- aufgebaut. Sie können als Reaktionsprodukte einer Neutralisationsreaktion zwischen einer Säure HX und einer Base MOH aufgefasst werden:



Lösungen von Salzen können je nach gelöstem Salz verschiedene pH-Werte annehmen. Dies wird deutlich, wenn die Dissoziation eines Salzes in Wasser in einer Reaktionsgleichung formuliert wird:



Formal haben sich die Säure und die Base wieder gebildet. Der pH-Wert der Lösung hängt nun von der jeweiligen Stärke der Säure bzw. Base ab. Sind also die pK_S - bzw. pK_B -Werte der entsprechenden Säure bzw. Base bekannt, so lässt sich der pH-Wert der Salzlösung vorhersagen.

Chemikalien: Natriumchlorid (NaCl), Natriumacetat (NaCH_3COO), Ammoniumchlorid (NH_4Cl)

Materialien: Reagenzglas (3x), Reagenzglasständer, Spatel, pH-Papier

Durchführung: In je einem Reagenzglas werden eine Spatelspitze Natriumchlorid, Natriumacetat und Ammoniumchlorid in etwa drei Finger breit Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösungen wird mittels pH-Papier geprüft.

Aufgaben: Geben Sie an, ob die Lösungen basisch, neutral und sauer reagieren. Interpretieren Sie die von Ihnen gemessenen pH-Werte, indem Sie für jedes Salz die formale Reaktionsgleichung für das Auflösen unter Einbeziehung von Wasser formulieren.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral in den Ausguss gegeben.

2.2.5. Titrationskurve

Allgemein: Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base oder umgekehrt zeigt der Kurvenverlauf des pH-Wertes, aufgetragen gegen die Menge des zugetropften Volumens, einen charakteristischen Verlauf. An dieser Kurve lassen sich verschiedene Punkte und Bereiche erkennen. Der Neutralpunkt liegt grundsätzlich immer bei $\text{pH} = 7$. Am Äquivalenzpunkt ist das Molverhältnis zwischen vorgelegter Säure und zugegebener Base 1:1. Der Umschlagbereich ist vom verwendeten Indikator abhängig. Universalindikatoren (z.B. pH-Papier, pH-Sticks) sind eine Mischung aus mehreren Indikatoren. Dadurch erstreckt sich deren Umschlagbereich über den gesamten pH-Bereich wässriger Lösungen. Der Umschlagbereich von Phenolphthalein liegt zwischen pH 8 und pH 10.

Chemikalien: 1 M Natronlauge (NaOH ; in 2.2.3. hergestellt), 1 M Essigsäure (CH_3COOH ; in 2.2.3. hergestellt)

Materialien: pH-Sticks im pH-Bereich 5-10, Bürette, Bürettenklammer, Stativmaterial, Trichter, Magnetrührer, Rührfisch, 20 mL Vollpipette, 250 mL Erlenmeyerkolben oder Becherglas

Durchführung: 20 mL der selbst hergestellten 1 M Essigsäure werden mit insgesamt 40 mL der selbst hergestellten 1 M Natronlauge titriert, bis der pH-Wert weit im alkalischen Bereich liegt. Dazu werden schrittweise 0,5 mL Natronlauge zugetropft und nach jeder Zugabe der pH-Wert mittels pH-Sticks gemessen. Achten Sie darauf, dass die verwendeten pH-Sticks auch für den jeweiligen pH-Bereich geeignet sind.

Aufgaben: Die erhaltenen pH-Werte werden in einem Diagramm gegen das Volumen der zugegebenen Natronlauge aufgetragen. Nach Zugabe von 40 mL sollte eine Kurve entstehen, die einer Titrationskurve einer schwachen Säure mit einer starken Base gleicht (s. Abb. 3, S. 31).

Interpretieren Sie die Kurve und markieren Sie den Neutralpunkt, den Äquivalenzpunkt, den Umschlagbereich von Phenolphthalein und den Pufferbereich. Was gilt im Pufferbereich? Warum wäre Phenolphthalein für diese Titration ein geeigneter Indikator, obwohl er erst im alkalischen Bereich umschlägt?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Ausguss entsorgt.

2.2.6. Quantitative Analyse von HCl

Allgemein: Titrations werden in der analytischen Chemie benutzt, um unbekannt Konzentrationen von Lösungen zu ermitteln. In diesem Versuch sollen Sie selbst die Konzentration einer Salzsäure-Lösung durch Titration ermitteln. Dies erfordert genaues, ordentliches Arbeiten.

Chemikalien: Salzsäurelösung zur Analyse, 1 M Natronlauge (NaOH-Maßlösung)

Materialien: 100 mL Messkolben, 20 mL Vollpipette, 250 mL Erlenmeyerkolben, Bürette, Bürettenklammer, Stativmaterial, Trichter, Magnetrührer, Rührfisch

Durchführung: Es stehen drei unterschiedliche Analyselösungen zur quantitativen Analyse von HCl zur Verfügung. Von diesen Lösungen wird eine ausgewählt und notiert, welche es ist. In einen 100 mL Messkolben werden mittels Vollpipette 20 mL der Analysenlösung überführt. Die Lösung wird auf 100 mL mit Wasser verdünnt, indem der Messkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt wird. Die Lösung wird durch Schütteln gut durchmischt und anschließend vier Portionen á 20 mL mit der ausgegebenen 1 M Natronlauge titriert. Dazu werden die einzelnen Portionen in einen 250 mL Erlenmeyerkolben überführt, mit 3-5 Tropfen Methylrot versetzt und so lange Natronlauge zugetropft, bis ein Farbumschlag zu beobachten ist.

Aufgaben: Der mittlere Verbrauchswert der Titrations wird nun zur Berechnung der Konzentration an Salzsäure in der Analyselösung herangezogen.

Die Konzentration der verwendeten Natronlauge beträgt:

$$c(\text{NaOH}) = t(\text{NaOH}) \cdot 1 \text{ mol/L}$$

mit dem Titer der Natronlauge $t(\text{NaOH})$.

Damit ergibt sich für die Stoffmenge an zugegebener Natronlauge $n(\text{NaOH})$:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

mit dem verbrauchten Volumen $V(\text{NaOH})$.

Da 1 mol Natriumhydroxid 1 mol Salzsäure neutralisiert, gilt für die Stoffmenge an Salzsäure in den 20 mL Portionen:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})_{\text{Portion}}$$

Die Konzentration der Salzsäure im Messkolben beträgt damit:

$$c(\text{HCl})_{\text{Messkolben}} = \frac{n(\text{HCl})_{\text{Portion}}}{0,02 \text{ L}}$$

Da die Konzentration im Messkolben aber zunächst auf 100 mL und damit 5fach verdünnt wird, ergibt sich für die Konzentration an Salzsäure in der Analysenlösung $c(\text{HCl})$:

$$c(\text{HCl}) = c(\text{HCl})_{\text{Messkolben}} \cdot 5$$

Zusammengefasst ergibt sich aus dem Verbrauch an Natronlauge für die Konzentration an Salzsäure in der Analysenlösung:

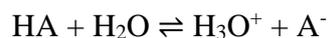
$$c(\text{HCl}) = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot t(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 5}{0,02 \text{ L}}$$

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral in den Ausguss gegeben.

2.2.7. Herstellung von Puffern

Allgemein: Pufferlösungen sind in der Lage, ihren pH-Wert bei begrenztem Zusatz von Säure oder Base annähernd konstant zu halten. Um die Protonen, die bei der Zugabe einer Säure frei werden, abfangen zu können, muss die Pufferlösung eine Base enthalten. Damit der pH-Wert auch gegenüber einer basischen Verunreinigung unverändert bleibt, muss auch eine Säure in der Lösung vorhanden sein. Soll die Lösung im sauren Bereich puffern, werden zur Herstellung des Puffers eine schwache Säure und ihre konjugierte Base (z.B. in Form eines Alkalisalzes) verwendet. Für einen Puffer im basischen Bereich werden dagegen eine schwache Base und ihre konjugierte Säure gelöst. Das Prinzip wird im Folgenden anhand eines sauren Puffers erklärt.

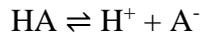
Die Dissoziation einer Säure (HA) in Wasser zu ihrer konjugierten Base sei:



Bei Zusatz von A^- wird das Gleichgewicht nach dem Prinzip von Le Chatelier nach links verschoben. Es entsteht kaum noch A^- aus der Säure. Die Säure liegt daher hauptsächlich dissoziiert vor. Die auf diese Weise gebundenen Protonen bilden jetzt ein Reservoir zum Abfangen von basischen Teilchen wie OH^- , deren Zugabe den pH-Wert sonst erhöhen würde. Je nach der gewählten Säure bzw. Base vermag die Lösung in einem ganz bestimmten pH-Bereich zu

puffern. Dieser Bereich richtet sich nach dem pK_S - bzw. pK_B -Wert der Säure bzw. Base.

Für die Dissoziationsreaktion einer Säure



lässt sich die Gleichgewichtskonstante K nach dem Massenwirkungsgesetz formulieren:

$$K = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$$

$$\Leftrightarrow c(H^+) = K \cdot \frac{c(HA)}{c(A^-)}$$

Für den pH-Wert einer solchen Lösung ergibt sich durch Umformung:

$$pH = pK_S - \log \frac{c(HA)}{c(A^-)} \quad \text{bzw.} \quad pH = pK_S + \log \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

Diese Gleichung wird als Henderson-Hasselbalch-Gleichung bezeichnet. Liegen A^- und HA im Molverhältnis 1:1 vor, gilt:

$$pH = pK_S$$

Welche Mengen an Säure und Base für die Herstellung eines Puffers benötigt werden, hängt von dem gewünschten pH-Wert, der gewünschten Molarität und dem Volumen des Puffers ab. An dieser Stelle folgt eine Beispielrechnung zur Herstellung von 100 mL eines 0,5 M Acetat-Puffers mit dem $pH = 4,2$.

Für ein Puffersystem mit Essigsäure (CH_3COOH ; oft auch mit HAc abgekürzt; $pK_S = 4,8$) und Acetat (CH_3COO^- ; oft auch mit Ac^- abgekürzt) ergibt sich folgende Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$pH = pK_S + \log \frac{c(Ac^-)}{c(HAc)}$$

Durch Einsetzen der Werte für $pH = 4,2$ und $pK_S = 4,8$ ergibt sich:

$$4,2 = 4,8 + \log \frac{c(Ac^-)}{c(HAc)}$$

$$-0,6 = \log \frac{c(Ac^-)}{c(HAc)}$$

$$0,6 = \log \frac{c(HAc)}{c(Ac^-)}$$

$$(1) \quad 10^{0,6} = \frac{c(HAc)}{c(Ac^-)}$$

Gleichung (1) gibt das erforderliche Verhältnis zwischen Essigsäure- und Acetat-Konzentration für einen Puffer mit $pH = 4,2$ an: Es muss immer $10^{0,6}:1$ (Essigsäure:Acetat) betragen. Aus der gewünschten Molarität und dem gewünschten Volumen ergibt sich eine zweite Bedingung, die für den gewünschten Puffer erfüllt sein muss:

$$c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$(2) \quad c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = \frac{0,05 \text{ mol}}{100 \text{ mL}}$$

Durch Ersetzen von $c(\text{HAc})$ in (2) gemäß (1) ergibt sich:

$$10^{0,6} \cdot c(\text{Ac}^-) + c(\text{Ac}^-) = \frac{0,05 \text{ mol}}{100 \text{ mL}}$$

$$c(\text{Ac}^-) = \frac{0,05 \text{ mol}}{100 \text{ mL} \cdot (1 + 10^{0,6})}$$

$$c(\text{Ac}^-) = \frac{0,05 \text{ mol}}{100 \text{ mL} \cdot 4,98}$$

$$c(\text{Ac}^-) \approx \frac{0,01 \text{ mol}}{100 \text{ mL}}$$

Das bedeutet, dass für 100 mL eines 0,5 M Acetat-Puffers mit dem pH-Wert 0,01 mol Acetat benötigt werden. Da das Verhältnis Essigsäure:Acetat immer $10^{0,6}:1$ betragen muss, ergibt sich für die Essigsäure-Konzentration:

$$c(\text{HA}) = 10^{0,6} \cdot c(\text{Ac}^-) \approx \frac{0,04 \text{ mol}}{100 \text{ mL}}$$

Zum Ansetzen des Puffers muss jetzt nur noch die benötigte Masse an Natriumacetat (NaCH_3COO) sowie das benötigte Volumen an Essigsäure berechnet werden.

Für die Masse an Natriumacetat ergibt sich:

$$m = n \cdot M = 0,01 \text{ mol} \cdot 82,034 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,82 \text{ g}$$

Für das Volumen an Essigsäure von einer 1 M Essigsäure-Lösung ergibt sich:

$$V = \frac{n}{c} = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,04 \text{ L} = 40 \text{ mL}$$

Um den gewünschten Puffer anzusetzen, müssen also 40 mL einer 1 M Essigsäure-Lösung und 0,82 g Natriumacetat zusammengegeben und auf 100 mL verdünnt werden.

Chemikalien: Natriumacetat (NaCH_3COO), 1 M Essigsäure (CH_3COOH), Ammoniumchlorid (NH_4Cl), 10 %ige Ammoniak-Lösung ($\text{NH}_3(\text{aq})$; $w = 0,1$)

Materialien: Waage, Spatel, 100 mL Messzylinder, Messpipette, 100 mL Messkolben, 100 mL Becherglas

Durchführung: Es sollen folgende Puffer hergestellt werden: 100 mL eines 0,5 M Acetat-Puffers (Essigsäure/Natriumacetat) mit den vom Assistenten vorgegebenen pH-Werten sowie 50 mL eines 2 M Ammoniakpuffers mit den vom Assistenten vorgegebenen pH-Werten. Die erforderlichen Mengen an Säure bzw. Base werden nach dem oben aufgeführten Schema berechnet.

Anschließend werden die Acetat- und Ammoniak-Puffer mit den vom Assistenten vorgegebenen pH-Werten hergestellt. Dazu werden das jeweils abgewogene Salz (Natriumacetat bzw. Ammoniumchlorid) und die abgemessene Lösung (Essigsäure-Lösung bzw. Ammoniak-Lösung) in einen 100 mL Messkolben gegeben. Anschließend wird mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt und gut durchmischt. Der Assistent prüft mit Hilfe der pH-Sticks, ob der pH-Wert des Puffers im gewünschten Bereich liegt.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral in den Ausguss gegeben.

Redoxchemie

2.2.8. Metallionen, Spannungsreihe

Allgemein: Wird ein Metall in eine Metallsalzlösung eines edleren Metalls eingetaucht, so scheidet sich das edlere Metall aufgrund seines edleren Charakters (bzw. höheren Standard-Reduktionspotentials) am unedlen Metall ab. Im umgekehrten Fall passiert dies nicht. Auf diese Weise lässt sich herausfinden, ob ein Metall edler als das andere ist.

Löst sich ein Metall in Säure unter Gasbildung (Wasserstoff H_2) auf, so ist das ein Hinweis darauf, dass das Metall ein kleineres Standard-Reduktionspotential als Wasserstoff, d.h. ein negatives Standard-Reduktionspotential, besitzt.

Chemikalien Versuchsteil I: Silbernitrat ($AgNO_3$), Kupfer(II)-sulfat ($CuSO_4$), Eisen(II)-sulfat ($FeSO_4$), Magnesiumchlorid ($MgCl_2$), Zinksulfat ($ZnSO_4$), Magnesiumband (Mg), Kupferband (Cu), Eisennagel (Fe), Stangenzink (Zn),

Materialien Versuchsteil I: hohes 100 mL Becherglas (5x), Spatel

Durchführung Versuchsteil I: In fünf hohen 100 mL Bechergläsern werden jeweils durch Einrühren einer Spatelspitze Salz in ca. 5 mL Wasser eine Lösung der folgenden Salze hergestellt: Silbernitrat, Kupfer(II)-Sulfat, Eisen(II)-Sulfat, Magnesiumchlorid, Zinksulfat. Es ist darauf zu achten, dass nach jeder Lösung der Spatel von Resten der Lösung oder des Salzes gereinigt wird. In diese Lösungen werden nacheinander ein Magnesiumband, ein Eisennagel, ein Kupferband und Stangenzink getaucht.

Die Beobachtungen werden in einer Tabelle festgehalten:

Becherglas:	1	2	3	4	5
	AgNO ₃	CuSO ₄	FeSO ₄	MgCl ₂	ZnSO ₄
Cu					
Fe					
Mg					
Zn					

Chemikalien Versuchsteil II: 1 M Salzsäure (HCl), Magnesiumspäne (Mg), Kupferspäne (Cu), Zinkgranalien (Zn), Eisenpulver (Fe), Zinnfolie (Sn)

Materialien Versuchsteil II: Reagenzglas (5x), Reagenzglasständer, Pasteurpipette

Durchführung Versuchsteil II: In fünf Reagenzgläser werden fünf verschiedene Metalle gegeben und ca. zwei Finger hoch mit einer 1 M Salzsäure aufgefüllt. Die Beobachtungen werden in einer Tabelle festgehalten:

Reagenzglas:	1	2	3	4	5
Metall:	Zinkgranalie	Eisenpulver	Magnesiumspäne	Kupferspäne	Zinnfolie
Beobachtungen:					

Aufgaben: Interpretieren Sie ihre Beobachtungen. Fertigen Sie eine relative Spannungsreihe der verwendeten Metalle an.

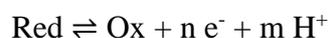
Entsorgung: Die Lösungen werden neutral in den Behälter für Schwermetallabfälle gegeben.

2.2.9. pH-Abhängigkeit des Reduktionspotentials

Allgemein: Wie bereits im theoretischen Hintergrund zu diesem Praktikumstag erwähnt, hängt das Reduktionspotential einer Halbzelle auch von der Protonenkonzentration ab, wenn Protonen an der Reaktion beteiligt sind. Aus der Nernst-Gleichung

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})}$$

ergibt sich dann für die Reaktion



folgendes Reduktionspotential E:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})} - \frac{0,059 \cdot m}{n} \text{pH}$$

Chemikalien: Kaliumpermanganat (KMnO₄; kristallin), konzentrierte Schwefelsäure (H₂SO₄), Natriumhydroxid (NaOH), Wasserstoffperoxid-Lösung (H₂O₂; w = 0,03)

Materialien: Reagenzglas (2x), Reagenzglasständer, Pasteurpipette, Spatel

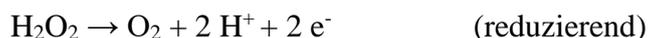
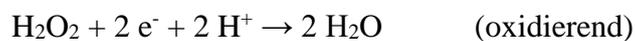
Durchführung: Zwei Reagenzgläser werden mit jeweils 5 mL Wasser gefüllt und darin ein paar kleine Kristalle Kaliumpermanganat gelöst. In Reagenzglas 1 werden dann drei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu getropft. In Reagenzglas 2 werden zwei Plätzchen Natriumhydroxid (nicht mit bloßen Händen anfassen!) zugegeben und gelöst. Anschließend wird in beide Reagenzgläser eine 3 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung zu getropft, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet.

Aufgaben: In Reagenzglas 1 entsteht Mangansulfat (MnSO₄) und in Reagenzglas 2 entsteht Braunstein (MnO₂). Stellen Sie für beide Prozesse die exakten Reaktionsgleichungen unter Einbezug der Protonen und Hydroxid-Ionen auf und geben Sie dabei die Oxidationszahlen und die Anzahl der übertragenen Elektronen an. Unter welchen Bedingungen ist Kaliumpermanganat das schwächere Oxidationsmittel? Interpretieren Sie den Einfluss des pH-Wertes anhand der Nernstschen Gleichung.

Entsorgung: Da in den Lösungen Reste an Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxid vorliegen können, müssen sie vor der Entsorgung umgesetzt werden. Zum Vorgehen siehe Abschnitt „Entsorgung reaktiver Stoffe“ in Kapitel 1.5. (S. 5). Anschließend werden die Lösungen neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.2.10. Wasserstoffperoxid als redoxamphoterer System

Allgemein: Wasserstoffperoxid (H₂O₂) kann sowohl als Oxidationsmittel oxidierend als auch als Reduktionsmittel reduzierend wirken:



Ein Teilchen, das sowohl als Oxidationsmittel als auch als Reduktionsmittel reagieren kann, wird als redoxamphoter bezeichnet.

Wasserstoffperoxid ist in wässriger Lösung bei Raumtemperatur metastabil. Erst bei Energiezufuhr beginnt es sich in Sauerstoff und Wasser zu zersetzen.

Chemikalien: Wasserstoffperoxid-Lösung (H₂O₂; w = 0,03), saure Kaliumiodid-Lösung (KI; selbst hergestellt, s. Durchführung), Dichlormethan (CH₂Cl₂), saure Kaliumpermanganat-Lösung (KMnO₄; selbst hergestellt, s. Durchführung), Braunstein (MnO₂), 1 M Schwefelsäure (H₂SO₄)

Materialien: 50 mL Becherglas (3x), Spatel, Pasteurpipette, kleiner Messzylinder

Durchführung: Zur Herstellung der sauren Kaliumiodid-Lösung werden einige Kaliumiodid-Kristalle in wenig Wasser gelöst und etwa 2 mL 1 M Schwefelsäure zugegeben. Zur Herstellung der sauren Kaliumpermanganat-Lösung werden einige Kaliumpermanganat-Kristalle in 5 mL Wasser gelöst und etwa 2 mL 1 M Schwefelsäure zu getropft.

Die drei Bechergläser werden mit jeweils etwa 5 mL 3 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllt. In Becherglas 1 werden etwa 5 mL der sauren Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben. In Becherglas 2 wird etwas saure Kaliumiodid-Lösung zugegeben und mit 2 mL Dichlormethan unterschichtet. In Becherglas 3 wird eine kleine Spatelspitze Braunstein zugegeben.

Aufgaben: Interpretieren Sie ihre Beobachtungen und stellen Sie für jede der drei Reaktionen vollständige Reaktionsgleichungen auf. Welche Oxidationszahl hat Sauerstoff in Wasserstoffperoxid? Welche der drei Redoxreaktionen kann als Disproportionierungsreaktion bezeichnet werden und wieso? Als was dient die Spatelspitze Braunstein in Becherglas 3?

Entsorgung: Da in den Lösungen Reste an Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxid vorliegen können, müssen sie vor der Entsorgung umgesetzt werden. Zum Vorgehen siehe Abschnitt „Entsorgung reaktiver Stoffe“ in Kapitel 1.5. (S. 5). Anschließend werden die Lösungen neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

Komplexchemie

2.2.11. Kupfer-Komplexe

Allgemein: Kupfer bildet, wie viele andere Übergangsmetalle, mit negativ geladenen Ionen oder einigen Lewis-Basen mit einem freien Elektronenpaar farbige Komplexe. So entsteht mit Wasser der bläuliche Tetraaquakomplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, mit Chlorid (Cl^-) der grüne Tetrachlorokomplex $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ und mit Ammoniak (NH_3) der blaue Tetraaminkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Die Bildung eines Komplexes ist zumeist eine Gleichgewichtsreaktion. Für eine Komplexbildungsreaktion wie

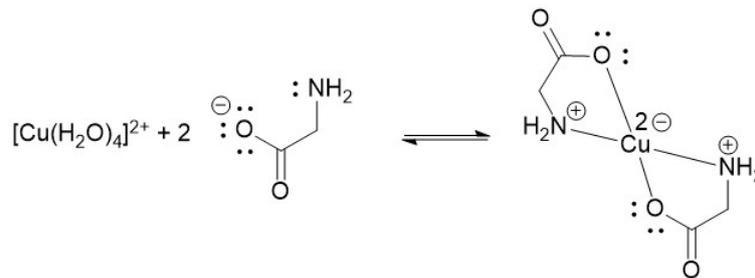


mit dem Metall-Ion M und den Liganden L lässt sich anhand des Massenwirkungsgesetzes eine Komplexbildungskonstante formulieren:

$$K = \frac{c(ML_6)}{c(M) \cdot c^6(L)}$$

Die Bildung eines Komplexes hängt demnach auch stark von der Konzentration der Liganden ab.

Die Aminosäure Glycin bildet mit Kupfer einen stabilen Komplex. Glycin ist ein zweizähniger Ligand. Er kann hier als Modell für viele im Körper wichtige Komplexe dienen. Die beiden Zähne bestehen zum einen aus dem negativ geladenen Sauerstoff und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs (freie Elektronenpaare als Doppelpunkte):



Chemikalien Versuchsteil I: Kupferchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Natriumchlorid (NaCl), Ammoniak-Lösung (NH_3 , $w \approx 0,1$),

Materialien Versuchsteil I: Reagenzglas, Reagenzglasständer, Spatel, Pasteurpipette

Durchführung Versuchsteil I: Abzug! In einem Reagenzglas werden 3 Spatelspitzen Kupferchlorid in etwa 6 mL Wasser gelöst. Die leicht blaue Farbe der Lösung lässt sich durch Zugabe von einigen Spatelspitzen Natriumchlorid in Grün überführen. Durch Verdünnen tritt die leicht blaue Farbe wieder auf.

Zu dieser Lösung wird eine verdünnte Ammoniak-Lösung zu getropft. Nach jedem Tropfen wird das Reagenzglas geschüttelt. Das sich anfänglich bildende, feste Kupferhydroxid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) löst sich nach weiterer Zugabe wieder auf und es entsteht ein löslicher Komplex.

Chemikalien Versuchsteil II: Kupfersulfat-Lösung (CuSO_4 ; selbst hergestellt, s. Durchführung II), 0,5 g Glycin, Natronlauge (NaOH ; $w \approx 0,1$)

Materialien Versuchsteil II: kleines Becherglas (2x), Spatel, Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Reagenzglasständer, Bunsenbrenner, pH-Papier, Pasteurpipette, Waage

Durchführung Versuchsteil II: 0,25 g Glycin werden in 5 mL Wasser unter vorsichtigem Erhitzen auf der Heizplatte gelöst. Zur Herstellung der Kupfersulfat-Lösung wird 0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 10 mL Wasser gelöst. Die pH-Werte beider Lösungen werden mittels pH-Papier gemessen. In einem Reagenzglas werden jeweils 3 mL der Kupfersulfat-Lösung und der Glycin-Lösung zusammengegeben und der pH-Wert erneut gemessen. Um die Stabilität des entstandenen Komplexes zu demonstrieren, wird durch

Zutropfen von Natronlauge versucht, den Komplex zu zerstören. Das Ausfallen des festen Kupferhydroxid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) würde den Zerfall des Komplexes anzeigen. Es wird so lange Natronlauge zu getropft, bis die Lösung schwach alkalisch ist (Überprüfung mittels pH-Papier).

Aufgaben: Interpretieren Sie ihre Beobachtungen, indem Sie zu jedem Prozess eine Reaktionsgleichung formulieren.

Welcher grüne Komplex bildet sich nach der Zugabe von Natriumchlorid? Warum löst er sich nach Verdünnen mit Wasser wieder auf? Welcher lösliche Kupferkomplex bildet sich nach Zugabe von Ammoniak?

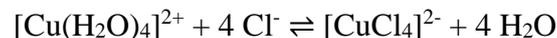
Interpretieren Sie den gemessenen pH-Wert nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen in Versuchsteil II. Konnte der Komplex durch Zugabe von Natronlauge zerstört werden?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.2.12. Gleichgewicht von Kupferkomplexen

Allgemein: Komplexbilddarstellungen eignen sich wegen der oft auffälligen Farbreaktionen gut für eine Veranschaulichung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von Gleichgewichtsreaktionen.

Kupferchlorid zeigt in wässriger Lösung folgendes Gleichgewicht:



Der blaue Tetraaquakupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ steht im Gleichgewicht mit dem gelben, negativ geladenen Tetrachlorokupfer(II)-Komplex $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Die Farbe der Lösung gibt also die Lage des obigen Gleichgewichtes an. Dieses Gleichgewicht lässt sich gemäß dem Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion durch Zugabe oder Entzug von Chlorid-Ionen (Cl^-) beeinflussen:

$$K = \frac{c([\text{CuCl}_4]^{2-}) \cdot c^4(\text{H}_2\text{O})}{c([\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) \cdot c^4(\text{Cl}^-)}$$

Durch Zugabe von Silbernitrat (AgNO_3) bildet sich mit den Chlorid-Ionen das schwerlösliche, weiße Silberchlorid (AgCl). Diese Reaktion ist zum Nachweis und zur Herabsetzung der Konzentration von Chlorid-Ionen geeignet.

Chemikalien: 1 M Kupferchlorid-Lösung ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; selbst hergestellt, s. Durchführung), konzentrierte Salzsäure (HCl ; $w \approx 0,37$), Ammoniak-Lösung (NH_3 ; $w \approx 0,1$), 1 M Silbernitrat-Lösung (AgNO_3)

Materialien: 100 mL Becherglas, Waage, Spatel, Reagenzglas (4x), Bunsenbrenner, Pasteurpipette

Durchführung: Abzug! Handschuhe! Zur Herstellung der Kupferchlorid-Lösung werden 5 g Kupferchlorid in 30 mL Wasser gelöst. Jeweils 2-3 mL dieser Lösung werden auf 4 Reagenzgläser verteilt. Die Lösung in Reagenzglas 1 wird mit Wasser verdünnt, bis sie sich dem himmelblauen Farbton einer Kupfersulfat-Lösung annähert. Die Lösung in Reagenzglas 2 verfärbt sich durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure nach Hellgrün. Diese Farbe geht beim vorsichtigen Erwärmen mit dem Bunsenbrenner in einen dunklen gelbgrünen Farbton über. In Reagenzglas 3 wird tropfenweise Ammoniak-Lösung zugegeben, bis eine tiefe, blaue Farbe entsteht, die bei Verdünnung einen helleren Farbton annimmt. Die Lösung in Reagenzglas 4 wird zunächst wie die in Reagenzglas 2 mit wenig konzentrierter Salzsäure behandelt, bevor 1 M Silbernitrat-Lösung bis zum Überschuss zugegeben wird, bis ein weißer Niederschlag erhalten wird und die Farbe der Lösung nach Blaugrün wechselt.

Aufgaben: Formulieren Sie für jeden der 4 Prozesse eine Reaktionsgleichung. Erklären Sie die Prozesse in eigenen, kurzen Worten anhand des Massenwirkungsgesetzes. Warum nimmt die Lösung in Reagenzglas 1 beim Verdünnen die Farbe einer Kupfersulfat-Lösung an?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.3. Praktikumstag 3

2.3.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 3

Stichworte:

- *Allgemein:* Atomorbitale, Hybridisierung, Funktionelle Gruppen, Nomenklatur, räumliche Struktur, Skelett-Schreibweise, Newman-Projektion
- *Stereochemie:* Stereoisomerie in organischen Molekülen, Chiralität, Konfiguration, Konformation, Konstitution, CIP-Regel, R/S-Nomenklatur, E/Z-Isomerie, Enantiomere, Diastereomere
- *Reaktionsmechanismen:* Nucleophile Substitutionsreaktionen (S_N1 - und S_N2 -Reaktionen, Übergangszustände, Inversion/Walden-Umkehr, Carbeniumionen), Eliminierung (Hofmann-Produkt und Saytzev-Produkt, ...), Additionsreaktionen (π -Komplex, Bromoniumion, Markownikow-Regel, ...), Konkurrenz zwischen diesen Reaktionen
- *Aromaten:* Definition von Aromaten, konjugierte Doppelbindungen, mesomere Grenzstrukturen (Resonanzformeln), Hückel-Regel
- *Alkohole:* primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, Struktur, Derivate
- *Amine:* primäre, sekundäre und tertiäre Amine, Struktur, Derivate
- *Carbonsäuren und Carbonsäurederivate:* Carboxylgruppe, Anhydride, Säurechloride, Säureamide, Acidität und Mesomerie der Carboxylgruppe, Mechanismus der Esterbildung mit Carbonsäuren und Säurechloriden, Verseifung, Fette und Fettsäuren, Decarboxylierung
- *Ketone und Aldehyde:* Carbonylgruppe, Polarität der Carbonylgruppe, Carbeniumion, Carbanion, Aldolkondensation, Keto-Enol-Tautomerie
- *Redoxreaktionen:* Definition Oxidation und Reduktion bei organischen Molekülen, Hydrierung und Dehydrierung
- *Acidität:* Mesomeriestabilisierung, induktiver Effekt, Struktureinflüsse auf die C-H-Acidität

Die organische Chemie ist die Chemie des Kohlenstoffs in seinen zahlreichen Verbindungen. Kohlenstoff nimmt eine Sonderstellung unter den Elementen ein. Kein anderes Element kann so viele verschiedene Verbindungen mit sich selbst eingehen. Entsprechend seiner Stellung im Periodensystem (Ordnungszahl 6, Elektronenkonfiguration: [He] s^2p^2) besitzt er eine nicht abgeschlossene Elektronenkonfiguration mit vier Außen-/Valenzelektronen. Diese Valenzelektronen befinden sich in s- und p-Orbitalen. Durch **Hybridisierung** („Vermischung“) dieser s- und p-Orbitale zu den tetraedrischen **sp³**- (bei 4 Bindungspartnern), trigonal-planaren **sp²**- (bei 3 Bindungspartnern) und linearen **sp**-Hybridorbitalen (bei 2 Bindungspartnern) resultieren für die Chemie des Kohlenstoffs typische Eigenschaften:

- Kohlenstoffe gehen miteinander, mit Wasserstoff und mit anderen Atomen (= **Heteroatome** wie N, O, P, S und Halogene) stabile, kovalente Einfach- und/oder Mehrfachbindungen ein.
- Kohlenstoffatome können sich unter Bildung von Ketten und Ringen (auch mit Heteroatomen) aneinanderreihen. Kein anderes Element ist in dieser Form dazu befähigt.
- Für eine bestimmte Summenformel, d.h. für einen bestimmten Satz von Atomen (z.B. C₃H₈O), bestehen mehrere Anordnungs- und Verknüpfungsmöglichkeiten, die verschiedenen Molekülen mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften entsprechen. Diese Moleküle werden als **Isomere** bezeichnet.

Kohlenstoffgerüste und funktionelle Gruppen

Organische Moleküle lassen sich unter zwei Aspekten betrachten:

- 1) Das Kohlenstoffgerüst (kurze oder lange Kette, Ringe, ...) bestimmt maßgeblich die Größe und räumliche Struktur des Moleküls.
- 2) Die an das Kohlenstoffskelett gebundenen funktionellen Gruppen sind überwiegend für die Reaktivität und chemischen Eigenschaften des Moleküls verantwortlich.

Funktionelle Gruppen sind unterscheidbare Molekülteile mit Heteroatomen oder Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, deren chemische Natur weitestgehend unabhängig vom Gesamtmolekül eine bestimmte Reaktionsweise ermöglicht. Allerdings beeinflussen sich Kohlenstoffgerüst und Stellung der funktionellen Gruppe im Molekül auch gegenseitig.

Wenn ein Molekül mehrere funktionelle Gruppen trägt, hat es auch mehrere, chemisch unterschiedliche Reaktionsmöglichkeiten, deren Eintreten und relative Bedeutung von den jeweiligen Reaktionsbedingungen und -partnern abhängen. Der unpolare Charakter der Alkylreste R (Kohlenwasserstoffketten oder Ringe) spiegelt sich in den Eigenschaften und dem Reaktionsverhalten

der Kohlenwasserstoffe wider. Dagegen bedingt der Elektronegativitätsunterschied zwischen dem C-Atom und den mit ihm verknüpften Heteroatomen der funktionellen Gruppen mehr oder weniger polare Eigenschaften eines Moleküls.

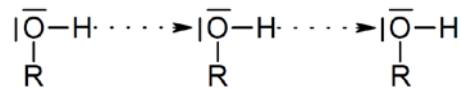
Sowohl die Kohlenstoffgerüste als auch die funktionellen Gruppen dienen zur Klassifizierung und Benennung (Nomenklatur) organischer Verbindungen. Grundlage für die Benennung ist das Nomenklatur-Regelwerk der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Für altbekannte und gängige Substanzen werden aber daneben weiterhin Trivialnamen verwendet. Informieren Sie sich in den Lehrbüchern über die Benennung organischer Moleküle und Molekülteile. Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Auswahl wichtiger funktioneller Gruppen:

Amin	$R-NH_2$
Nitroverbindung	$R-NO_2$
Cyanoverbindung	$R-CN$
Sulfonsäure	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-O-H$
Halogenverbindung	$R-X \quad X = F, Cl, Br, I$
Alkohol	$R-O-H$
Thiol	$R-S-H$
Ether	$R-O-R$
Aldehyd	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$
Keton	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$
Carbonsäure	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H$
Carbonsäurederivate:	
Carbonsäureanhydrid	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$
Carbonsäurehalogenid	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl$
Carbonsäureamid	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$
R=Alkylrest	

Wasserstoffbrückenbindung

Die Hydroxylgruppe -OH (z.B. bei Alkoholen) nimmt wegen ihrer Fähigkeit zur Ausbildung starker Wasserstoffbrücken eine Sonderstellung ein. Aufgrund der besonders starken Polarisierung der O-H-Bindung aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede zwischen Sauerstoff und Wasserstoff fungiert sie sowohl als „Wasserstoffbrücken-Donator“ (starke positive Teilladung δ^+ am Wasserstoffatom) als auch als „Wasserstoffbrücken-Akzeptor“ (starke

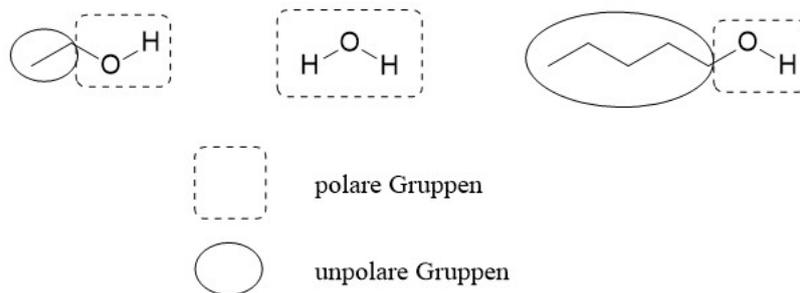
negative Teilladung δ^- am Sauerstoffatom). In vereinfachter Form wird die Ausbildung von Wasserstoffbrücken wie folgt dargestellt:



Auf starke Wasserstoffbrücken ist auch der hohe Siedepunkt des Wassers zurückzuführen. Eine eminent wichtige Rolle spielt auch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit NH- und OH-Gruppen als „Donator“ und N- oder O-Atomen als „Akzeptor“ in der DNA und RNA sowie zwischen -NH und Carbonylsauerstoff-Atomen in den Proteinen. CH-Gruppen sind in der Regel nicht nennenswert polarisiert und können daher nur in Ausnahmefällen als vergleichsweise sehr schwache Wasserstoffbrücken-Donatoren wirken.

Hydrophile und hydrophobe Molekülteile

In Analogie zu den unpolaren Kohlenwasserstoffen, speziell den Alkanen, bezeichnet man auch unpolare Alkylreste als hydrophob oder lipophil (= „fettliebend“), während polare Gruppen - insbesondere solche, die starke Wasserstoffbrücken bilden können - als hydrophil bezeichnet werden. So lässt sich das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Verbindungen beim Versuch des Lösens in Wasser bzw. Cyclohexan aufgrund der entweder hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften der Moleküle erklären. Im Ethanolmolekül (s. unten, linkes Molekül) überwiegt z.B. der hydrophile Charakter der OH-Gruppe. Deshalb ist der Lösungsvorgang in Wasser stark exergonisch und Wasser und Ethanol bilden in jedem Verhältnis homogene Gemische. Dagegen dominiert im Pentanolmolekül (s. unten, rechtes Molekül) mit seinem größeren Alkylrest der hydrophobe Charakter und dadurch wird seine Löslichkeit in Wasser stark herabgesetzt, sodass sich schon bei geringen Mengenverhältnissen zwei Phasen ausbilden.

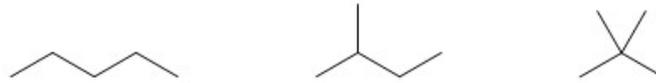


Isomerie

Isomere sind zwei Moleküle, die dieselbe Summenformel aufweisen, aber nicht identisch sind. Es gibt verschiedene Formen der Isomerie, die im Folgenden kurz erklärt werden.

Die Summenformel einer Verbindung zeigt nur die Anzahl der vorhandenen Atome an. Die Konstitution beschreibt zusätzlich die Art und Reihenfolge, in

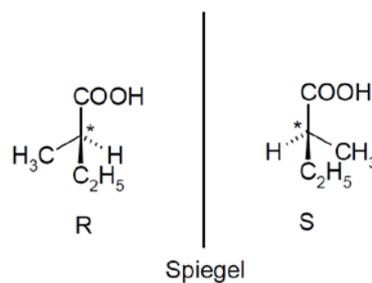
der die Atome miteinander verknüpft sind. Es ist häufig möglich, Atome in mehr als einer Konstitution zusammenzufügen. Man nennt Verbindungen, die zwar dieselbe Summenformel, jedoch verschiedene Konstitutionen haben, **Konstitutionsisomere**. Die Bezeichnung Isomer leitet sich aus dem griechischen „isos meros“ (= „gleiche Teile“) ab. Ein Beispiel für Konstitutionsisomerie sind die verschiedenen Isomere des Pentans:



Stereoisomere besitzen dieselbe Konstitution, jedoch einen unterschiedlichen räumlichen Bau. Die Konfiguration, bei gegebener Konstitution, beschreibt die räumliche Anordnung der Atome um ein starres (Doppelbindung oder Ringsysteme, cis-trans-Isomerie) oder **chirales** Strukturelement. Stereoisomere können **Konformationsisomere** oder **Konfigurationsisomere** sein. Konfigurationsisomere werden wiederum eingeteilt in **Enantiomere** und **Diastereomere**.

Enantiomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, sie sind chiral, d.h. von ihrem Spiegelbild verschieden. Typische chirale Objekte sind Hände, Füße, Handschuhe, Schuhe, Schrauben, Wendeltreppen, die DNA-Doppelhelix etc. Einen chiralen Gegenstand erkennt man immer an der Inkongruenz (Deckungsungleichheit) mit seinem Spiegelbild. Das Spiegelbild der linken Hand ist die rechte Hand. Man kann diese beiden Hände jedoch auf keinerlei Weise zu einer räumlichen Deckung bringen. Deswegen spricht man oft auch von der Händigkeit, wenn man die Chiralität meint. Achirale Objekte oder Moleküle besitzen keine Händigkeit. Sie sind deckungsgleich mit ihrem Spiegelbild.

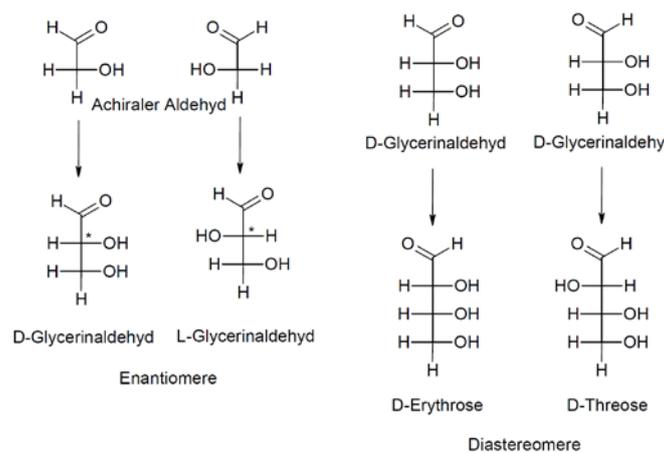
Ein Molekül, in dem ein C-Atom von vier unterschiedlichen Substituenten umgeben ist, ist chiral (Ausnahme: *meso*-Formen, bei denen sich eine Spiegelebene durch das Molekül selbst legen lässt). Diese C-Atome werden auch als Chiralitätszentren, Stereozentren oder asymmetrisch substituierte C-Atome bezeichnet und in der Strukturformel mit einem Sternchen markiert:



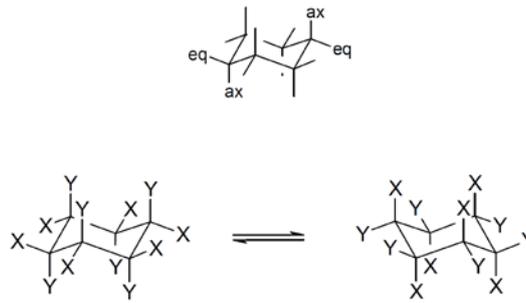
Enantiomerenpaare haben unter achiralen Bedingungen (d.h. achirales Lösungsmittel und achirale Reaktionspartner) die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sie können daher unter achiralen Bedingungen physikalisch oder chemisch nicht getrennt werden. Unter chiralen Bedingungen weisen die Enantiomere dagegen verschiedene Eigenschaften auf, weil dabei Diastereomere entstehen. Ein berühmtes Beispiel für diesen

Umstand ist Thalidomid, der Wirkstoff von Contergan. Von Thalidomid existieren zwei Enantiomere, die unter achiralen Bedingungen nicht voneinander zu unterscheiden sind. Kommen sie aber in eine chirale Umgebung (z.B. den menschlichen Körper, in dem eine ganze Reihe von chiralen Molekülen zu finden ist), verhalten sie sich unterschiedlich und haben dementsprechend auch unterschiedliche Wirkungen: Während das eine Enantiomer sedierend wirkt, hat das andere eine fruchtschädigende Wirkung.

Diastereomere, die zweite Art von Konfigurationsisomeren, verhalten sich nicht wie Bild und Spiegelbild. Hat eine Verbindung mehrere Chiralitätszentren, so können sich Enantiomeren- und Diastereomerenpaare bilden. Ein Enantiomer dieser Verbindung erhält man durch Umkehr der absoluten Konfiguration aller Chiralitätszentren, d.h. alle Chiralitätszentren, die in der Ausgangsverbindung (R) sind, müssen im Enantiomer (S) sein und alle, die in der Ausgangsverbindung (S) sind, müssen im Enantiomer (R) sein (zur R/S-Nomenklatur s. nächster Abschnitt). Wird mindestens ein Chiralitätszentrum, aber nicht alle umgekehrt, so erhält man Diastereomere. Diastereomere haben unter allen Bedingungen - egal ob chiral oder achiral - verschiedene physikalische Eigenschaften. Sie können physikalisch oder chemisch voneinander getrennt werden.



Diastereomere und Enantiomere gehören zu den Konfigurationsisomeren. Diese können, genauso wie Konstitutionsisomere, nur durch die Aufhebung und Neuknüpfung von kovalenten Bindungen ineinander überführt werden, d.h. es handelt sich um zwei unterschiedliche Moleküle. Konformationsisomere, die zweite Art von Stereoisomeren, sind dagegen durch eine Drehung um eine oder mehrere Einfachbindung(en) ineinander überführbar. Bei **Cyclohexan-Ringen** treten durch Drehung der C-C-Einfachbindungen Konformationsisomere auf. Die Substituenten lassen sich hierbei in axial stehende (ax) und equatorial stehende (eq) Substituenten einteilen. Durch Drehung der C-C-Einfachbindungen lassen sich equatoriale Substituenten in die axiale Stellung bringen und umgekehrt:



Die nachfolgende Abbildung zeigt abschließend eine Übersicht über die verschiedenen Isomerieformen:

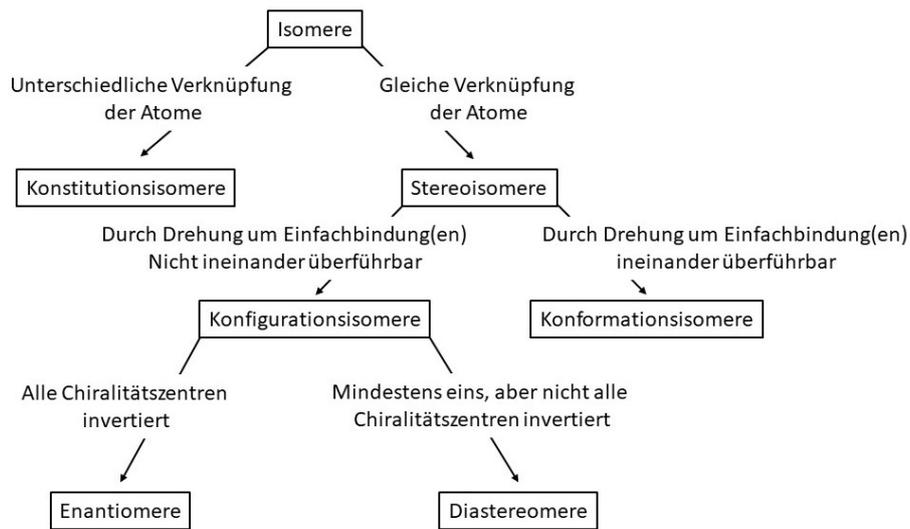


Abbildung 8: Übersicht über die Isomerieformen organischer Moleküle.

R/S-Nomenklatur nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln (CIP)

Die absolute Konfiguration eines Enantiomeren wird durch die Bezeichnung R bzw. S angegeben. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration eines Chiralitätszentrums werden folgende Schritte durchgeführt:

1.) Chiralitätszentren identifizieren: Ein Molekül kann ein oder mehr Chiralitätszentren aufweisen, die daran erkannt werden können, dass ein C-Atom mit vier unterschiedlichen Substituenten vorliegt. Dabei ist nicht nur das erste Atom, das an das potentielle Chiralitätszentrum gebunden ist, von Bedeutung, sondern der gesamte Substituent, d.h. wenn beispielsweise bei zwei Substituenten eine lange Kette vorhanden ist, muss bis zum letzten Atom der Kette überprüft werden, ob sich die Substituenten unterscheiden.

2.) Prioritäten zuweisen: Die Substituenten werden entsprechend den CIP-Regeln nach ihren Prioritäten geordnet. Ein Substituent, der mit dem Atom der höchsten Atommasse an das Chiralitätszentrum gebunden ist, bekommt die höchste Priorität (1). Nachfolgend werden den restlichen Substituenten entsprechend der Reihenfolge der Atommassen der Atome, mit denen sie an

das Chiralitätszentrum gebunden sind, Prioritäten zugewiesen. Ist das Atom, das direkt an das Chiralitätszentrum gebunden ist, bei zwei oder mehr Substituenten gleich, so werden jeweils die nächsten Substituentenatome herangezogen, bis eine Differenzierung möglich ist. Doppel- und Dreifachbindungen werden in der Weise behandelt, dass man von einer Verdoppelung bzw. Verdreifachung der Atome der Mehrfachbindung ausgeht.

3.) Molekül drehen: Das Molekül wird so gedreht, dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität (4), also der geringsten Atommasse, nach hinten zeigt.

4.) R/S-Benennung: Wenn die übrigen Substituenten in absteigender Priorität (1→2→3) im Uhrzeigersinn zueinander stehen, liegt ein R-konfiguriertes Atom vor (R von lat. rectus = rechts/gerade). Stehen sie gegen den Uhrzeigersinn zueinander, handelt es sich um ein S-konfiguriertes Atom (S von lat. sinister = links).

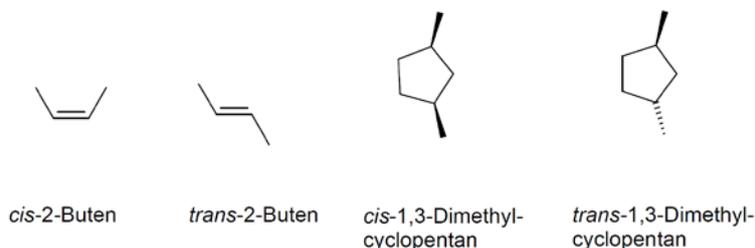
Beispiele:



E/Z- und cis-/trans-Isomerie

Während Einfachbindungen acyclischer Moleküle frei drehbar sind, ist eine Rotation in cyclischen Molekülen und um Mehrfachbindungen eingeschränkt. Daher muss bei substituierten Alkenen und cyclischen Verbindungen die relative Konfiguration berücksichtigt werden, durch die die Lage der Substituenten *relativ zueinander* angegeben wird. Die relative Konfiguration wird in eindeutigen Fällen durch die Bezeichnung cis und trans beschrieben.

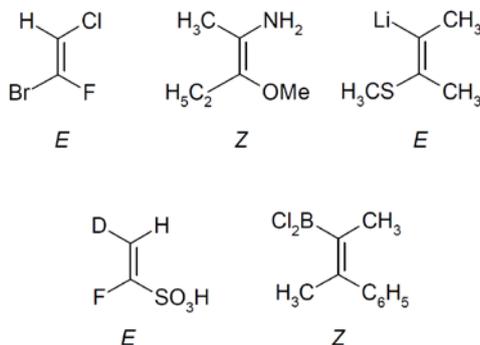
Beispiele:



Bei höher substituierten Alkenen sind die Bezeichnungen cis und trans nicht mehr eindeutig. Man benutzt dann die Bezeichnungen E (entgegen) und Z (zusammen). Dazu wird an jedem Ende der Doppelbindung der Substituent mit der höchsten Priorität bestimmt. Liegen an beiden Enden der Doppelbindung die Substituenten mit der höchsten Priorität auf der gleichen Seite der Doppelbindung, wird die relative Konfiguration als Z (zusammen) bezeichnet, liegen sie auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung, ist die relative

Konfiguration E (entgegen). Die Prioritätenzuweisung erfolgt genauso wie bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln.

Beispiele:



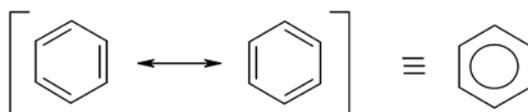
Optische Aktivität

Ein Enantiomer ist in der Lage, die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht zu drehen; die Substanz ist **optisch aktiv**. Der Drehwinkel kann mit Hilfe eines Polarimeters gemessen werden. Der Betrag der Drehung wird durch die äußeren Faktoren Wellenlänge des verwendeten Lichts, Schichtdicke und Konzentration der Probe, Temperatur und Lösungsmittel beeinflusst. Bei vorgegebener Temperatur und Wellenlänge (zumeist die Natrium-D-Linie) kann aus der gemessenen Drehung, der Konzentration und der Schichtdicke die spezifische Drehung als charakteristische Eigenschaft einer Verbindung ermittelt werden. Verbindungen, die Enantiomere sind, drehen die Schwingungsebene jeweils um den gleichen Betrag, jedoch in entgegengesetzte Richtungen. Wird die Ebene im Uhrzeigersinn gedreht, ist die Substanz **rechtsdrehend**. Das **linksdrehende** Enantiomer dreht die Ebene um den gleichen Betrag gegen den Uhrzeigersinn. Die Drehrichtung wird mit einem (+) für rechtsdrehend und einem (-) für linksdrehend vor dem Substanznamen angegeben. Die Konfiguration eines Enantiomers lässt keine Aussage darüber zu, in welche Richtung polarisiertes Licht gedreht wird, d.h. man kann der absoluten Konfigurationsangabe (R oder S) keine Information bezüglich der Drehrichtung ((+) oder (-)) entnehmen. Liegt ein 1:1-Gemisch eines Enantiomerenpaares vor, ist die Probe optisch inaktiv, da sich die Drehrichtungen gegenseitig aufheben. Ein solches Gemisch wird als **Racemat** bezeichnet.

Aromaten

Wenn mehrere C=C-Doppelbindungen in einer Kette mit Einfachbindungen alternieren (= sich abwechseln), so ergibt sich ein gegenüber isolierten Doppelbindungen verändertes π -Elektronensystem. Die Doppelbindungen sind in dem Fall miteinander verbunden und liegen **konjugiert** vor: Die π -Elektronenwolken erstrecken sich teilweise auch über die Einfachbindungen und führen zu einem merklichen (aber nicht völligen!) Bindungsausgleich.

Liegt aber eine bestimmte Zahl solcher konjugierter Doppelbindungen in einem *ebenen* Ring, so erreicht das π -Elektronensystem eine völlig gleichmäßige Elektronendichte (Delokalisierung) und gleichmäßige Bindungslängen in allen Bindungen. Der klassische aromatische Kohlenwasserstoff Benzol mit 6 π -Elektronen ist daher nicht als Cyclohexatrien mit 3 Einfach- und 3 Doppelbindungen aufzufassen, sondern besitzt vollständig delokalisierte Bindungen:



Aufgrund zeichnerischer Limitationen der verwendeten Skelettschreibweise ist es nicht möglich, die tatsächliche Struktur in nur einer Formel darzustellen. Die oben angegebenen Strichformeln geben nur fiktive **mesomere Grenzstrukturen** wieder, der wahre Zustand, d.h. mit delokalisierten π -Elektronen, liegt irgendwo zwischen diesen Extremformen. In manchen Darstellungen wird er durch einen Kreis im Sechsring angedeutet. Der Konvention nach werden die Grenzstrukturen gezeichnet und mit einem Mesomeriepfeil verbunden.

Beachten Sie: Der Mesomeriepfeil „ \leftrightarrow “, der zwischen zwei fiktiven Grenzstrukturen steht, hat nichts mit dem Gleichgewichtspfeil „ \rightleftharpoons “ von Reaktionsgleichungen zu tun!

Je nach Anzahl der Elektronen, die in einem konjugierten π -Elektronensystem eines planaren Rings (d.h. alle Ringatome sind sp^2 -hybridisiert und befinden sich in einer Ebene) delokalisiert sind, handelt es sich bei dem Molekül um einen **Aromaten**, **Anti-Aromaten** oder **Nicht-Aromaten**. Ein Aromat liegt vor, wenn die **Hückel-Regel** erfüllt ist: Die Anzahl der Elektronen im π -Elektronensystem beträgt 2, 6, 10, ..., sodass die Gleichung

$$4n + 2 = x$$

zu einer wahren Aussage führt, wenn für x die Anzahl der delokalisierten π -Elektronen und für n eine beliebige natürliche Zahl ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) eingesetzt wird. Im Beispiel des Benzols mit den 6 delokalisierten π -Elektronen ergibt sich für die Gleichung:

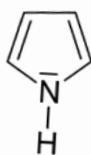
$$4n + 2 = 6$$

Löst man die Gleichung nach n auf, erhält man $n = 1$. Das Einsetzen der natürlichen Zahl 1 für n führt also zu einer wahren Aussage und damit handelt es sich um einen Aromaten. Ein Anti-Aromat liegt vor, wenn die Gleichung $4n = x$ zu einer wahren Aussage führt, d.h. bei einer Anzahl von 4, 8, 12, ... delokalisierten π -Elektronen. In allen anderen Fällen handelt es sich um einen Nicht-Aromaten. Aromatische Verbindungen sind formal durch Mesomerie energetisch stabilisiert. Anti-Aromaten sind dagegen so instabil, dass sogar Nicht-Aromaten energetisch günstiger sind. Zusammengefasst müssen

folgende Bedingungen erfüllt sein, damit ein Molekül als Aromat bezeichnet werden kann:

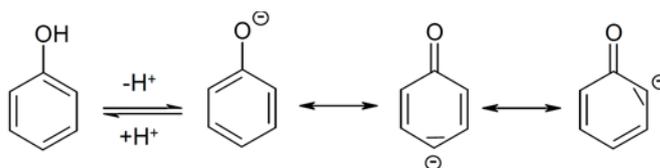
- 1.) Es handelt sich um ein cyclisches Molekül.
- 2.) Der Ring ist planar, d.h. alle Atome, die die Ecken des Ringes bilden, befinden sich in einer Ebene (sind sp^2 -hybridisiert).
- 3.) Der Ring weist ein konjugiertes π -Elektronensystem auf, in dem $4n + 2$ π -Elektronen delokalisiert sind.

Bei der Berechnung der delokalisierten π -Elektronen können unter Umständen auch freie Elektronenpaare (bspw. von Heteroatomen) einbezogen werden. Beispiel:



Im Pyrrol wird das im p-Orbital befindliche freie Elektronenpaar des Stickstoffs ebenfalls einbezogen, sodass sich das π -Elektronensystem aus 2 Elektronenpaaren aus den beiden Doppelbindungen und einem freien Elektronenpaar vom Stickstoff zusammensetzt. Damit besitzt Pyrrol 6 delokalisierte π -Elektronen und ist ein Aromat.

Neben aromatischen Kohlenwasserstoffen sind substituierte Aromaten wie Phenol oder Anilin wichtige und häufige Verbindungen. In ihnen verhalten sich die funktionellen Gruppen anders als in aliphatischen Verbindungen, weil die freien Elektronenpaare von O- oder N-Atomen in Wechselwirkung mit dem aromatischen System treten. Dies kann durch zusätzliche Grenzstrukturen beschrieben werden:

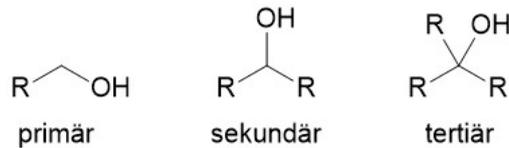


Phenol, ein aromatischer Alkohol, hat andere Eigenschaften und Reaktivität als ein aliphatischer Alkohol wie Ethanol. Durch die mesomere Stabilisierung der negativen Ladung nach der Deprotonierung (s. oben) ist die Acidität von Phenol deutlich höher als bei aliphatischen Alkoholen. Andersherum wird aber auch die Reaktionsweise des aromatischen Rings von Substituenten durch mesomere und induktive Effekte wesentlich mitbestimmt. Informieren Sie sich in Lehrbüchern über Substituenteneffekte und dirigierende Effekte bei Zweitsubstitutionen.

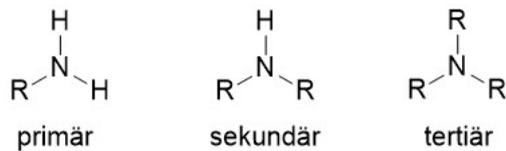
Alkohole und Amine

Kohlenstoffatome werden nach der Anzahl der direkt gebundenen C-Atome unterschieden: an primären Kohlenstoffatomen ist ein weiteres Kohlenstoffatom gebunden, an sekundären sind es zwei, an tertiären drei und an quartären vier.

Entsprechend lassen sich drei Arten von Alkoholen unterscheiden: Je nachdem, ob die Alkoholgruppe (-OH) an einem primären (endständigen), einem sekundären oder einem tertiären C-Atom gebunden ist, spricht man von primären, sekundären und tertiären Alkoholen:



Auch bei Aminen ist der Substitutionsgrad (Anzahl der direkt an das N-Atom gebundenen C-Atome) ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal. Hier bestimmt allerdings die Anzahl der am Stickstoff-Atom gebundenen C-Atome die Bezeichnung:



Substitution, Eliminierung, Addition

Nucleophile (*nucleophil* = „kern“liebend)

Wegen der unterschiedlichen Elektronegativität von Kohlenstoff und Brom ist die C-Br-Bindung polarisiert. Man deutet dies dadurch an, dass dem entsprechenden Kohlenstoffatom eine positive Partiaalladung (δ^+) und dem Bromatom eine negative Partiaalladung (δ^-) eingezeichnet werden.

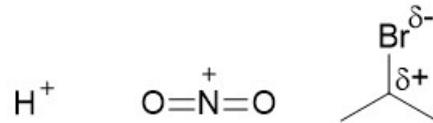
Man kann erwarten, dass ein derartiges elektronenarmes Kohlenstoffatom bevorzugt von Reagenzien angegriffen wird, die über ein freies Elektronenpaar verfügen. Dieses kann genutzt werden, um eine Bindung mit dem Kohlenstoffatom auszubilden, wodurch dessen Elektronenmangel ausgeglichen wird. Diese Reagenzien mit einem nichtbindenden Elektronenpaar heißen **Nucleophile**:



Nucleophile tragen häufig aber nicht immer eine negative Ladung. Der Name „Kernliebende“ leitet sich davon ab, dass der Atomkern positiv geladen ist: Nucleophile reagieren bevorzugt mit positiv (teil)geladenen Reagenzien.

Elektrophile (elektrophil = elektronenliebend)

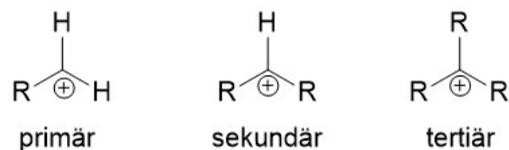
Elektronenarme Reagenzien wie das oben beschriebene Bromalkan oder die hier gezeigten Moleküle nennt man Elektrophile:



Aufgrund des Elektronenmangels reagieren Elektrophile bevorzugt Nucleophilen, d.h. mit Reagenzien, die einen Elektronenüberschuss oder zumindest eine hohe Elektronendichte aufweisen.

Carbeniumionen

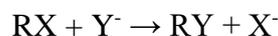
Im Verlauf vieler organischer Reaktionen bilden sich intermediär Carbeniumionen. Das sind Moleküle mit positiv geladenen Kohlenstoffatomen, die im Laufe der Reaktion ein Elektron an ein anderes Teilchen abgegeben haben. Je nach Substituent können induktive oder mesomere Effekte die Stabilität und damit auch die Reaktivität des Carbeniumions beeinflussen. Es gilt beispielsweise: Je mehr Alkylgruppen an dem positiv geladenen C-Atom sitzen, umso stabiler ist das Carbeniumion. Die Alkylgruppen haben aufgrund der Hyperkonjugation einen leichten elektronenschiebenden (elektronendonierenden) induktiven Effekt, wodurch ein tertiäres Carbeniumion stabiler als ein sekundäres ist, was wiederum stabiler als ein primäres Carbeniumion ist:



Auch das Lösungsmittel hat einen großen Einfluss auf die Stabilität des Carbeniumions. Da ein Carbeniumion ein geladenes Teilchen ist, wird es durch ein polares Lösungsmittel besser solvatisiert und damit stabilisiert (s. dazu „Solvatisierung“ in Lehrbüchern).

Nucleophile Substitution (S_N)

Eine Kohlenstoff-Halogenverbindung wie das oben beschriebene Bromalkan ist polarisiert. Die positive Partiaalladung am C-Atom ermöglicht einen Angriff durch Nucleophile. Eine typische Reaktion der Halogenalkane RX ist deshalb die nucleophile Substitution:

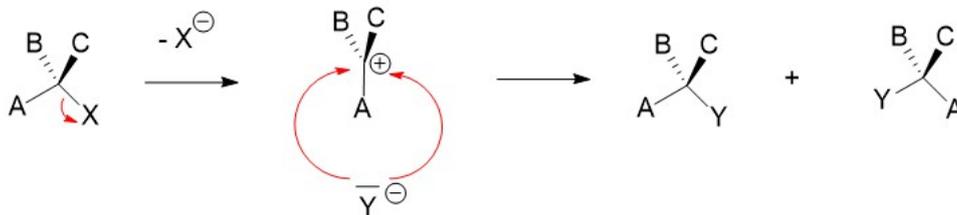


Die **Abgangsgruppe X** wird durch ein **Nucleophil Y⁻** mit freiem Elektronenpaar ersetzt (= substituiert). Dabei nimmt die austretende Gruppe

das bindende Elektronenpaar mit und die neu eintretende Gruppe stellt beide Elektronen der neuen Bindung.

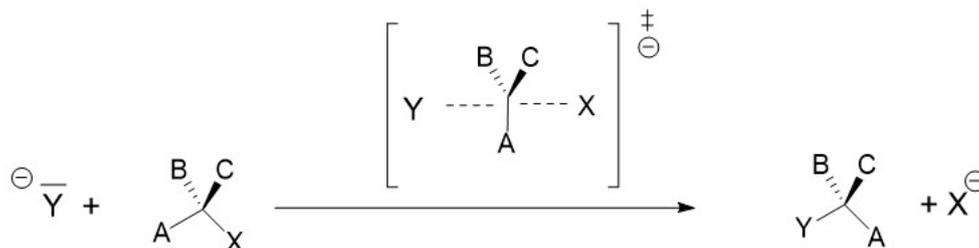
Eine nucleophile Substitution kann nach zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen verlaufen: die monomolekulare Substitution S_N1 oder die bimolekulare Substitution S_N2 .

Die **S_N1 -Reaktion** verläuft nach folgendem Mechanismus:



Die Reaktion verläuft in **zwei Schritten** mit je einem Übergangszustand über ein Carbeniumion als reaktives **Zwischenprodukt**. Damit dieses Zwischenprodukt überhaupt entsteht, muss das Carbeniumion stabilisiert sein. Dies kann durch positive (elektronenschiebende) induktive und mesomere Effekte der Substituenten sowie durch ein polares Lösungsmittel geschehen. Typischerweise sind tertiäre Kohlenstoffatome Reaktionszentren, die nach dem S_N1 -Mechanismus reagieren. Diese Bedingungen begünstigen also eine S_N1 -Reaktion. Da das Carbeniumion sp^2 -hybridisiert ist, greift das Nucleophil Y^- mit gleicher Wahrscheinlichkeit von beiden Seiten an. Ist das Produkt ein chirales Molekül, kommt es deswegen zu einer **Racemisierung**, d.h. beide Enantiomere werden in einem Verhältnis von 1:1 gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer idealen S_N1 -Reaktion ist nur von der Konzentration des Eduktes abhängig (monomolekular), da der langsamere, geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Abspaltung der Abgangsgruppe ist (1. Schritt).

Die **S_N2 -Reaktion** verläuft nach folgendem Mechanismus:



Die Reaktion erfolgt also in **einem Schritt** über einen Übergangszustand, in dem das Nucleophil Y^- und die Abgangsgruppe X^- lose an das Kohlenstoffatom koordiniert sind. Das bedeutet, dass der Eintritt des Nucleophils Y^- und die Abspaltung der Abgangsgruppe X^- **gleichzeitig** erfolgen. Es entsteht kein Carbeniumion, weswegen elektronenschiebende Substituenten und ein polares Lösungsmittel für den Ablauf dieser Reaktion eine untergeordnete Rolle spielen. Typischerweise sind primäre Kohlenstoffatome als Reaktionszentren in S_N2 -Reaktionen involviert. Das Nucleophil kann bei der S_N2 -Reaktion aufgrund der sterischen Hinderung nur einen **Rückseitenangriff** durchführen,

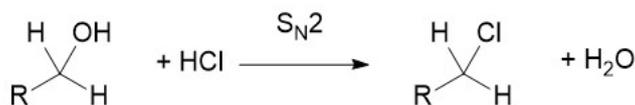
d.h. es kann nur gegenüber der Seite, an die die Abgangsgruppe koordiniert ist, angreifen. Dies führt zu einer Konfigurationsinversion, die auch als **Walden-Umkehr** bekannt ist. Die S_N2 -Reaktion ist also stereospezifisch. Die Geschwindigkeit der S_N2 -Reaktion ist sowohl von der Konzentration des Eduktes als auch von der Konzentration des Nucleophils abhängig (bimolekular).

Die nachfolgende Tabelle fasst die Unterschiede zwischen S_N1 - und S_N2 -Reaktionen übersichtlich zusammen:

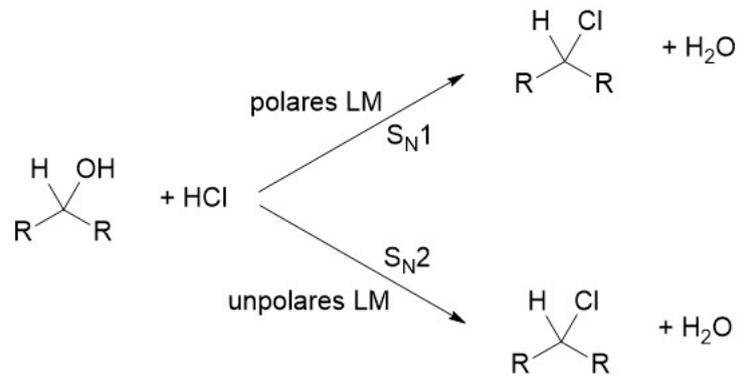
	S_N1	S_N2
Molekularität	monomolekular	bimolekular
Anzahl der Reaktionsschritte	2	1
Begünstigt durch...	Stabilisierung des Carbeniumions (elektronenschiebende Substituenten, polares Lösungsmittel) und gute (= stabile) Abgangsgruppe	Geringe Stabilisierung eines hypothetischen Carbeniumions (nicht oder schwach elektronenschiebende Substituenten, unpolares Lösungsmittel)
Stereochemie (bei chiralem Produkt)	Racemisierung	stereospezifisch

Anhand der Reaktanden und den Reaktionsbedingungen lässt sich voraussagen, ob die Reaktion tendenziell nach dem S_N1 - oder dem S_N2 -Mechanismus abläuft. Beispiel: Wird jeweils an einem primären, sekundären und tertiären Alkohol die OH-Gruppe durch ein Chlorid (Cl^-) substituiert, so lässt sich im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus folgendes Schema formulieren:

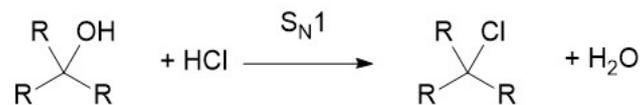
Primärer Alkohol:



Sekundärer Alkohol:



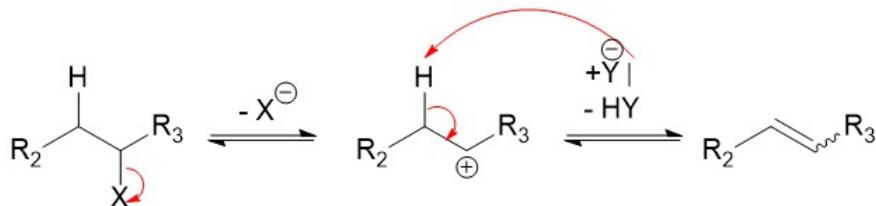
Tertiärer Alkohol:



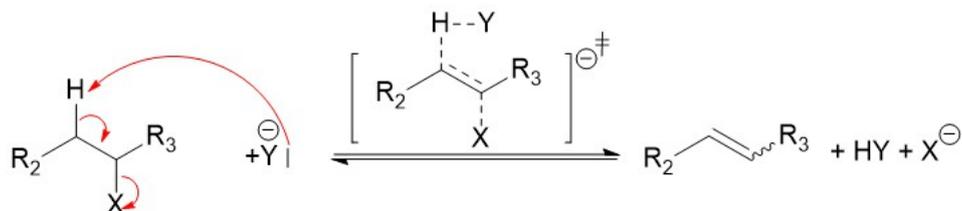
Eliminierung

Eliminierungsreaktionen liegen vor, wenn eine Abgangsgruppe X von einem Molekül abgespalten wird und eine Base Y das β -C-Atom (das C-Atom, das benachbart zu dem liegt, von dem die Abgangsgruppe X abgespalten wird) deprotoniert. Analog zur nucleophilen Substitution wird zwischen monomolekularen Eliminierungen (E1) und bimolekularen Eliminierungen (E2) unterschieden:

Mechanismus der **E1-Reaktion**:



Mechanismus der **E2-Reaktion**:



Netto entsteht bei der Eliminierung ein Alken durch Abspaltung einer HX-Gruppe.

Diese Reaktion tritt häufig in Konkurrenz zur Substitution auf. Abhängig von den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, pH-Wert, Temperatur) und davon, ob die Nucleophilie oder die Basizität des Teilchens Y überwiegt, findet

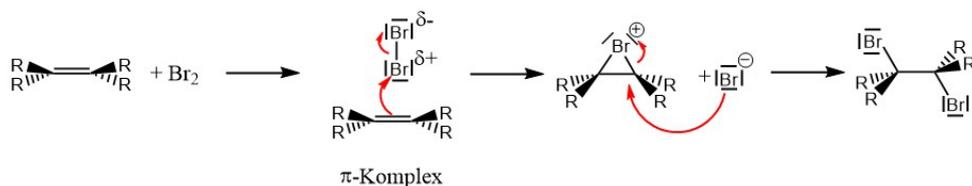
bevorzugt eine Substitution oder eine Eliminierung statt. Die Eliminierung wird von hohen Temperaturen, einem hohen pH-Wert und einer hohen Basizität bei geringer Nucleophilie des Teilchens Y begünstigt. Beachten Sie: Alle Nucleophile sind auch Basen und alle Basen sind auch Nucleophile, allerdings geht eine Zunahme der Basizität nicht immer mit einer Zunahme der Nucleophilie einher und umgekehrt.

Addition

Doppel- und Dreifachbindungen sind elektronenreiche Stellen eines Moleküls, da neben der σ -Bindung auch eine bzw. zwei π -Bindung(en) vorhanden ist/sind. Daher werden sie bevorzugt von Elektrophilen angegriffen. Die Auflösung einer π -Bindung unter Anlagerung zweier neuer Substituenten heißt elektrophile Addition (A_E).

Biologisch wichtige Reaktionen von Alkenen sind z.B. die Hydrierung (H_2 -Addition zu gesättigten Verbindungen), Hydratisierung zu Alkoholen, HCl-Addition zu Halogenalkanen, Säureanlagerung zu Estern und Bromierung zu Dibromiden.

Die Addition ist formal gesehen die Umkehrreaktion der Eliminierung und verläuft nach folgendem Mechanismus:



Durch Annäherung an die elektronenreiche Doppelbindung wird das sonst unpolare Brom-Molekül polarisiert. Dieser Zustand wird als **π -Komplex** bezeichnet. Die Polarisierung begünstigt die Ausbildung des σ -Komplexes, in dem ein verbrücktes Kation, das **Bromoniumion**, entsteht. Das übrig gebliebene Bromid-Ion hat die Möglichkeit, durch einen **Rückseitenangriff** an eines der beiden Kohlenstoffatome, die an das Bromatom gebunden sind, zu binden (in der Zeichnung ist nur eine von zwei Möglichkeiten eingezeichnet).

Carbonylverbindungen

(Auch hier werden freie Elektronenpaare durch Doppelpunkte „:“ statt durch Striche „|“ dargestellt.)

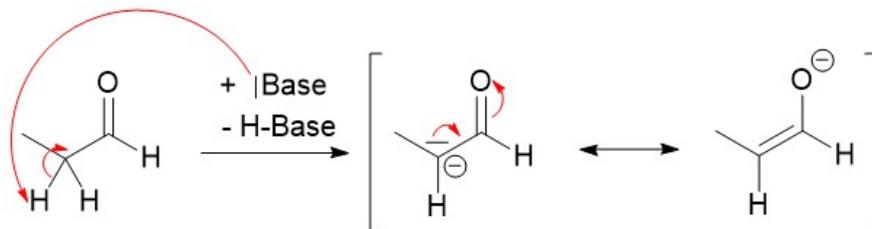
Carbonylverbindungen enthalten eine Carbonylgruppe $C=O$, in der ein Sauerstoffatom doppelt an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Ist mindestens ein Wasserstoffatom an diesem Kohlenstoffatom gebunden, handelt es sich um einen **Aldehyd**. In **Ketonen** sind zwei Kohlenstoffatome an die Carbonylgruppe gebunden. Die IUPAC-Nomenklatur kennzeichnet

aliphatische Aldehyde mit dem Suffix *-al*, das an den jeweiligen Kohlenwasserstoffnamen angehängt wird (z.B. Pentan => Pentanal). Für aliphatische und cycloaliphatische Ketone wird die Endung *-on* verwendet (z.B. Pentan => Pentanon). Aus historischen Gründen tragen zahlreiche Aldehyde und Ketone Trivialnamen, die sehr gebräuchlich sind (z.B. Formaldehyd, Aceton). Ist die Aldehyd- oder Ketogruppe nicht die Hauptfunktionalität der Verbindung, so wird das Präfix *Oxo-* zur Namensgebung verwendet. Ist die Aldehydgruppe der Substituent eines Ringgerüsts, so wird dieser mit dem Suffix *-carbaldehyd* bezeichnet. Die Reste *-CHO* und *-COCH₃* heißen Formyl- bzw. Acetylgruppe.

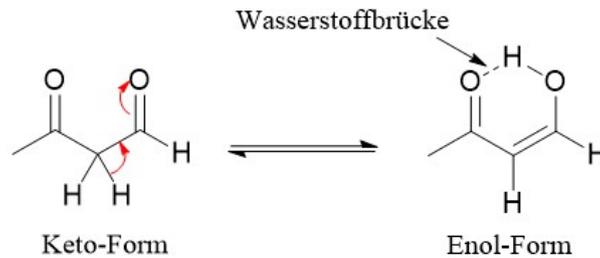
Die Carbonylgruppe besteht aus einer kurzen, stabilen C=O-Doppelbindung. Das Kohlenstoffatom ist sp²-hybridisiert, sodass die Bindungswinkel am Carbonylkohlenstoff ungefähr 120° betragen und die Carbonylgruppe sowie die direkt daran gebundenen Atome eine Ebene bilden. Die unterschiedliche Elektronegativität von Sauerstoff und Kohlenstoff führt zu einer starken **Polarisierung** der Carbonylgruppe, die durch mesomere Grenzformeln oder durch Partialladungen beschrieben werden kann:



Die Polarität der Carbonylgruppe prägt die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Carbonylverbindungen. Die Siedepunkte der Aldehyde und Ketone liegen höher als die vergleichbarer Kohlenwasserstoffe aber tiefer als die vergleichbarer Alkohole. Die H-Atome der benachbarten C-Atome sind leicht acide (sauer). Starke, nicht-nucleophile Basen können daher ein Proton abstrahieren. Dabei entstehen **Enolate**, die über die Carbonylgruppe mesomeriestabilisiert sind:



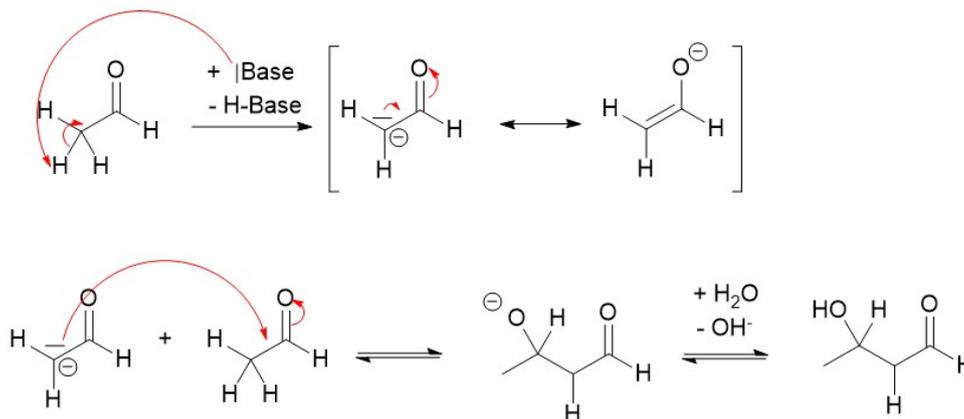
Die Reprotonierung kann nun an zwei Positionen erfolgen: Am Kohlenstoffatom unter Rückbildung der Carbonylverbindung oder am Sauerstoffatom unter Bildung eines Enols. Die Keto- und Enolform sind Tautomere, die in saurer oder basischer Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen. Dieses Gleichgewicht wird als **Keto-Enol-Tautomerie** bezeichnet. Das Gleichgewicht liegt meist auf der Seite der Carbonylverbindung, kann aber zur Enol-Form verschoben werden, wenn diese durch andere Faktoren begünstigt ist. So wird z.B. im 2,4-Pentandion (Acetylaceton) die Enolform durch Wasserstoffbrückenbindungen in einem sechsgliedrigen Ring stabilisiert. Darüber hinaus entstehen bei der Verschiebung zur Enolform konjugierte Doppelbindungen, die eine Mesomeriestabilisierung ermöglichen:



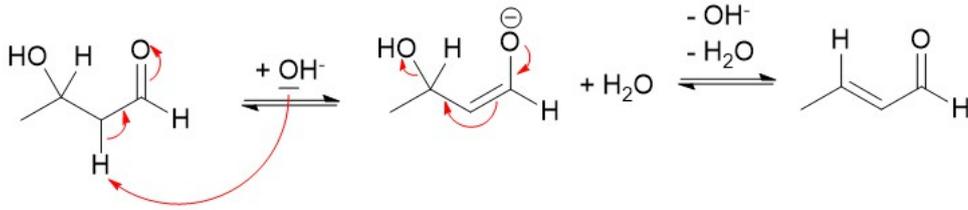
Aldolkondensation

Das oben beschriebene Enolat-Ion, das durch Deprotonierung von Aldehyden und Ketonen entsteht, ist ein starkes Nucleophil, das über zwei nucleophile Zentren, das α -C-Atom und das O-Atom, verfügt. Dieses Enolat-Ion kann mit seinem freien Elektronenpaar am C-Atom das Carbonyl-C-Atom eines Neutalmoleküls angreifen. Das so gebildete Anion nimmt vom Wasser ein Proton auf, wobei ein Aldol oder Ketol entsteht. Da die Enolat-Ionen durch diese Reaktion ständig verbraucht werden, bilden sich im Rahmen des Säure-Base-Gleichgewichts laufend Enolat-Ionen nach, bis die Reaktion abgeschlossen ist. In Abhängigkeit von den Bedingungen können entweder Aldole oder Ketole isoliert werden (Verknüpfung zweier Moleküle unter Bildung einer C-C-Einfachbindung), oder die Reaktion kann in einem Zug unter Wasserabspaltung bis zu α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (Bildung einer C=C-Doppelbindung durch Kondensation) führen. In der Reaktion eines Aldehyds mit einem Keton addiert im Allgemeinen das Enolat an den Aldehyd. Wegen der Aldol-Bildung trägt die Reaktion den Namen Aldol-Reaktion. Der Mechanismus ist nachfolgend dargestellt:

Aldol-Addition:



Aldol-Kondensation:



Grundsätzlich könnte natürlich das Enolat-Ion die Carbonyl-Komponente auch über das O-Atom angreifen. Das dabei entstehende Produkt wäre jedoch thermodynamisch ungünstiger.

Acidität organischer Verbindungen

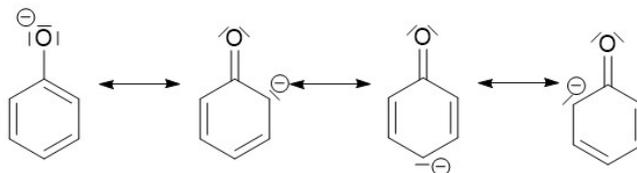
Die Acidität, also die Tendenz, ein Proton abzuspalten, hängt bei organischen Verbindungen vor allem davon ab, wie stabil das Rest-Ion ist, das durch die Deprotonierung entsteht. Elektronenziehende Effekte (negativer induktiver, vor allem aber negativer mesomerer Effekt) durch Substituenten stabilisieren die entstehende negative Ladung und erhöhen somit die Acidität der Ausgangsverbindung. Stabilisiert ein M-Effekt eine Ladung, indem sie über mehrere Atome verteilt wird, spricht man auch von **Mesomeriestabilisierung**.

Alkohole und Phenole

Wie Wasser sind auch Alkohole und Phenole schwache Säuren. Die ihnen gemeinsame Hydroxygruppe ist ein Protonendonator und dissoziiert in gleicher Weise wie Wasser:



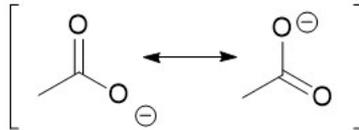
Die konjugierte Base eines Alkohols ist ein **Alkoholat**. Methanol und Ethanol haben fast dieselbe Säurestärke wie Wasser. *t*-Butanol z.B. ist jedoch eine erheblich schwächere Säure, während Phenol um den Faktor 10^6 stärker sauer ist als Ethanol. Wie können diese großen Unterschiede erklärt werden, wo doch bei allen Stoffen eine Hydroxygruppe der Protonendonator ist? Der Hauptgrund für die höhere Acidität von Phenolen gegenüber Alkoholen ist die Möglichkeit der Mesomeriestabilisierung im Phenolat-Anion, die im entsprechenden Alkoholat-Anion nicht gegeben ist:



Die Ladung kann hier delokalisiert und somit ein Energiegewinn für das System erzielt werden. Beim Alkoholat-Anion bleibt sie am Sauerstoffatom lokalisiert.

Carbonsäuren

Carbonsäuren (-COOH) sind wesentlich acider als Alkohole. Im **Carboxylat-Anion (-COO⁻)** ist die negative Ladung mesomeriestabilisiert:



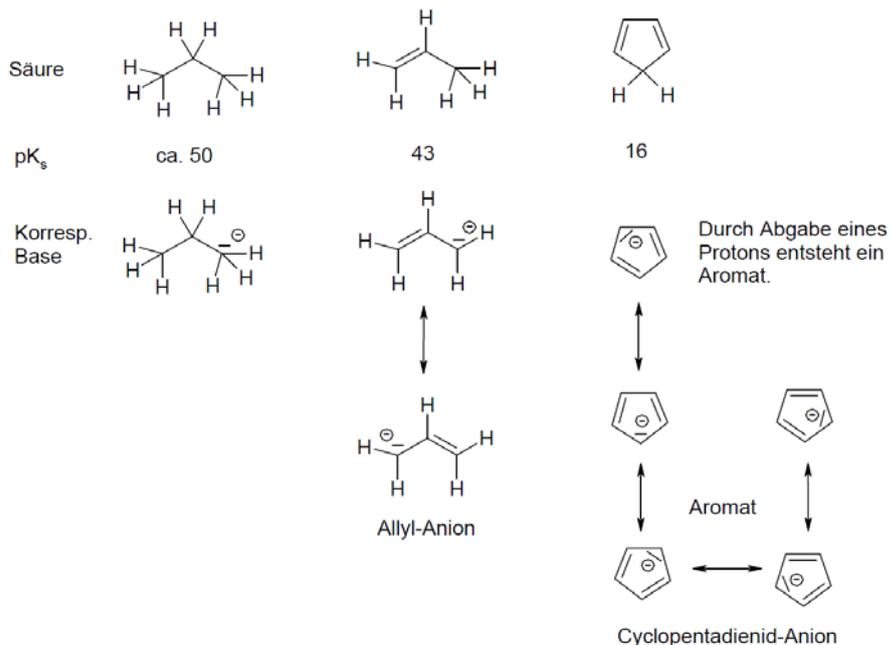
Beide Sauerstoffatome sind gleichmäßig an der Ladungsverteilung beteiligt. Die Ladungsverteilung durch Mesomeriestabilisierung hat zur Folge, dass das Carboxylat-Anion gegenüber dem Alkoholat-Anion stabiler ist. Dementsprechend größer ist seine Tendenz, sich aus der korrespondierenden Säure zu bilden.

Nachfolgend ist eine Übersicht über verschiedene organische Verbindungen und deren Acidität dargestellt:

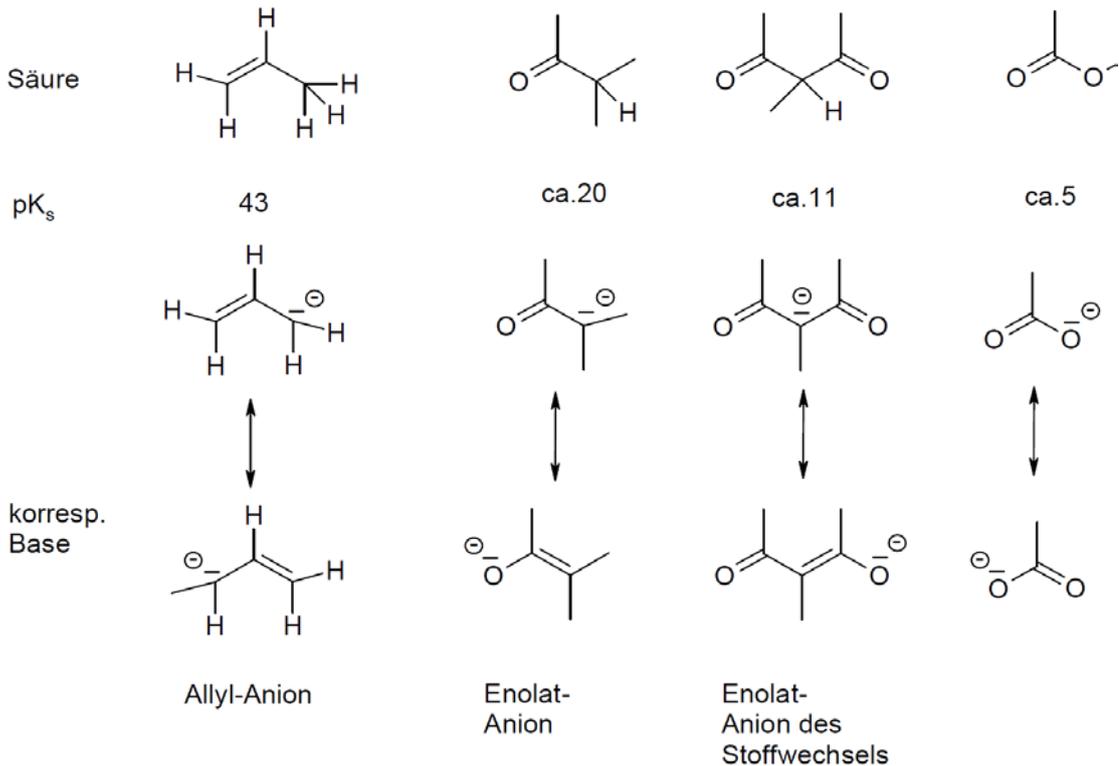
Acidität und Elektronegativität (E.N.)

Säure	H ₃ C-H	H ₂ N-H	HO-H	F-H
pK _s	ca. 50	33	16	3
korresp. Base	H ₃ C [⊖]	H ₂ N [⊖]	HO [⊖]	F [⊖]
E.N.	C:2,5	N:3,0	O:3,5	F:4,0

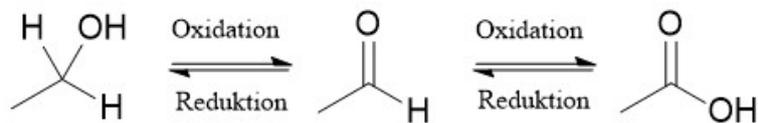
Acidität und Delokalisierung (Mesomerie)



Acidität und Delokalisierung + Elektronegativität

**Oxidation und Reduktion**

Alkohole, die mindestens ein Wasserstoff am sauerstoffgebundenen C-Atom tragen, können durch Oxidation in eine Carbonylverbindung umgewandelt werden. Primäre Alkohole liefern zunächst Aldehyde, dann Carbonsäuren. Aus sekundären Alkoholen entstehen Ketone. Die Reduktion verläuft in die entgegengesetzte Richtung:



Die Oxidation von Alkoholen in biologischen Systemen nennt man Dehydrierung. Das dabei beteiligte Enzym ist die Alkoholdehydrogenase (ADH). Des Weiteren wird ein Coenzym benötigt, welches den formal entstehenden Wasserstoff (H₂) bindet. In der Regel ist dies Nicotinamidnucleotid (NAD⁺/NADH + H⁺).

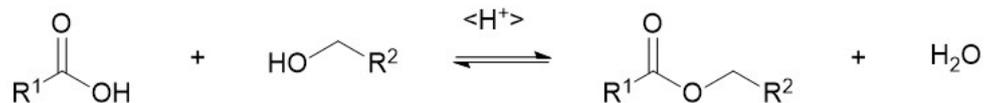
Die Oxidation eines primären Alkohols zu einem Aldehyd und unter Umständen weiter zu einer Carbonsäure ist verbunden mit einer Änderung der Oxidationszahl des Kohlenstoffatoms, an dem die Reaktion stattfindet.

Oxidation und Reduktion sind oft Begleiterscheinung von Substitutionen, Additionen oder Eliminierungen. Allgemein wird die Oxidation eines Atoms definiert als Verlust von Elektronen, die Reduktion als Gewinn von Elektronen. In der organischen Chemie bezieht sich die Oxidation bzw. die Reduktion auf Kohlenstoffatome mit kovalenten Bindungen. Der Überschuss oder Unterschuss an Elektronen eines Kohlenstoffatoms gegenüber seinem elementaren Zustand mit vier Valenzelektronen (Oxidationszahl = 0) wird nach Art der gebundenen Atome bestimmt. Ein elektronegativeres Atom erhöht die Oxidationszahl des Kohlenstoffs, denn es zieht die Bindungselektronen zu sich, sodass diese - zumindest formal - vollständig dem elektronegativeren Atom zugeordnet werden. Ein elektropositiveres Atom, auch Wasserstoff, erniedrigt die Oxidationszahl, denn die Bindungselektronen werden formal dem Kohlenstoff zugeschlagen. Bei einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung werden die Bindungselektronen geteilt. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Oxidationszahlen nur formale Größen sind.

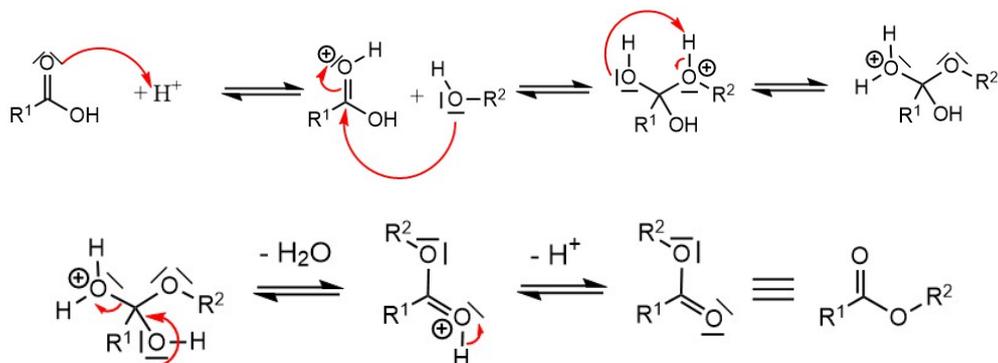
Ester

Ester sind in ihren Eigenschaften sehr typisch für die organische Chemie. Bei ausreichend langer Kettenlänge sind sie wasserunlöslich, flüchtig und meist stark riechend. Sie kommen als Fette und Wachse in der Natur vor, haben aber auch technische Bedeutung als Lösungs- und Extraktionsmittel.

Ester entstehen aus zwei verschiedenen Substanzklassen, einer Carbonsäure ($R_1\text{-COOH}$) und einem Alkohol ($R_2\text{-OH}$) durch Abspaltung von Wasser:



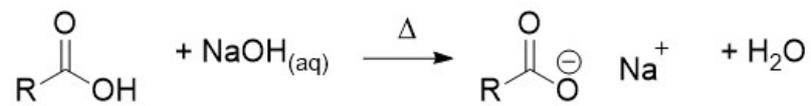
Solche Reaktionen, bei denen zwei Moleküle durch Wasserabspaltung verknüpft werden, werden als **Kondensationsreaktion** bezeichnet. Im Falle der **Esterbildung** verläuft sie nach folgendem Mechanismus:



Es handelt sich bei jedem Schritt um eine Gleichgewichtsreaktion, sodass eine hohe Ausbeute erreicht werden kann, indem das Gleichgewicht nach rechts

verschoben wird. Dazu kann z.B. Alkohol im Überschuss eingesetzt und/oder das entstehende Wasser durch wasserentziehende Mittel wie konzentrierte Schwefelsäure oder apparative Maßnahmen wie Abdestillieren aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Günstiger ist die Umsetzung eines Säureanhydrids mit Alkohol, weil dann kein Wasser entsteht und die Rückreaktion nicht eintritt. Auch hier wirkt die Säurekatalyse beschleunigend.

Die Esterbildung ist durch eine einfache Reaktion, die auch als **Hydrolyse** oder **Verseifung** bezeichnet wird, rückgängig zu machen. Hin- und Rückreaktionsschritte sind normalerweise langsam und müssen durch Katalysatoren beschleunigt werden. Wird als Katalysator für die Hydrolyse keine Säure, sondern Alkalihydroxide (z.B. NaOH) eingesetzt, so wird das Gleichgewicht völlig zu den Endprodukten der Hydrolyse (Alkohol und Alkalisalze der Carbonsäuren) verschoben:



Versuche Praktikumstag 3:

2.3.1., 2.3.2., 2.3.3., 2.3.4., 2.3.5., 2.3.6., 2.3.7., 2.3.8., 2.3.9.

2.3.1. S_N1 - und S_N2 -Substitution: tert-Butylchlorid

Allgemein: In diesem Versuch wird an einem Alkohol eine nucleophile Substitution durchgeführt.

Chemikalien: *tert*-Butanol (2-Methylpropan-2-ol/*tert*-Butylalkohol), konzentrierte Salzsäure (HCl), gesättigte Natriumchlorid-Lösung (NaCl), gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung (NaHCO₃), wasserfreies Calciumchlorid (CaCl₂)

Materialien: ggf. Wasserbad, Waage, Messpipette, 100 mL Scheidetrichter mit PVC-Stopfen, Haltering, Stativmaterial, 100 mL Becherglas (3x), Rundkolben, Spatel, Trichter, Faltenfilter

Durchführung: Abzug! Handschuhe! Falls das *tert*-Butanol in festem Zustand ist, wird es mittels Wasserbad bei 30-40 °C geschmolzen. Dann werden 0,1 mol *tert*-Butanol mit 0,5 mol konzentrierter Salzsäure in einem 100 mL Scheidetrichter vereinigt und durch sanftes Schwenken - ohne den Stopfen aufzusetzen - gründlich gemischt. Nach einer Minute wird der Scheidetrichter mit einem PVC-Stopfen verschlossen und einige Minuten unter häufigem Belüften durch den Hahn geschüttelt. Achtung: HCl-Gas entweicht! Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Der Scheidetrichter wird in den Haltering gehängt, bis sich die Phasen entmischen. Die obere, organische Phase wird von der wässrigen Phase abgetrennt, indem die wässrige Phase durch den Hahn vorsichtig abgelassen wird. Anschließend wird die organische Phase zunächst mit 25 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Dazu wird die organische Phase mit der wässrigen Lösung durchmischt und wieder gewartet, bis sich zwei Phasen ausbilden. Erneut wird die untere, wässrige Phase abgelassen und die organische Phase nun mit 25 mL der gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, indem der Scheidetrichter nach Zugabe der Natriumhydrogencarbonat-Lösung zunächst offen geschwenkt wird. Beim Waschen entstehen große Mengen Kohlendioxid, die entweichen müssen. Wenn die Gasbildung weitestgehend beendet ist, wird der Scheidetrichter geschlossen und unter häufigem Belüften geschüttelt. Die untere, wässrige Lösung wird erneut abgelassen und die organische Phase ein letztes Mal mit 20 mL Wasser gewaschen. Die etwas trübe, organische Lösung wird in einem Rundkolben über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet, indem mehrere Spatelspitzen des Salzes in den Kolben gegeben werden, der anschließend etwa 5 Minuten geschwenkt wird. Die organische Phase wird schließlich abdekantiert oder filtriert.

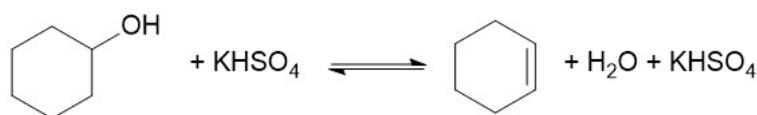
Zum Nachweis des entstandenen Halogenalkans führt der Assistent mit der organischen Phase die Beilsteinprobe durch. Dazu wird in einem Abzug, der frei von brennbaren Chemikalien ist, ein Kupferdraht über dem Bunsenbrenner erhitzt. Der erhitzte Kupferdraht wird in die organische Lösung gehalten. Der mit der Lösung benetzte Draht wird dann in die Brennerflamme gehalten. Ist eine Halogenverbindung entstanden, so leuchtet die Flamme grün auf, weil aus dem Kupferdraht und dem aus der organischen Halogenverbindung freigesetzten Halogenwasserstoff flüchtige Kupferhalogenide entstehen, die sich wiederum in der heißen Flamme teilweise in ihre Atome zersetzen und somit das in der Hitze angeregte Kupferatom seine grüne Spektralfarbe aussendet. Ein Gegentest mit dem Edukt *tert*-Butanol sollte keine grüne Flammenfärbung zeigen.

Aufgaben: Nach welchem Mechanismus verläuft die Reaktion zwischen *tert*-Butanol und Salzsäure? Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der ablaufenden Reaktion.

Entsorgung: Die organische Lösung wird neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt. Die wässrigen Lösungen werden neutral im Ausguss entsorgt.

2.3.2. Eliminierung

Allgemein: Die Einführung von Doppelbindungen in organische Moleküle durch Abspaltung von Wasser (Dehydratisierung) wird durch Säuren erleichtert, die die nicht sehr reaktive OH-Funktion eines Alkohols protonieren und so ihren Austritt als Wasser einleiten. Allerdings muss auch eine Base zur Übernahme des Protons vom benachbarten C-Atom vorhanden sein. Folgendes Reaktionssystem erfüllt diese Bedingungen:



Hier wird formal ein Wassermolekül aus Cyclohexanol (Siedepunkt 160-160 °C) eliminiert, sodass Cyclohexen (Siedepunkt 83 °C) entsteht.

Doppelbindungen, wie sie bei einer Eliminierung entstehen, lassen sich mit der Baeyerprobe nachweisen. Dabei wird etwas Kaliumpermanganat-Lösung (KMnO₄) zum Alken gegeben, die sich durch die Reaktion mit dem Alken entfärbt, da bei dieser Reaktion über cyclische Mangansäureester 1,2-Dialkohole und niedere Oxidationsstufen des Mangans entstehen, die nicht mehr die charakteristisch violette Farbe des Permanganat-Ions (MnO₄⁻) aufweisen.

Chemikalien: Cyclohexanol, Kaliumhydrogensulfat (KHSO₄), Kaliumpermanganat-Lösung (KMnO₄), Toluol

Materialien: Destillationsapparatur (s. Abbildung 9, wird vom Assistenten ausgegeben), Stativmaterial, Eisbad, Hebebühne, Heizpilz, Mörser mit Pistill, Siedesteine, Mikro-Reagenzglas (2x), Pasteurpipette, Reagenzglasständer, 20 mL Messpipette

Durchführung: Abzug! Handschuhe! Die Destillationsapparatur wird wie unten gezeigt aufgebaut und vom Assistenten begutachtet.

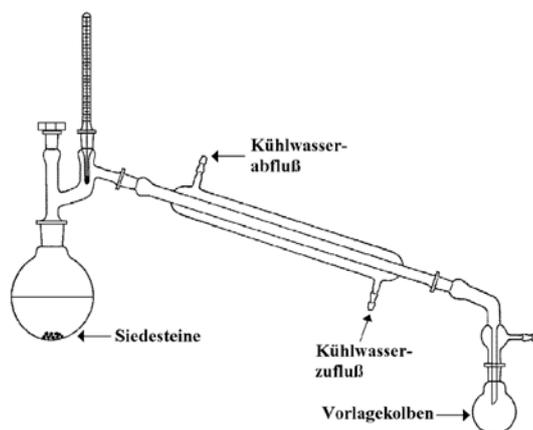


Abbildung 9: Aufbau Destillationsapparatur.

Bei der gesamten Durchführung ist aufgrund starker Geruchsentwicklung darauf zu achten, dass im Abzug mit möglichst weit geschlossener Frontscheibe gearbeitet wird!

In einem 100 mL Rundkolben werden 15,6 mL Cyclohexanol mit 15 g fein gemörsertem Kaliumhydrogensulfat und einigen Siedesteinen gemischt und als Reaktionskolben in die Destillationsapparatur eingebaut. Das Eisbad wird hergestellt, indem ein großes Becherglas mit kaltem Wasser und etwas Eis gefüllt und auf eine Hebebühne gestellt wird. Der Vorlagekolben wird mittels Eisbad gekühlt. Nun wird der Reaktionskolben mittels Heizpilz bis zum Sieden erhitzt, bis das gebildete Cyclohexen (Siedepunkt 83 °C) und Wasser, aber nicht das Cyclohexanol (Siedepunkt ca. 160 °C) überdestillieren. Steigt die Temperatur am Destillationsvorstoß auf deutlich über 100 °C an, so ist das ein Zeichen, dass nicht umgesetztes Cyclohexanol überdestilliert. An dieser Stelle wird die Destillation abgebrochen. Bei Beendigung der Destillation sollte noch etwas Flüssigkeit im Kolben vorhanden sein.

Mit einer Pasteurpipette wird ein Mikro-Reagenzglas etwa einen Finger hoch mit der organischen Phase des Destillats im Vorlagekolben befüllt und die Baeyerprobe durchgeführt. Dazu werden einige Tropfen der ausstehenden Kaliumpermanganat-Lösung zu getropft. Entfärbt sich die Lösung, so liegt eine Doppelbindung vor. Mit Toluol, das drei Doppelbindungen besitzt, wird analog dazu die Baeyerprobe durchgeführt.

Nach dem Ende des Versuchs muss die Apparatur einige Zeit bei geschlossenem Abzug belüftet werden. Ist die Geruchsbildung nur noch

schwach vorhanden, sollte die Apparatur mit Spülol ausgespült werden, um Chemikalienreste zu entfernen.

Aufgaben: Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit allen Einzelschritten und - nach Möglichkeit - mit Oxidationszahlen. Welche Rolle spielt das Kaliumhydrogensulfat? Welche Reaktion zeigt Toluol bei der Baeyerprobe und warum?

Entsorgung: Alle Lösungen werden neutral in dem Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.3.3. Addition an Doppelbindungen

Allgemein: In diesem Versuch wird Brom an das vorher hergestellte Cyclohexen addiert.

Chemikalien: Cyclohexen, Bromwasser ($\text{Br}_{2(\text{aq})}$), gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Materialien: Pasteurpipette, Reagenzglas, Reagenzglasständer

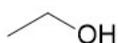
Durchführung: Abzug! Handschuhe! Hautkontakt mit Brom unbedingt vermeiden! Bei Kontakt sofort mit Thiosulfat-Lösung, die bei der Durchführung bereitgehalten werden muss, umsetzen!

1 mL des in 2.3.2. hergestellten Cyclohexens wird in einem Reagenzglas mit dem Bromwasser versetzt und gemischt, bis die Bromlösung nicht mehr entfärbt wird.

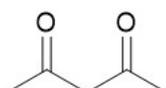
Entsorgung: Bromhaltige Lösungen müssen unbedingt mit Natriumthiosulfat-Lösung umgesetzt werden, bis die braune Farbe vollständig verschwunden ist. Anschließend werden die Lösungen neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.3.4. Säurestärke organischer Verbindungen

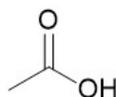
Allgemein: Organische Verbindungen reagieren vor allem dann sauer, wenn die negative Ladung, die bei der Deprotonierung entsteht, durch Mesomerie stabilisiert wird, oder die Elektronegativität des Atoms, von dem das Proton abgespalten wird, besonders hoch ist. Im Versuch werden folgende Verbindungen auf ihre Acidität hin untersucht:



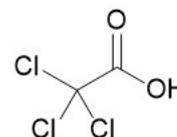
Ethanol



Acetylacetone



Essigsäure



Trichloressigsäure

Chemikalien: Ethanol (EtOH), Acetylaceton (2,4-Pentandion), Essigsäure (CH₃COOH), Trichloressigsäure (CCl₃COOH), Phenolphthalein-Lösung, 0,1 M Natriumhydroxid-Lösung (NaOH)

Materialien: Reagenzglas (5x), Reagenzglasständer, Pasteurpipette, pH-Sticks im pH-Bereich 0-6 und 4,5-10

Durchführung: Prüfen Sie mittels pH-Papier folgende Verbindungen auf ihre Säurenatur: Ethanol, Acetylaceton, Essigsäure, Trichloressigsäure.

Im zweiten Schritt werden in einem Reagenzglas ca. 5 mL Wasser vorgelegt und 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zugegeben. Anschließend wird so viel 0,1 M Natriumhydroxid-Lösung zugetropft, bis die Lösung alkalisch ist. Danach wird die hergestellte Lösung gleichmäßig auf 4 Reagenzgläser verteilt. Jede Lösung wird mit einer kleinen Menge der zu testenden Substanz versetzt und es wird überprüft, ob sich die Lösung entfärbt.

Aufgaben: Protokollieren Sie die gemessenen pH-Werte und interpretieren Sie diese anhand von Reaktionsgleichungen unter Berücksichtigung evtl. entstehender mesomerer Grenzformeln.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.3.5. Einfache Estersynthese

Allgemein: Ester lassen sich neben der präparativen Herstellung auch mit einfachen Mitteln herstellen. Dazu werden zusätzlich zu den Reaktanden lediglich ein Säurekatalysator und etwas Wärmeenergie benötigt. So lassen sich bestimmte Eigenschaften von Estern wie ihre Flüchtigkeit oder ihr Geruch auf einfachem Wege nachvollziehen.

Chemikalien: Konzentrierte Schwefelsäure (H₂SO₄), Ameisensäure (HCOOH), Essigsäure (CH₃COOH), Benzoesäure, Salicylsäure, Ethanol (EtOH), Pentan-1-ol (C₅H₁₁OH)

Materialien: 8x Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Pasteurpipetten, Spatel, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser), 8x 100 mL Bechergläser, Filterpapier

Durchführung:

Die in der Tabelle aufgeführten Reaktionsansätze werden in Reagenzgläsern angesetzt und jeweils einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugetropft. Die Ansätze werden im Wasserbad (ca. 80 °C) 10-15 Minuten erwärmt und anschließend getrennt in etwa 50 mL Wasser gegeben, das in einem Becherglas vorgelegt wurde. Mittels Filterpapier wird etwas Lösung aufgesaugt und eine Geruchsprobe durchgeführt.

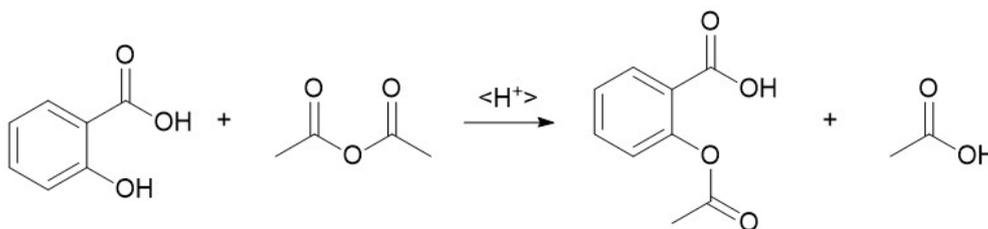
Reaktions- ansatz	Carbonsäure	Alkohol	Geruch des Produkts
1	Ameisensäure (2 Pipetten)	Ethanol (2 Pipetten)	
2	Essigsäure (2 Pipetten)	Ethanol (2 Pipetten)	
3	Benzoessäure (1 Spatelspitze)	Ethanol (2 Pipetten)	
4	Salicylsäure (1 Spatelspitze)	Ethanol (2 Pipetten)	
5	Ameisensäure (2 Pipetten)	Pentan-1-ol (2 Pipetten)	
6	Essigsäure (2 Pipetten)	Pentan-1-ol (2 Pipetten)	
7	Benzoessäure (1 Spatelspitze)	Pentan-1-ol (2 Pipetten)	
8	Salicylsäure (1 Spatelspitze)	Pentan-1-ol (2 Pipetten)	

Aufgaben: Vervollständigen Sie obenstehende Tabelle und führen Sie sie bei den Beobachtungen im Versuchsprotokoll auf.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.3.6. Präparative Darstellung eines Esters

Allgemein: Acetylsalicylsäure (kurz: ASS) ist der Wirkstoff von Aspirin und damit ein bekanntes Beispiel für einen medizinisch verwendeten Ester. Die Herstellung erfolgt durch eine Estersynthese aus Essigsäureanhydrid (Vorteil: Es entsteht kein Wasser) und wasserfreier Salicylsäure:



Chemikalien: Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid), wasserfreie Salicylsäure, konzentrierte Schwefelsäure (H₂SO₄)

Materialien: 100 mL Rundkolben, Pipette, Pasteurpipette, Waage, Spatel, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser), Rückflusskühler, Thermometer, mittelgroßer Erlenmeyerkolben

Durchführung: Lassen Sie sich den Aufbau der Apparatur (insbesondere den korrekten Anschluss der Schläuche) von Ihrem Assistenten erklären:

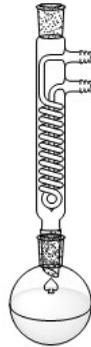


Abbildung 10: Aufbau zur Darstellung von ASS.

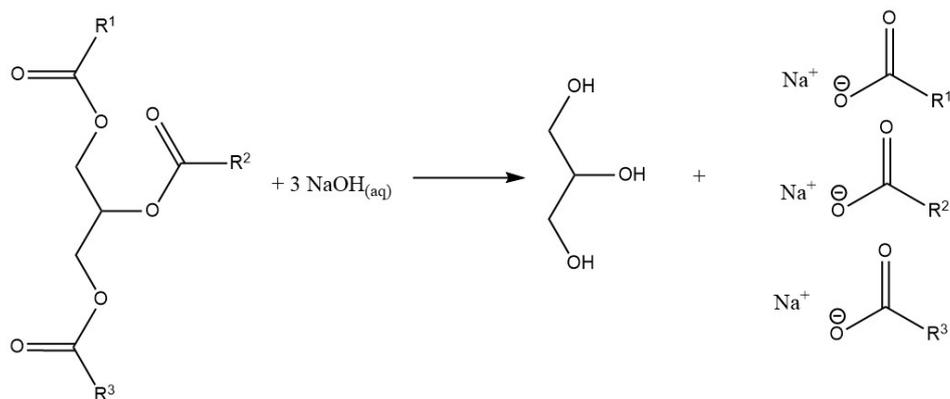
Ist die Apparatur vorbereitet, werden in einem 100 mL Rundkolben 5 mL Essigsäureanhydrid, 3,5 g wasserfreie Salicylsäure und anschließend 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zusammengegeben. Der Inhalt des Kolbens wird durchmischt und mit dem Wasserbad bei 50-60 °C für 30 Minuten erwärmt (Rückflusskühler verwenden). Die Reaktionsmischung wird im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Hydrolyse des überschüssigen Essigsäureanhydrids werden ca. 75 mL Wasser in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt, die Reaktionsmischung zugegeben und der Inhalt des Erlenmeyerkolbens gemischt. Zum Abschluss wird in Eis gekühlt. Bei dem ausgefallenen Produkt handelt es sich um Acetylsalicylsäure.

Aufgaben: Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral in den Behälter für organische Lösungsmittelabfälle gegeben, zuvor wird der Feststoff abfiltriert und dieser über die Feststoffabfälle entsorgt.

2.3.7. Fettverseifung

Allgemein: Fette sind Ester von langkettigen Carbonsäuren und dem dreiwertigen Alkohol Glycerin. Die Hydrolyse von Fetten wird auch als Fettverseifung bezeichnet:



Bei den aus den Fetten entstehenden Alkalisalzen der langkettigen Fettsäuren handelt es sich um Seifen.

Chemikalien: Speiseöl, Natriumhydroxid ($\text{NaOH}_{(s)}$), Ethanol (EtOH), Calciumchlorid-Lösung (CaCl_2)

Materialien: 250 mL Erlenmeyerkolben, Waage, kleines Becherglas, Heizplatte, pH-Papier, Reagenzglas, Reagenzglasständer, Büchnertrichter mit Saugflasche, Pumpe, Filterpapier

Durchführung: In einem 250 mL Erlenmeyerkolben werden 5 g Speiseöl mit einer Lösung von 5 g Natriumhydroxid in einem 20 mL Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1) gemischt und 15 Minuten lang vorsichtig mit Hilfe einer Heizplatte bis zum schwachen Sieden erhitzt. Verdampfender Alkohol wird ersetzt. Nach dem Erkalten bleibt als Produkt eine halb feste Masse aus den Natriumsalzen der Fettsäuren (Kernseifengeruch) und Glycerin zurück. Eine kleine Probe der Seife wird in Wasser gelöst, geschüttelt und der pH-Wert mittels pH-Papier gemessen. Durch Zugabe von etwas Calciumchlorid-Lösung fällt flockige Kalkseife aus und die Schaumbildung geht zurück. Der Hauptteil der Seife wird mit Hilfe des Büchnertrichters vorsichtig mit kleinen Wasserportionen alkalifrei gewaschen und getrocknet.

Aufgaben: Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf. Was ist beim Lösen der kleinen Probe Seife zu beobachten? Welchen pH-Wert hat die Seifenlösung und warum? Warum bildet sich bei Zugabe von Calciumchlorid-Lösung ein weißer Niederschlag? Welche Formel hat die Kalkseife?

Entsorgung: Die Seife wird im Behälter für die Feststoffabfälle entsorgt. Die Lösungen werden neutral im Abguss entsorgt.

2.3.8. Aldolkondensation

Allgemein: In diesem Versuch wird eine Aldolkondensation zwischen Benzaldehyd und Aceton durchgeführt.

Chemikalien: Benzaldehyd, Aceton (Propanon), Ethanol (EtOH), Natriumhydroxid-Lösung (NaOH ; $w \approx 0,15$)

Materialien: Reagenzglas, Reagenzglasständer, Pipette, Glasstab, Hirschtrichter, Filterpapier, Saugflasche, Pumpe

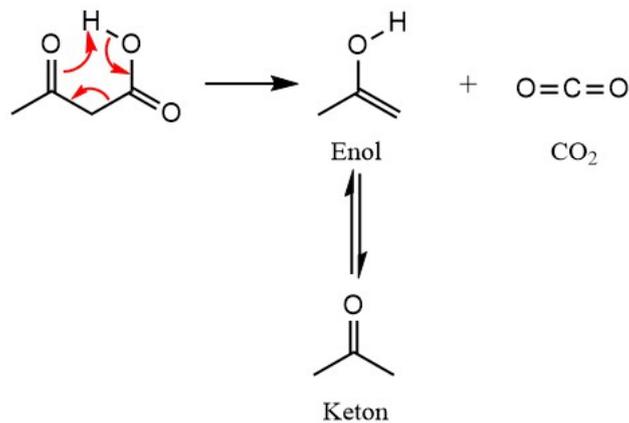
Durchführung: In einem Reagenzglas werden zu etwa 2 mL Benzaldehyd, 1 mL Aceton und als Lösungsmittel ca. 4 mL Ethanol gegeben. Durch Zugabe von 1 mL Natriumhydroxid-Lösung wird die Reaktion gestartet. Nach einigen Minuten wird mit einem Glasstab vorsichtig innen an der Reagenzglaswand gerieben und das Reagenzglas anschließend ca. 10 Minuten im Ständer stehen gelassen. Das kristallin ausgefallene Reaktionsprodukt wird auf einem Hirschtrichter abgesaugt und mit einigen mL Ethanol nachgewaschen.

Aufgaben: Stellen Sie zunächst die Bruttoreaktionsgleichung für die Kondensation zwischen zwei Mol Benzaldehyd und einem Mol Aceton auf. Welche der beiden Verbindungen wirkt als CH-acide Komponente? Stellen Sie dann die einzelnen Schritte des Reaktionsmechanismus auf.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

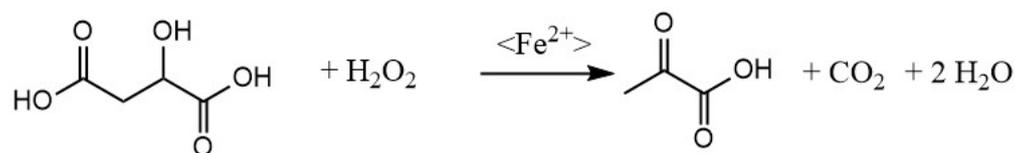
2.3.9. Decarboxylierung

Allgemein: Die Decarboxylierung (Abspaltung von CO_2) normaler Carbonsäuren erfordert hohe Temperaturen. β -Ketocarbonsäuren wie die Acetessigsäure decarboxylieren aber schon unter milden Bedingungen, da ein cyclischer Übergangszustand die Reaktion über ein Enol erleichtert:



Diese Reaktion wird in Versuchsteil I durchgeführt.

Oxidative Decarboxylierung kommt bei Hydroxycarbonsäuren vor. Diese lassen sich leicht zu Ketosäuren dehydrieren, die dann wie oben spontan decarboxylieren. Die oxidative Decarboxylierung von Äpfelsäure zu Brenztraubensäure findet (in etwas komplizierterer Form) auch im Stoffwechsel statt:



Diese Reaktion wird in Versuchsteil II durchgeführt.

Das bei einer Decarboxylierung freiwerdende Kohlendioxid kann mittels Gärröhrchen nachgewiesen werden. Durch Auflösen von Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) wird eine gesättigte Calciumhydroxid-Lösung hergestellt. Dazu wird so viel festes Calciumhydroxid in einer kleinen Menge Wasser gelöst, bis es sich nicht mehr vollständig auflöst. Die klare Lösung wird vom Niederschlag abdekantiert und in ein Gärröhrchen überführt, das mit einem

durchbohrten Stopfen auf das Reaktionsgefäß gesetzt wird. Das freiwerdende Kohlendioxid strömt durch das Gärröhrchen und reagiert mit der Calciumhydroxid-Lösung zu schwerlöslichem Calciumcarbonat (CaCO_3), das als weißer Niederschlag die Lösung im Gärröhrchen trübt.

Chemikalien Versuchsteil I: 1 M Natriumhydroxid-Lösung (NaOH), Acetessigester (Acetessigsäureethylester), gesättigte Calciumhydroxid-Lösung (Ca(OH)_2), 2 M Schwefelsäure (H_2SO_4)

Materialien Versuchsteil I: 25 mL Erlenmeyerkolben passendem, durchbohrten Gummistopfen, Pipette, Gärröhrchen, Heizplatte

Durchführung Versuchsteil I: In einem kleinen Erlenmeyerkolben werden 1 mL Acetessigester mit 3 mL 1 M Natriumhydroxid-Lösung gemischt und auf einer Heizplatte erwärmt, bis der typische Estergeruch verschwunden ist (ca. 5-10 Minuten). Danach werden 5 mL 2 M Schwefelsäure hinzugegeben und der Erlenmeyerkolben mit einem durchbohrten Gummistopfen, in dem ein mit Calciumhydroxid-Lösung befülltes Gärröhrchen steckt, verschlossen.

Aufgaben Versuchsteil I: Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen mit allen Teilschritten.

Entsorgung Versuchsteil I: Die Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

Chemikalien Versuchsteil II: Äpfelsäure, Eisen(II)-sulfat (FeSO_4), Wasserstoffperoxid-Lösung ($w \approx 0,3$), 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung, gesättigte Calciumhydroxid-Lösung (Ca(OH)_2)

Materialien Versuchsteil II: Reagenzglas mit durchbohrtem Gummistopfen, Reagenzglas Reagenzglasständer, Gärröhrchen, Pasteurpipette, Spatel, Waage, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser), Thermometer

Durchführung Versuchsteil II: Handschuhe! In einem Reagenzglas werden 0,2 g Äpfelsäure und 0,1 g Eisen(II)-Sulfat in 5 mL Wasser gelöst. 1 mL dieser Lösung wird als Vergleich (Blindprobe) in ein zweites Reagenzglas gefüllt. Zu der restlichen Lösung gibt man mit einer Pasteurpipette 2 Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung (Vorsicht! Hautkontakt vermeiden!) und verschließt das Reagenzglas unverzüglich mit einem durchbohrten Stopfen, in das ein mit Calciumhydroxid-Lösung befülltes Gärröhrchen gesteckt wird. Falls nach 5 Minuten noch kein erkennbarer Gasstrom im Gärröhrchen zu beobachten ist, werden 2 weitere Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, wird der Stopfen mit dem Gärröhrchen abgenommen und das Reagenzglas in einem Wasserbad bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ mindestens 10 Minuten erhitzt, sodass überschüssiges Wasserstoffperoxid verkocht. Anschließend wird die Probe und die Blindprobe zum Nachweis von Ketonen und Aldehyden mit je 1 mL 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung versetzt.

Aufgaben Versuchsteil II: Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen mit allen Teilschritten. Was beobachten Sie bei der Zugabe der 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung und warum?

Entsorgung Versuchsteil II: In Lösungen, in denen Reste an Wasserstoffperoxid vorliegen können, müssen diese vor der Entsorgung umgesetzt werden. Zum Vorgehen siehe Abschnitt „Entsorgung reaktiver Stoffe“ in Kapitel 1.5. (S. 5). Anschließend werden die Lösungen neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.4. Praktikumstag 4

2.4.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 4

Stichworte:

- *Nachweisverfahren für organische Stoffgruppen:* Alkohole, Amine, Aldehyde, Ketone
- *Aminosäuren:* Definition und Struktur, Chiralität, Zwitterionen, isoelektrischer Punkt (IP), Titrationskurve bei Aminosäuren, pK_S-Werte von Aminosäuren, D/L- und R/S-Nomenklatur, Dünnschichtchromatographie (DC), chromatographische Trennung, R_f-Werte, ...
- *Peptide und Proteine:* Bildung, Struktur und chemisches Verhalten der Peptidbindung, Di-, Tri-, Polypeptide, ...

Identifizierung organischer Stoffe

Stoffwechselprodukte, unbekannte Naturstoffe oder Produkte organischer Reaktionen müssen identifiziert werden. Diese Aufgabe ist wegen der Vielfalt organischer Substanzen und Häufigkeit von Isomeren viel komplizierter als in der anorganischen Analyse. Wichtige Möglichkeiten zur qualitativen Analyse sind:

1) Chemische Derivatisierung zur Feststellung funktioneller Gruppen: Da die Unterschiede in Eigenschaften und Reaktivität organischer Verbindungen besonders stark von ihren funktionellen Gruppen abhängen, ist man bestrebt, zunächst die Zugehörigkeit zu einer Substanzklasse (Alkohole, Amine, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, ...) festzustellen. Dies ist möglich durch chemische Umsetzungen, die spezifisch und vollständig alle Vertreter einer Klasse in gut definierte, möglichst kristalline Derivate überführen (z.B. Alkohole in Ester). Gelingt eine solche Derivatisierung, so beweist sie die Zugehörigkeit zur Substanzklasse und die physikalischen Daten des Derivates (z.B. Schmelzpunkt) erlauben eine endgültige Identifizierung anhand von Tabellenwerten. Typische Beispiele sind die Analyse von Alkoholen, Aminen und Carbonylverbindungen.

2) Vergleich mit authentischen Substanzen bekannter Struktur

Wenn für eine unbekannte Substanz nur eine begrenzte Zahl von Möglichkeiten in Frage kommt, so genügt - unter Verzicht auf chemische Umwandlung - manchmal der Vergleich einer leicht zu messenden Eigenschaft (Spektrum, optische Aktivität, chromatographisches Verhalten) mit denen von mehreren Vergleichssubstanzen. Natürliche Fettsäuren, Zucker und

Aminosäuren werden so identifiziert. Die Methode stellt keinen strengen Strukturbeweis dar und muss durch Nachweise (wie in 1) und 3) aufgeführt) ergänzt werden, wenn Verdacht auf andersartige, von den Vergleichssubstanzen nicht erfasste Strukturen besteht.

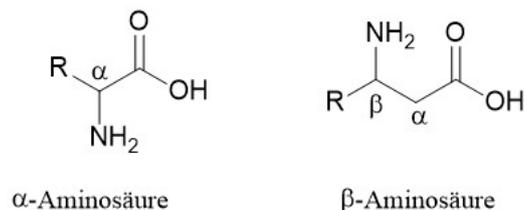
3) Spektroskopische Instrumentenanalyse

In organischen Molekülen mit ihren zahlreichen Bindungen ist es möglich, durch Bestrahlung in langwelligen (energiearmen) Spektralbereichen bestimmte Schwingungen, magnetische Änderungen und dergleichen nur an einzelnen Bindungen oder Atomen anzuregen, sodass die beobachteten Absorptionssignale Strukturdetails der Moleküle direkt anzeigen. Hierzu zählen vor allem die Methode der kernmagnetischen Resonanz (NMR, s. auch Kernspin-Tomographie) und die Infrarotspektroskopie (IR), die funktionelle Gruppen und ggf. Molekülreste an kleinen Proben ohne Vorarbeiten zu analysieren gestatten. Beide Methoden können aufgrund des apparativen Aufwands in diesem Praktikum nicht durchgeführt werden.

Meist wird man in komplizierten Fällen zwei oder mehr Wege bis zur endgültigen Strukturaufklärung beschreiten müssen. Die Tendenz geht, u.a. wegen der im Naturstoffbereich oft sehr kleinen vorhandenen Substanzproben, zur Instrumentenanalyse, doch behalten auch einfache chemische und chromatographische Nachweise ihren Wert.

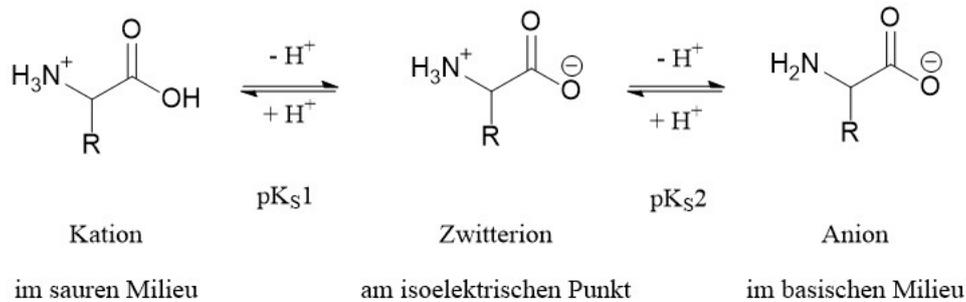
Aminosäuren und Proteine

Aminosäuren sind Carbonsäuren, die eine Aminogruppe im Molekül enthalten. In der Natur sind α -Aminosäuren am häufigsten, deren Aminogruppe sich am Kohlenstoffatom C-2 α -ständig zur Carboxylgruppe befindet:



Aminosäuren sind die Bestandteile hochmolekularer Naturstoffe, der **Proteine** (Molekulargewicht > 10.000 g/mol). Obwohl es mehr als 500 unterschiedliche, natürliche Aminosäuren gibt, bestehen die Proteine aller Organismen zum größten Teil aus **20 proteinogenen Aminosäuren**. Acht dieser Aminosäuren muss der Mensch über seine Nahrung aufnehmen, da sie nicht von seinem Stoffwechsel synthetisiert werden können, und sie werden deshalb auch als essentielle Aminosäuren bezeichnet. In allen häufig vorkommenden Aminosäuren besitzt das Stereozentrum an C-2 die **S-Konfiguration**. Die einfachste α -Aminosäure, Glycin, ist achiral.

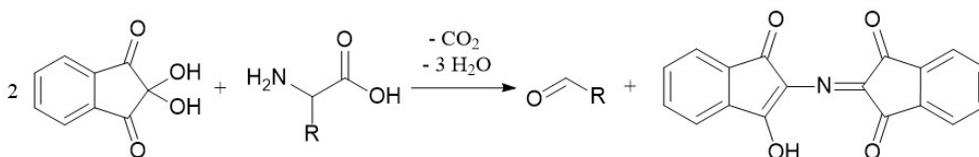
Durch ihre Carboxyl- und Aminogruppe sind Aminosäuren zugleich sauer und basisch. Sie liegen als **Zwitterion** vor. In wässriger Lösung bilden sich je nach pH-Wert der Lösung unterschiedliche Säure-Base-Gleichgewichte unter Beteiligung der funktionellen Gruppen aus. Die Aminosäure liegt je nach pH-Wert als Kation, Zwitterion oder Anion vor. Am **isoelektrischen Punkt (IP)** liegt die Aminosäure überwiegend als Zwitterion vor und ist nach außen hin neutral:



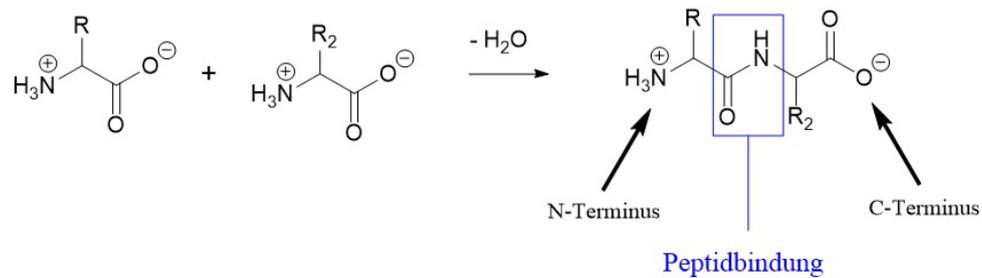
Der IP jeder Aminosäure liegt bei einem charakteristischen Wert (bei Aminosäuren mit neutralem Rest in der Nähe des Neutralpunktes). Für Aminosäuren mit saurem Rest liegt der IP bei niedrigerem, für Aminosäuren mit basischem Rest bei höherem pH-Wert.

Aminosäuren können entsprechend ihrer funktionellen Gruppen wie Amine oder wie Carbonsäuren reagieren. Die Carboxylgruppe lässt sich auf dem üblichen Weg mit Alkoholen verestern. Über die Ester sind auch Amide zugänglich.

Eine wichtige Farbnachweisreaktion für Aminosäuren ist die mit **Ninhydrin**. Mit Ausnahme von Prolin und Hydroxyprolin reagieren alle natürlichen α -Aminosäuren mit Ninhydrin unter Bildung eines intensiv violett gefärbten Produkts. Nur das Stickstoffatom der Aminosäure findet sich im Reaktionsprodukt, das nach einem komplizierten Mechanismus entsteht:

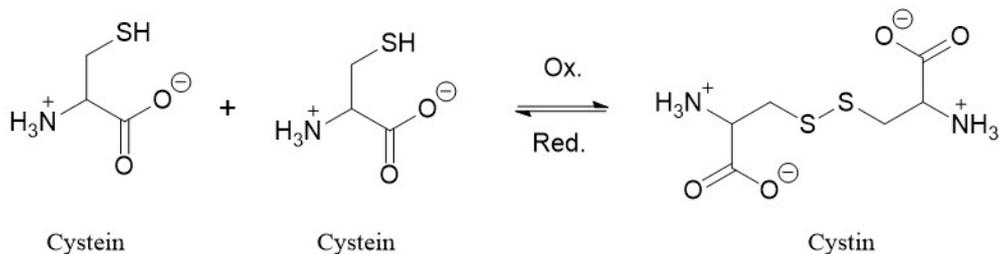


Aminosäuren können sich durch Bildung von Amidbindungen zwischen der Aminogruppe der einen und der Carboxylgruppe der anderen Aminosäure unter Wasserabspaltung miteinander verbinden. Auf diese Weise können sehr viele Aminosäuren zu **Proteinen** polymerisieren. Eine zwischen zwei Aminosäuren geknüpfte Amidbindung wird auch **Peptidbindung** genannt. Eine Verbindung aus zwei amidartig verknüpften Aminosäuren nennt man **Dipeptid**:



Die Peptidkette wird im Allgemeinen so geschrieben, dass die freie Ammoniumgruppe links und die freie Carboxylatgruppe rechts steht. Die entsprechenden Aminosäuren nennt man je nachdem **N-terminale** bzw. **C-terminale** Aminosäure.

Bei längererkettigen Peptiden bzw. Proteinen bewirken Wechselwirkungen zwischen den Resten R der Aminosäuren eine spezifische Faltung der Peptidkette, sodass das Protein auf unterschiedlichen Ebenen spezielle Strukturen aufweist. Diese Ebenen sind die Primär-, die Sekundär-, die Tertiär- und die Quartärstruktur. Die **Primärstruktur** entspricht der Aminosäuresequenz, also der Abfolge der Aminosäuren. Diese kann durch Sequenzanalyse bestimmt werden und determiniert alle höheren Strukturebenen. Die Peptidketten werden - hervorgerufen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Seitenketten der Aminosäuren - in einer bestimmten Art und Weise gefaltet. Diese Faltung wird als **Sekundärstruktur** bezeichnet. Die häufigsten Sekundärstrukturen sind die α -Helix und das β -Faltblatt. Die **Tertiärstruktur** besteht in einer übergeordneten Faltung und Knäuelung. Sie wird hervorgerufen durch unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Aminosäureresten, die in der Primärstruktur relativ weit auseinander liegen. Zu diesen Wechselwirkungen gehören van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, salzartige Verknüpfungen und Disulfidbrücken. Disulfidbrücken können von der Aminosäure Cystein durch Oxidation der Thiolgruppe ausgebildet werden. Die reversible Bildung der Disulfidbrücke findet unter anderem auch im Friseurhandwerk Anwendung (Dauerwellen):



Die Tertiärstruktur ist ebenso wie die Quartärstruktur im Gegensatz zur Primär- und Sekundärstruktur nicht vollkommen starr, sondern weist einen gewissen Bewegungsspielraum auf. Dies ist für die Funktion des Proteins unabdingbar. So kann sich ein Enzym beispielsweise räumlich an ein Substratmolekül anpassen und somit die Reaktion begünstigen (Induced-Fit-Modell). Viele Proteine sind aus mehreren Peptidketten zusammengesetzt und erfüllen ihre Funktion erst, wenn die einzelnen Untereinheiten miteinander

verknüpft werden (z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen). Die Anordnung der Untereinheiten wird als **Quartärstruktur** bezeichnet. Der Vorgang, bei dem die Quartär- oder Tertiärstruktur, aber teilweise auch die Sekundärstruktur eines Proteins durch Hitze, pH-Änderungen oder Zugabe von Detergenzien verändert wird, wird als **Denaturierung** bezeichnet. Die Primärstruktur bleibt erhalten. Dennoch liegen die Proteine dann nicht mehr in ihrer spezifischen Form vor, was dazu führt, dass sie nicht mehr die ihnen zugeordnete Funktion ausüben können.

Versuche Praktikumstag 4:

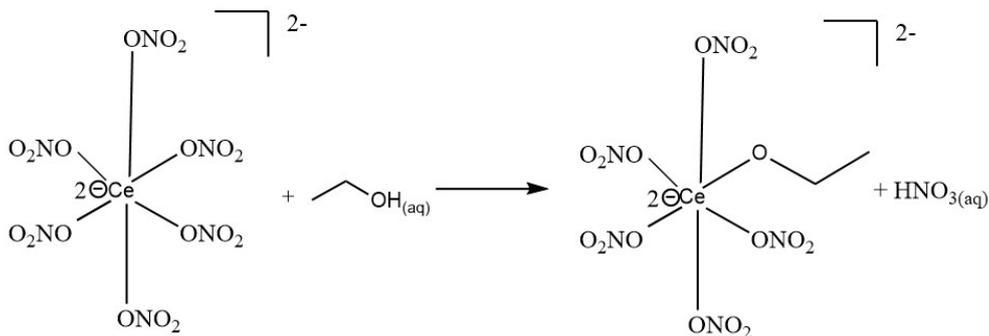
2.4.1., 2.4.2., 2.4.3., 2.4.4., 2.4.5., 2.4.6., 2.4.7., 2.4.8., 2.4.9., 2.4.10.

Qualitative Analyse organischer Substanzen

Im Folgenden werden verschiedene Nachweisreaktionen für Alkohole, Amine und Ketone/Aldehyde vorgestellt. Die Nachweisreaktionen werden jeweils mit den ausstehenden Substanzen getestet und Blindversuche durchgeführt, um die Nachweisreaktionen kennenzulernen. Danach wird eine unbekannte Substanz identifiziert, indem sie mit Hilfe der Nachweisreaktionen analysiert wird.

2.4.1. Nachweis von Alkoholen

Allgemein: Zum Nachweis von Alkoholen wird die gelborange Ammoniumcer(IV)-nitrat-Lösung verwendet. Alle Alkohole sowie Hydroxysäuren und Hydroxyaldehyde bilden damit unter Ligandenaustausch einen roten Komplex:



Färbt sich die Lösung einer zu identifizierenden Substanz nach Zugabe der Ammoniumcer(IV)-nitrat-Lösung rot, so ist also davon auszugehen, dass die Substanz eine Hydroxy-Gruppe aufweist. Der Nachweis kann allerdings von Phenolen (Dunkelfärbung, evtl. Niederschlag) und Aminen (evtl. Niederschlag) gestört werden.

Chemikalien: Ammoniumcer(IV)-nitrat-Lösung (10 g Ammoniumcer(IV)-nitrat ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]) in 25 mL 2 M Salpetersäure (HNO₃)), verschiedene Alkohole

Materialien: Reagenzglas, Reagenzglasständer, Pasteurpipette

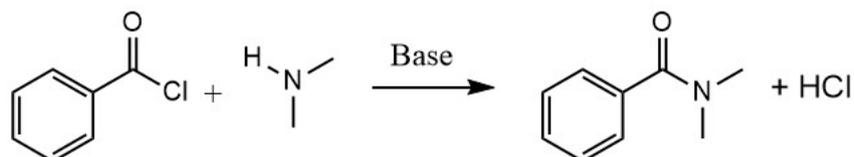
Durchführung: In einem Reagenzglas werden in etwa 0,5 mL Ammoniumcer(IV)-nitrat-Lösung mit etwa 3 mL Wasser verdünnt und 4-5 Tropfen verschiedener Alkohole zugegeben und geschüttelt.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.4.2. Nachweis von Aminen

Allgemein: Amine sind basische Verbindungen. Dabei sind ein oder mehrere organische Reste an ein zentrales Stickstoffatom gebunden. Je nach Anzahl der gebundenen Reste handelt es sich um primäre, sekundäre und tertiäre Amine bzw. quartäre Ammoniumsalze.

Amine reagieren ähnlich wie Alkohole als Nucleophil mit elektrophilen Reaktionszentren, z.B. mit Carbonsäurederivaten wie Säurechloriden. Die primären und sekundären Amine können durch Umsetzung mit Benzoylchlorid zu substituierten Benzoesäureamiden (kurz: Benzamide) nachgewiesen werden:



Die entstehenden Benzoesäureamide fallen als Niederschlag aus. Da Alkohole in ähnlicher Weise mit Benzoylchlorid reagieren, stören sie diesen Nachweis. Bei einer unbekanntem Substanz muss also vor dem Test auf Amine sichergestellt werden, dass keine Hydroxy-Gruppen vorliegen.

Chemikalien: 2 M Kaliumhydroxid-Lösung (KOH), Benzoylchlorid (frisch), verschiedene primäre und sekundäre Amine

Materialien: kleines Becherglas, Glasstab, Spatel, Waage, Pipette

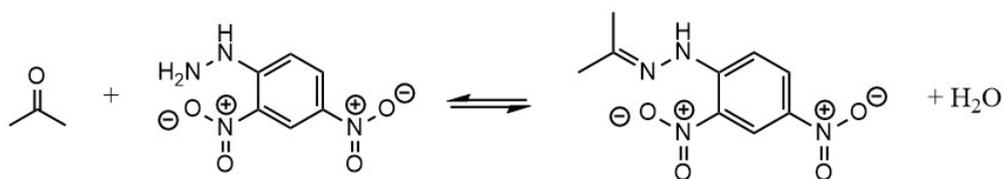
Durchführung: 0,5 g der Amine werden in 10-15 mL 2 M Kaliumhydroxid-Lösung gelöst und mit 0,5 mL Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung wird gut durchmischt. Die Benzoylchlorid-Zugabe wird 1-2 Mal wiederholt, bis der Amingeruch verschwunden und ein Niederschlag ausgefallen ist.

Aufgaben: Können auch tertiäre Amine und quartäre Ammoniumsalze mit diesem Vorgehen nachgewiesen werden? Warum?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.4.3. Nachweis von Aldehyden und Ketonen

Allgemein: Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen eignen sich besonders schwerlösliche C=N-Derivate der Carbonylgruppe (C=O). Sie entstehen durch primäre Addition von nucleophilen NH₂-Gruppen geeigneter Reagenzien und Wasserabspaltung. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin:



Das Produkt der Reaktion, ein Hydrazone, fällt als Niederschlag (in der Regel orange) aus.

Chemikalien: Verschiedene Ketone und Aldehyde, 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (w ≈ 0,05), Ethanol (EtOH)

Materialien: Reagenzglas, Reagenzglasständer, Pasteurpipette, Eisbad

Durchführung: Handschuhe! 5 Tropfen der Carbonylverbindungen werden in 1 mL Ethanol gelöst und wenige Tropfen der 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (Hautkontakt vermeiden!) zugetropft. Ggf. muss die Niederschlagsbildung durch Kühlung im Eisbad unterstützt werden.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.4.4. Qualitative Analyse organischer Substanzen

Allgemein: Nachdem die einzelnen Nachweisverfahren getestet wurden, werden nun unbekannte organische Substanzen identifiziert. Dazu wird eine der ausstehenden unbekannt Substanzen ausgewählt und die oben kennengelernten Nachweisverfahren durchgeführt, um vorhandene funktionelle Gruppen zu identifizieren.

Chemikalien: 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (w ≈ 0,05), Ethanol (EtOH), 2 M Kaliumhydroxid-Lösung (KOH), Benzoylchlorid (frisch), Ammoniumcer(IV)-nitrat-Lösung

Materialien: Reagenzglas (3x), Reagenzglasständer, Pasteurpipette, Eisbad, kleines Becherglas, Glasstab, Spatel, Waage, Pipette

Durchführung: Mit Hilfe der oben aufgeführten Tests wird bestimmt, welche funktionellen Gruppen in der zu untersuchenden Substanz vorliegen. Dabei muss beachtet werden, dass manche Nachweise von anderen funktionellen Gruppen gestört werden können.

Entsorgung: Cer-haltige Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt. Die restlichen Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

Aminosäuren und Proteine

2.4.5. Trennung und Identifizierung eines AS-Gemisches

Allgemein: Chromatographische Verfahren beruhen alle auf dem gleichen Prinzip: Der unterschiedlichen Verteilung der zu trennenden Stoffe zwischen einer stationären (unbeweglichen) und eine mobilen (beweglichen) Phase. Ein chromatographisches System besteht daher aus zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, von denen sich die eine an der anderen vorbeibewegt. Das Trennprinzip besteht darin, dass unterschiedliche Stoffe mit der stationären und der mobilen Phase unterschiedlich starke Wechselwirkungen eingehen.

Bei der Dünnschichtchromatographie (DC) wird die stationäre Phase als dünne Schicht auf einen geeigneten Träger, z.B. eine Glasplatte, Polyester- oder Aluminiumfolie, aufgebracht. Auf dieser Schicht wird das Substanzgemisch durch Elution (Herauslösen) mit einem Lauf- oder Fließmittel (= mobile Phase) getrennt. Das Laufmittel transportiert die einzelnen Komponenten des Substanzgemisches je nach Löslichkeit und/oder Adsorptionsverhalten unterschiedlich weit. Die Laufstrecke der Substanz, angegeben als R_f -Wert (Retentionsfaktor), wird dann zu ihrer Identifizierung benutzt. Der R_f -Wert ist das Verhältnis des zurückgelegten Weges der Substanz und des Laufmittels:

$$R_f = \frac{\text{Laufstrecke der Substanz}}{\text{Laufstrecke des Laufmittels}}$$

Er ist immer kleiner als 1 und für jede Substanz unter gleichen Bedingungen ein reproduzierbarer, konstanter Wert. Die zurückgelegten Wege lassen sich bei der DC unmittelbar durch den Abstand zu den Startpunkten messen:

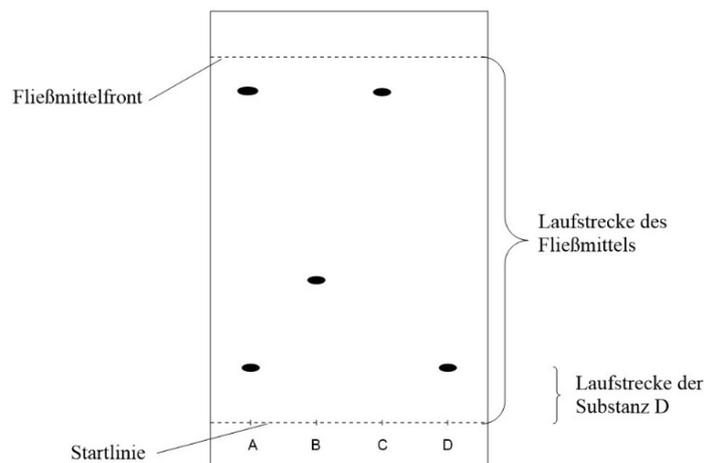


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines DC-Ergebnisses.

Wird eine DC mit Aminosäuren durchgeführt, so erhält man nach dem Anfärben der Aminosäuren mit Ninhydrin verschiedene farbige Punkte, die die Stellen markieren, an denen die Aminosäuren zum Liegen gekommen sind (s. Abb. oben). Neben der Bestimmung von R_f -Werten lassen sich auch qualitative Analysen durchführen, indem ein Gemisch mit unbekanntem Aminosäuren zusammen mit bekannten Aminosäuren einer DC unterzogen wird. Durch direkten Vergleich der Laufstrecken lassen sich die im Gemisch vorhandenen Aminosäuren identifizieren.

Dies kann am Beispiel der Abbildung oben verdeutlicht werden: Hier wird ersichtlich, dass im Gemisch A zwei Aminosäuren vorhanden sind. Eine davon hat dieselbe Laufstrecke wie Substanz D zurückgelegt, die andere dieselbe wie Substanz C. Auf der Höhe, auf der Substanz B zu liegen kommt, befinden sich bei Gemisch A allerdings keine Aminosäuren. Daher ist davon auszugehen, dass A ein Gemisch aus C und D ist.

Chemikalien: Glycin, Isoleucin, Lysin, unbekanntes Aminosäure-Gemisch, Fließmittel (*n*-Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:1), Ninhydrin-Lösung

Materialien: 100 mL Becherglas, DC-Kammer (alternativ: 250 mL Becherglas mit Petrischale zum Abdecken), Bleistift, Lineal, DC-Karte, Kapillaren, Erlenmeyerkolben mit Sprühkopfaufsatz, Karton, Tiegelzange oder Pinzette, Fön, Trockenschrank

Durchführung: Abzug! Handschuhe! Zunächst werden in einem Becherglas 12 mL Fließmittel (*n*-Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:1) angesetzt. Eine DC-Kammer oder ein 250 mL Becherglas mit einer Petrischale zum Abdecken wird etwa 0,5-1 cm hoch mit Fließmittel befüllt und die Kammer verschlossen.

Auf einer DC-Karte (nur an den Rändern anfassen und sparsam mit dem Material umgehen!) wird 1,5-2 cm vom unteren Rand entfernt mit einem Bleistift eine dünne Startlinie gezogen, auf der im gleichen Abstand 4 Startpunkte markiert werden. Mit Hilfe von Kapillaren werden nun die Lösungen der drei bekannten, ausstehenden Aminosäuren und die unbekanntes Analysenlösung auf die markierten Punkte aufgetragen (pro Startpunkt eine Lösung). Dazu wird die Kapillare, nachdem sie in die Aminosäure-Lösung eingetaucht wurde, ruhig und senkrecht auf dem Startpunkt aufgesetzt. Die Lösung darf nicht auf die DC-Karte aufgetropft werden und die Flecken sollten einen Durchmesser von nicht mehr als 2-3 mm haben. Danach wird gewartet, bis die Lösung getrocknet ist (evtl. trockenföhen) und erneut etwas Aminosäure-Lösung aufgetragen. Dieser Vorgang wird insgesamt 2-3 Mal durchgeführt.

Wenn die Aminosäure-Lösungen getrocknet sind, wird die DC-Karte in die Kammer gestellt und die Kammer sofort wieder verschlossen. Dabei muss die DC-Karte etwa 0,5 cm in das Fließmittel eintauchen, sodass die Startlinie auf jeden Fall über dem Pegel des Fließmittels liegt. Durch die Wirkung der Kapillarkräfte steigt das Fließmittel auf der DC-Karte nach oben. Kurz bevor

die Fließmittelfront das obere Ende der DC-Karte erreicht (ca. 1,5 Stunden), wird die DC-Karte aus der Kammer genommen, die Fließmittelfront mit Bleistift markiert und gewartet, bis das Fließmittel verdampft ist.

Danach wird die DC-Karte im Abzug in einen Karton gestellt und mit Ninhydrin-Lösung besprüht. Hautkontakt mit Ninhydrin sollte vermieden werden, da dies zu einer Verfärbung der Haut führt, die mehrere Tage anhält. Anschließend wird die DC-Karte für ca. 5 Minuten in den 80 °C warmen Trockenschrank gelegt. An den Stellen, an denen die Aminosäuren zu liegen gekommen sind, bilden sich violette Flecken.

Aufgaben: Bestimmen Sie die R_f -Werte der 3 Aminosäuren. Welche Aminosäuren liegen in der Analysenlösung vor?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt. Die DC-Karte wird im Behälter für Feststoffabfälle entsorgt.

2.4.6. Titration von Glycin

Chemikalien: 0,1 M Glycin in 0,1 M Salzsäure-Lösung (HCl), Natriumhydroxid-Maßlösung (NaOH; $c = 0,1 \text{ mol/L}$)

Materialien: Bürette 50 mL, Messkolben 100 mL, Vollpipette 20 mL, Peleusball, Magnetrührer, Rührfisch, Becherglas 250 mL, pH-Elektrode und pH-Messgerät

Durchführung: 20 mL der salzsauren Glycin-Lösung werden in ein 250 mL Becherglas pipettiert und mit entmineralisiertem Wasser auf ca. 150 mL verdünnt. Nach Zugabe eines Rührfisches wird das Becherglas auf den Magnetrührer gestellt, dieser eingeschaltet und die pH-Elektroden in der Lösung so positioniert, dass der Rührfisch frei drehbar ist und die NaOH-Maßlösung aus der Bürette direkt zu tropfen kann.

Die pH-Messwerte werden nach Zugabe von folgenden Volumina NaOH-Maßlösung ermittelt und notiert:

0 bis 14 mL in 2 mL-Schritten

15 bis 25 mL in 1 mL-Schritten

26 bis 42 mL in 2 mL-Schritten

Aufgaben: Protokollieren Sie Ihr Vorgehen und die Ergebnisse. Tragen Sie dazu die gemessenen pH-Werte über den zugegebenen Volumina auf (händisch auf Millimeter-Papier oder in einer Tabellenkalkulation).

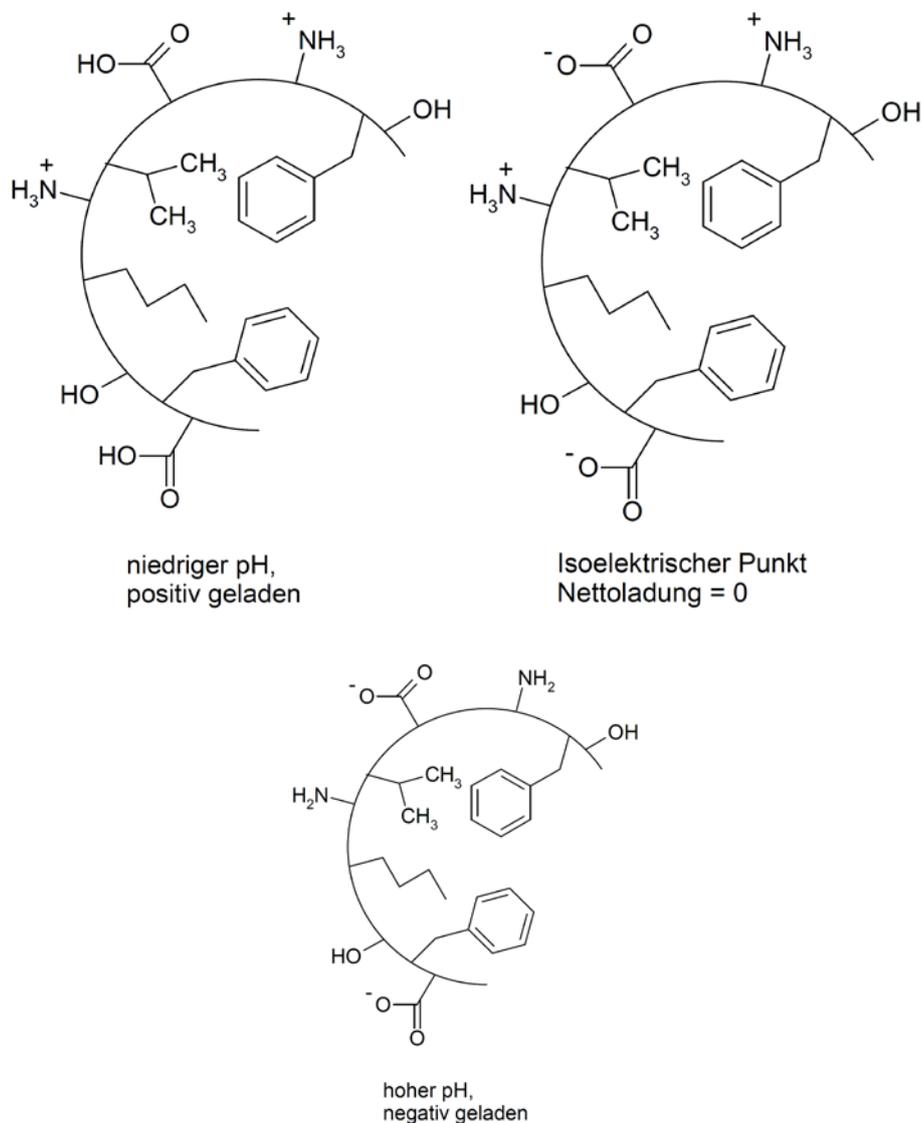
Zeichnen Sie dort die pK_s -Werte, die Pufferbereiche und den IEP ein.

Welche Reaktionen finden während der Titration statt und welche Produkte liegen an den bezeichneten Punkten vor?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral über den Ausguss entsorgt.

2.4.7. Isoelektrischer Punkt und Löslichkeit von Casein

Allgemein: Eine der - auch biochemisch - wichtigen Eigenschaften von Proteinen ist ihre Löslichkeit in Wasser. Bestimmend dafür sind Art und räumliche Verteilung der Aminosäurereste R, die einen hydrophoben oder hydrophilen, sauren oder basischen Charakter haben können. Aus Gründen der Hydratationsenthalpie und der Gesamtentropie (Molekül plus Lösungsmittel) haben globuläre Proteinmoleküle normalerweise die hydrophoben Seitenreste im Innern und die polaren nach außen hin angeordnet:



Der Ionisierungszustand der sauren und basischen Reste wird vom pH-Wert der Lösung bestimmt. Am isoelektrischen Punkt (IP) des Proteins besitzt das Molekül die Nettoladung 0. Hier kann neben Solvation der Reste ein anderer Effekt dominieren: Da sich die Moleküle nicht mehr - wie bei vom IP

abweichenden pH-Werten, bei denen sie alle gleichsinnig geladen sind - voneinander abstoßen, neigen sie zu Aggregation unter intermolekularer Wechselwirkung zwischen positiver und negativer Ladung. Am IP besitzen daher die meisten Proteine ein Löslichkeitsminimum, sie fallen aus (in der Regel in amorpher, nicht kristalliner Form).

Da in den IP eines Proteins die Ladungsbeiträge aller im Molekül vorhandenen ionisierten Gruppen (mit unterschiedlichen pK_S - bzw. pK_B -Werten) eingehen, ist er für ein Protein im Gegensatz zu Aminosäuren nicht zu berechnen, sondern muss experimentell bestimmt werden. Kennt man ihn, so kann er zur Isolierung von Proteinen durch Ausfällen benutzt werden.

Chemikalien: Casein, 1 M Natriumacetat-Lösung (NaAc; NaCH_3COO), 0,1 M Essigsäure-Lösung (CH_3COOH)

Materialien: 100 mL Messkolben, Waage, Spatel, Pipette, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser), Reagenzglas, Reagenzglasständer

Durchführung: Zunächst wird eine Casein-Lösung angesetzt, indem 0,4 g Casein in 10 mL 1 M Natriumacetat-Lösung unter schwachem Erwärmen im Wasserbad gelöst und im Messkolben auf 100 mL mit Wasser aufgefüllt wird.

Zur Herstellung von Essigsäure-Acetat-Puffer werden folgende Essigsäure-Lösungen in Reagenzgläsern angesetzt:

Reagenzglas	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_{\text{Essigsäure}}$ [mL]	0,1	0,3	0,6	1	2	4	6	10	15
V_{Wasser} [mL]	8,9	8,7	8,4	8	7	5	3	0	0
$V_{\text{Casein-Lösung}}$ [mL]	1	1	1	1	1	1	1	1	1
pH-Wert									
Trübung									

Trübung: 1 = keine Trübung, 2 = erkennbare, 3 = starke, 4 = sehr starke.

Aufgaben: Berechnen Sie den pH-Wert der Pufferlösungen und bestimmen Sie den isoelektrischen Punkt von Casein durch den Vergleich der Trübung in den einzelnen Puffern. Casein ist in reinem Wasser zunächst unlöslich, bei

schwach alkalischem pH löslich. Welche Art von Seitenresten R (sauer oder basisch) erwarten Sie daher in größerer Zahl im Molekül?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral in den Ausguss gegeben.

2.4.8. Einwirkung von NaOH-Lösung auf Proteine

Allgemein: Proteine sind gegenüber Basen sehr empfindlich. Sie werden in basischem wie auch in stark saurem Milieu hydrolytisch gespalten. Dabei wird für jede aufgelöste Peptidbindung ein Wassermolekül verbraucht. Die saure Hydrolyse wird oft zu analytischen Zwecken angewandt. Die alkalische Hydrolyse eignet sich dafür nicht, da sich dabei viele Aminosäuren verändern.

Die menschliche und tierische Haut und einzelne Textilien sind vor Einwirkung von basischen Lösungen zu schützen. Da Schafwolle aus Keratinen (eine Art von Proteinen) besteht, darf sie nicht mit basisch reagierenden Waschmitteln gereinigt werden.

Chemikalien: 3 M Natriumhydroxid-Lösung (NaOH), Schafwolle, Menschenhaar, Casein

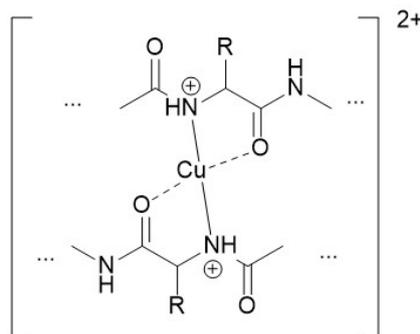
Materialien: Reagenzglas, Reagenzglasständer, Pipette, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser), Spatel

Durchführung: In Reagenzgläsern werden kleine Proben von z.B. Schafwolle, Menschenhaar und Casein mit je 5-7 mL 3 M Natriumhydroxid-Lösung unter Schütteln im Wasserbad zum Sieden erhitzt.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral in den Ausguss gegeben.

2.4.9. Proteinnachweis durch Biuret-Reaktion

Allgemein: Kupfer(II)-Ionen bilden in alkalischer Lösung mit allen Substanzen, die mindestens zwei Peptidbindungen enthalten, violette Komplexe:



Die Reaktion ist nach der analogen Komplexbildung mit dem dimeren Harnstoff „Biuret“ ($\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-NH}_2$) benannt und stellt eine Nachweisreaktion für Proteine dar.

Chemikalien: Proteinlösungen (unterschiedliche Proteine in Wasser lösen, Milch, ...), 3 M Natriumhydroxid-Lösung (NaOH), 0,5 M Kupfer(II)-sulfat-Lösung (CuSO_4)

Materialien: Reagenzglas, Pipette, Pasteurpipette

Durchführung: Etwa 3 mL Proteinlösung werden in einem Reagenzglas mit 3 mL Natriumhydroxid-Lösung und 3-4 Tropfen Kupfer(II)-sulfat-Lösung kräftig geschüttelt.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.4.10. Biomoleküle in Lösung

Allgemeines: Ob Proteine in Wasser löslich sind, hängt nicht zuletzt von ihrer Sekundärstruktur ab. Wird diese verändert, so kann sich das Lösungsverhalten drastisch ändern. Vergleichen Sie das rohe Eiweiß mit dem in der Pfanne gebratenen. Das eine löst sich recht gut in Wasser, das andere ist nicht mehr in Lösung zu bringen. Der Prozess ist nicht mehr umkehrbar, ohne die Moleküle zu zerstören, also irreversibel.

Chemikalien: Albumin oder Globulin, physiologische Natriumchlorid-Lösung ($\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, $w = 0,9 \%$), Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Ethanol (EtOH)

Materialien: Reagenzglas, Messpipette, Pasteurpipette, Spatel, Waage, Bunsenbrenner

Durchführung: Eine Spatelspitze (ca. 20-30 mg) des Proteins Globulin oder Albumin wird in einem Reagenzglas in 3 mL physiologischer Kochsalzlösung gelöst und danach zu etwa gleichen Teilen auf drei Reagenzgläser verteilt.

Reagenzglas 1: Zugabe von 1 g Ammoniumsulfat

Reagenzglas 2: Zugabe von 3 mL Ethanol

Reagenzglas 3: Kurzzeitiges Erhitzen über dem Bunsenbrenner auf ca. 80-90 °C

Aufgaben: Prüfen Sie, ob sich evtl. gebildete Niederschläge wieder auflösen. Ist der Vorgang in Reagenzglas 3 reversibel?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Ausguss entsorgt.

2.5. Praktikumstag 5

2.5.0. Theoretischer Hintergrund Praktikumstag 5

Stichworte:

- Monosaccharide, Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide, glycosidische Bindung
- räumlicher Bau und Stereochemie der Kohlenhydrate, Fischer-Projektion, D/L-Nomenklatur bei Kohlenhydraten, Haworth-Projektion
- Pyranose und Furanose
- Cyclische Strukturen, Acetale und Halbacetale
- Enantiomere, Epimere, Mutarotation
- Oxidation und Reduktion von Monosacchariden, reduzierende Zucker
- Struktur von Glukose, Cellulose und Amylose

Zucker/Kohlenhydrate

Kohlenhydrate haben in allen Organismen lebenswichtige Aufgaben zu erfüllen. Sie entstehen durch Fotosynthese in grünen Pflanzen aus Kohlendioxid und Wasser. Die bekanntesten Kohlenhydrate sind die **Polysaccharide** Stärke und Cellulose sowie die **Monosaccharide** Glukose, Galaktose, Fruktose und die **Disaccharide** Saccharose, Maltose und Laktose.

Cellulose ist das wichtigste Baumaterial der Pflanzen. Sie wird zur Versteifung der Zellwände, zur Bildung von Fasern und zur Verfestigung des Holzgewebes benötigt. Stärke ist ein Reservekohlenhydrat. Die Pflanze benutzt Stärke als Energie- und Rohstoffspeicher. Viele Pflanzen, z.B. die Zuckerrübe und das Zuckerrohr, produzieren große Mengen an Saccharose, dem handelsüblichen Zucker, der auch heute noch der Hauptsüßstoff unserer Speisen und ein wichtiges Nahrungsmittel ist. Das Monosaccharid Glukose ist als Blutzucker die unmittelbare Energiequelle der Säugetiere. In Kombination mit Phosphorsäure und heterocyclischen Basen finden sich die Monosaccharide Ribose und 2-Desoxyribose im genetischen Material, den Nukleinsäuren. Viele andere Zucker sind Bestandteile von Antibiotika und Coenzymen, von Knorpelgewebe, Haut und Knochen, vom Außenskelett der Crustaceen und den Zellwänden der Bakterien.

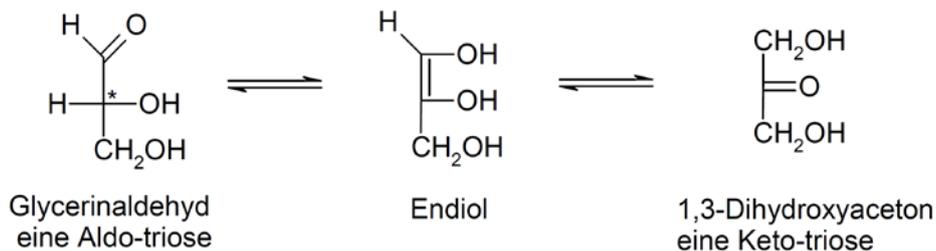
Die chemischen Reaktionen der Kohlenhydrate umfassen die zweier funktioneller Gruppen, der **Carbonylgruppe** und der **Hydroxygruppe**. Die

grobe Einteilung von Kohlenhydraten erfolgt im Allgemeinen nach Molekülgröße (Monosaccharide - ein Zuckerbaustein, Oligosaccharide - bis zu 10 Zuckerbausteine, Polysaccharide - bis zu mehreren tausend Zuckerbausteinen). Der Ausdruck Saccharid kommt vom lateinischen „saccharum“ (Zucker) und deutet darauf hin, dass die meisten niedermolekularen (kleinen) Kohlenhydrate süß schmecken.

Monosaccharide

Monosaccharide werden nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome (**Triose** C₃, **Tetrose** C₄, **Pentose** C₅, **Hexose** C₆, ...) klassifiziert. Eine weitere Klassifizierungsmöglichkeit ist die Carbonylgruppe: Wenn es sich um einen Aldehyd handelt, wird die Verbindung im Allgemeinen als **Aldose** bezeichnet; Ketone werden **Ketose** genannt. Beide Konstitutionsmerkmale können zusammengefasst werden, sodass Bezeichnungen wie Aldopentose oder Keto-hexose entstehen.

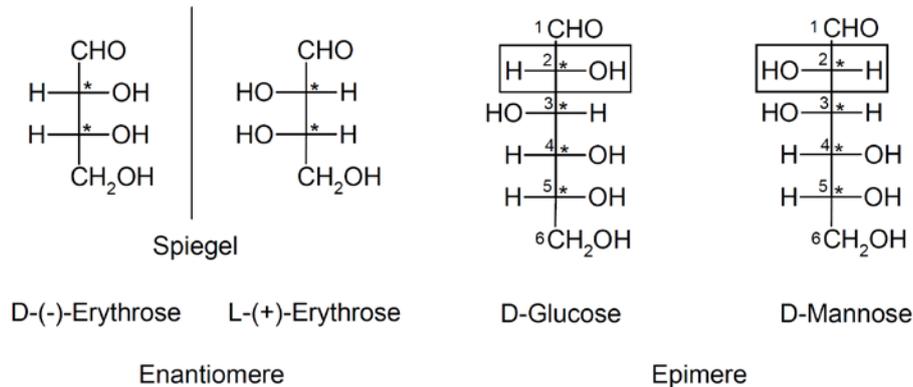
Glycerinaldehyd steht in wässriger, alkalischer Lösung mit 1,3-Dihydroxyaceton im Gleichgewicht. Es handelt sich hierbei um eine Keto-Enol-Tautomerie mit einem Endiol als tautomeres Zwischenprodukt:



Fischer-Projektion und D/L-Nomenklatur

Zur strukturellen Darstellung der Monosaccharide wird häufig die **Fischer-Projektion** verwendet. Dabei wird die längste Kohlenstoffkette senkrecht angeordnet, wobei das am höchsten oxidierte Kohlenstoffatom oben steht. Die waagerechten Linien stellen Bindungen dar, die zum Betrachter hin gerichtet sind, also aus der Papierebene nach oben stehen. Senkrechte Linien weisen vom Betrachter weg, also aus der Papierebene nach unten. Die Stereozentren der Zucker können durch die R/S-Nomenklatur eindeutig beschrieben werden. Dennoch wird häufig ein älteres System zur Klassifizierung verwendet: Die Zuordnung zur D- oder L-Reihe. Für die Zuordnung ist das Stereozentrum verantwortlich, das in der Kohlenstoffkette der Fischer-Projektion am weitesten unten steht, also am weitesten von der Aldehyd- bzw. Ketogruppe entfernt ist. Zeigt in der Fischer-Projektion die OH-Gruppe dieses C-Atoms nach **links**, gehört der Zucker zur **L-Reihe**, weist sie nach **rechts**, gehört er zur **D-Reihe**. Die D- und L-Form eines Zuckers, z.B. die D(-)-Erythrose und die L(+)-Erythrose verhalten sich in allen Stereozentren wie Bild und Spiegelbild, sie sind Enantiomere. Stereoisomere, die sich nur durch die Konfiguration an

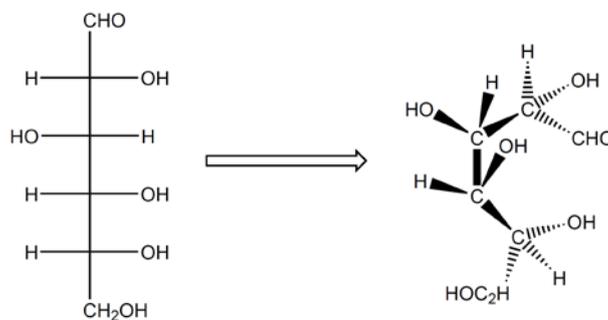
C-2 unterscheiden, wie z.B. D-Glukose und D-Mannose, werden als Epimere bezeichnet:



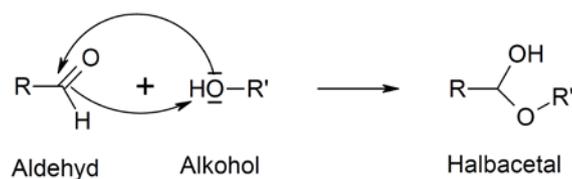
Die Drehrichtung einer Verbindung für linear polarisiertes Licht wird durch (+) bzw. (-) angegeben und steht mit der Zugehörigkeit zur D- und L-Reihe in keinem Zusammenhang.

Halbacetale

Die Fischer-Projektion ist natürlich nur eine anschauliche und eindeutige Schreibweise für Moleküle. Die wirklich vorliegende dreidimensionale Struktur kann man aus ihr nicht ohne weiteres erkennen. Wird die Formel mit den echten Bindungswinkeln geschrieben, so erkennt man Folgendes:

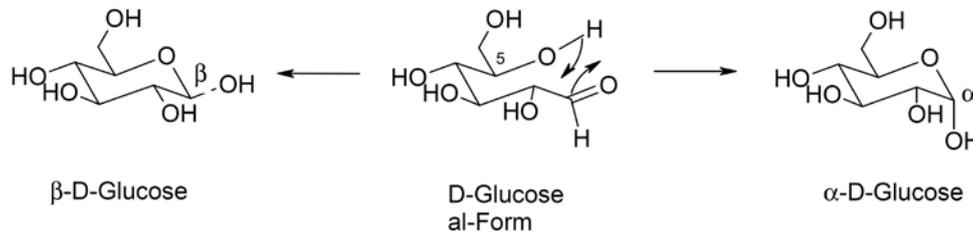


Diese Schreibweise lässt deutlich werden, dass sich das C-1-Atom und die OH-Gruppe von C-5 bzw. C-4 sehr nahe beieinander befinden. Durch einen nucleophilen Angriff des Hydroxyl-Sauerstoffs auf das Carbonyl-C-Atom bildet sich ein Sechsring (Pyranose) bzw. Fünfring (Furanose). Auf diese Weise entsteht ein Halbacetal:



Dadurch entsteht ein neues Stereozentrum. Der nucleophile Angriff kann von zwei Seiten erfolgen. Die erhaltenen Diastereomere unterscheiden sich nur durch die Konfiguration am Halbacetal-C-Atom und werden Anomere

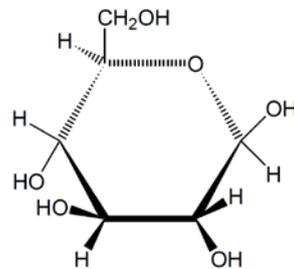
genannt. Das neue Chiralitätszentrum ist das anomere Zentrum. Ist das Halbacetalkohlenstoffatom S-konfiguriert, wird das Diastereomer als α -Anomer bezeichnet, bei R-Konfiguration als β -Anomer:



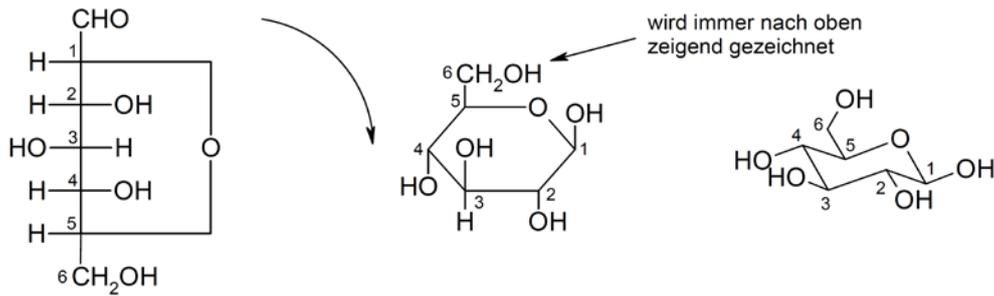
Die OH-Gruppe des Halbacetals (α oder β) bezeichnet man als glycosidische OH-Gruppe. Bindungen, an denen sie beteiligt ist, nennt man glycosidische Bindungen.

In wässriger Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden Anomeren und der nichtcyclischen (hier: al-) Form. Durch Einstellung geeigneter Kristallisationsbedingungen ist es möglich, die reine α - oder β -Pyranoseform von Glukose zu erhalten. Bringt man die reinen Anomere wieder in Lösung, so ergibt sich nach kurzer Zeit wieder ein Gleichgewicht. Die Umwandlung wird durch die Veränderung der spezifischen Drehung der Lösung angezeigt. Dieses Phänomen wird als **Mutarotation** bezeichnet.

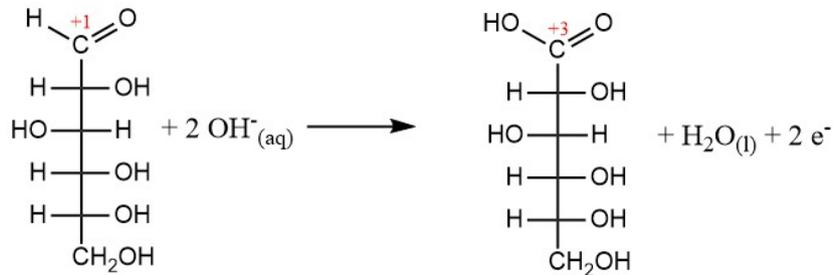
Die Ringformen der Zucker werden häufig in der **Haworth-Formel** geschrieben. Sie ergibt sich aus der Keilstrichformel:



Dieses Halbacetal muss immer so gedreht werden, dass das C-1-Atom rechts und das Halbacetal-Sauerstoffatom oben rechts zu liegen kommt. Werden nun die Keilstrichbindungen als normale Bindungen gezeichnet und die echten Bindungswinkel vernachlässigt, sodass die OH-Gruppen und H-Atome nur gerade nach oben und unten zeigen, wird die Haworth-Formel erhalten. Eine andere Möglichkeit, die Haworth-Formel zu erhalten, ist, die Fischer-Projektion nach rechts umzulegen. In der Fischer-Projektion rechts stehende OH-Gruppen werden in der Haworth-Formel nach unten zeigend gezeichnet und links stehende OH-Gruppen nach oben. Darüber hinaus können cyclische Zucker selbstverständlich auch in der Sesselprojektion gezeichnet werden:

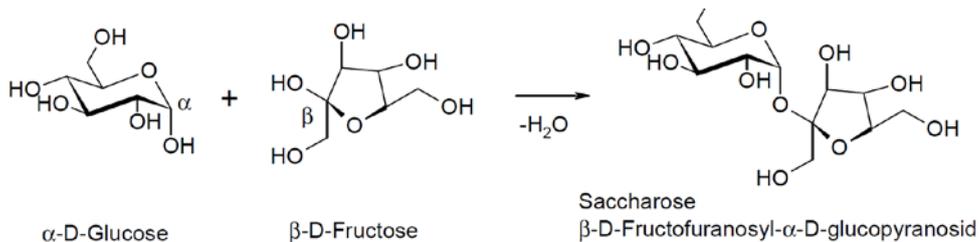


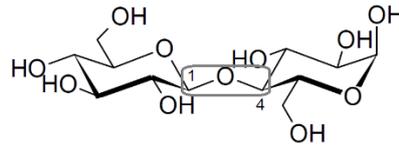
Viele Zucker haben eine **reduzierende Wirkung**. Dabei wird die Aldehyd-Gruppe des in offenkettiger Form vorliegenden Zuckers von geeigneten Reagenzien (z.B. Cu^{2+} in alkalischer Lösung, Ag^+ in ammoniakalischer Lösung, Kaliumpermanganat, ...) zu einer Säurefunktion oxidiert. Als Beispiel sei hier die Oxidation der Glukose aufgeführt:



Oligosaccharide

Oligosaccharide sind Kohlenhydrate, die glycosidisch aus zwei bis zehn Monosacchariden zusammengesetzt sind. Bei der Verknüpfung der Saccharidbausteine gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Zum einen können die Hydroxygruppen der beiden halbacetalischen C-Atome (am anomeren Zentrum) unter Wasserabspaltung (= Kondensation) zwei Vollacetale mit einem gemeinsamen Brückensauerstoff ausbilden (1,1-glycosidische Bindung). Zum anderen kann eines der beiden mit der Hydroxygruppe des halbacetalischen C-Atoms mit einer alkoholischen Hydroxygruppe des anderen Monosaccharids reagieren (1,2- bzw. 1,3- bzw. 1,4- bzw. 1,5-glycosidische Bindung). Die zweite Variante hat zur Folge, dass eine reaktive Halbacetalgruppierung erhalten bleibt.



1,4-glycosidische Bindung in α -Lactose

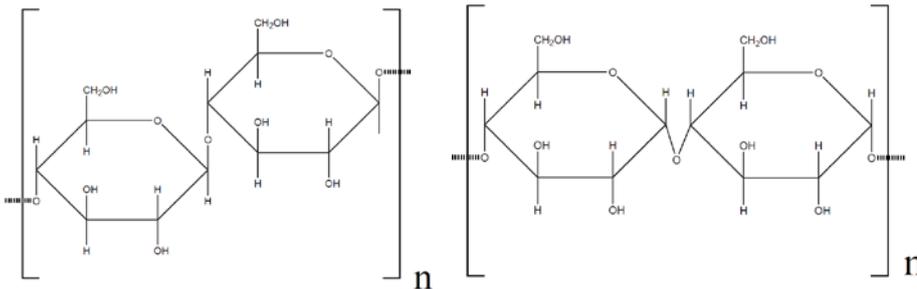
Da bei Oligosacchariden, deren glycosidische Bindungen so geknüpft sind, dass nur Voll- und keine Halbacetale vorliegen, eine Ringöffnung ohne Spaltung des Moleküls nicht möglich ist, findet bei diesen Molekülen auch keine Mutarotation statt.

Auch Oligosaccharide können eine **reduzierende Wirkung** haben. Voraussetzung dafür ist, dass im Kohlenhydratmolekül mindestens eine Halbacetal-Gruppe vorliegt. Dann kann eine Ringöffnung und eine Oxidation vom Aldehyd zur Carbonsäurefunktion analog zur Oxidation der Glukose (s. Abschnitt „*Monosaccharide*“) stattfinden.

Polysaccharide

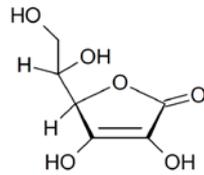
Polysaccharide sind aus wesentlich mehr Bausteinen aufgebaut. Prinzipiell sind alle Kombinationen von Monosacchariden möglich und viele kommen auch in der Natur vor (z.B. Glycokalyx).

Die beiden prominentesten Vertreter sind Cellulose und Amylose (Stärke). Beide sind ausschließlich aus D-Glukose-Einheiten aufgebaut und unterscheiden sich im Grunde nur durch einen wesentlichen Punkt: Bei der Cellulose sind die Monosaccharide β -1,4-glycosidisch (s. unten links) verknüpft, in der Amylose dagegen α -1,4-glycosidisch (s. unten rechts):



Oxidation

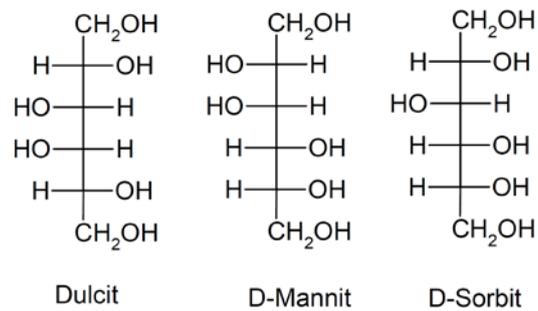
Einfache Zucker können je nach Oxidationsmittel und Bedingungen zu unterschiedlichen Produkten reagieren, wie z.B. zu Aldonsäuren. Ein wichtiges Beispiel für eine Aldonsäure ist Ascorbinsäure (Vitamin C):



L-Ascorbinsäure
(Vitamin C)

Reduktion von Monosacchariden

Aldosen und Ketosen lassen sich zu Zuckeralkoholen (Alditole) reduzieren. Die Alditole aus Hexosen, die Hexite, sind gut kristallisierende, süß schmeckende Verbindungen, die beispielsweise Verwendung als Zuckeraustauschstoffe (Diabetikerzucker) finden. Die wichtigsten Hexite sind Dulcitol, D-Mannit und D-Sorbit:



Versuche Praktikumstag 5:

Pflichtversuche: Saccharose (2.5.1., 2.5.2.)

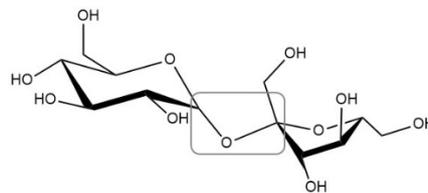
Wahlpflichtblock A: Stärke (2.5.3., 2.5.4., 2.5.5., 2.5.6.)

Wahlpflichtblock B: Reduzierende Wirkung von Zucker(derivaten) (2.5.7., 2.5.8., 2.5.9., 2.5.10., 2.5.11., 2.5.12., 2.5.13)

Pflichtversuche: Saccharose

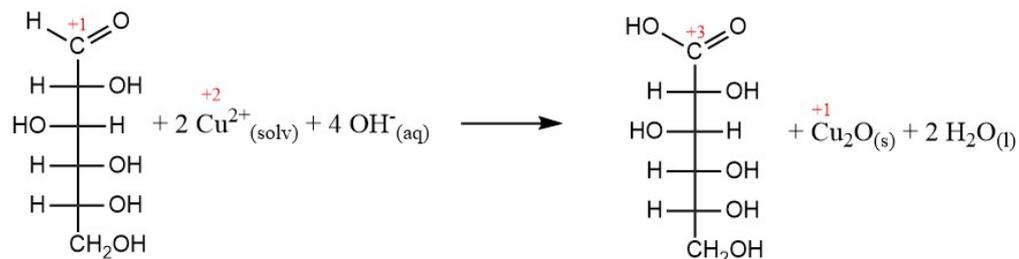
2.5.1. Fehling-Probe mit Saccharose

Allgemein: Saccharose ist der Zucker schlechthin. Sie kommt in der Zuckerrübe und im Zuckerrohr in Anteilen bis 25 % vor. Ihre technische Gewinnung erfolgt hieraus in großem Maßstab. Saccharose ist ein β -D-Fruktofuranosyl- α -D-glukopyranosid. Die anomeren Kohlenstoffatome der α -D-Glukopyranose (C-1) und der β -D-Fruktofuranose (C-2) sind glycosidisch verbunden:



Saccharose
(glycosidische Bindung grau umrandet)

Die Fehlingprobe ist aufgrund der leicht zu beobachtenden Farbänderungen ein wichtiger Nachweis auf reduzierende Zucker. In der folgenden Reaktionsgleichung sind an Stelle der Kupfertartrat-Komplex-Ionen der Fehlingschen Lösung nur die Kupfer(II)-Ionen angegeben. Die Glukose wird dabei zur Glukonsäure bzw. zu Glukonat-Ionen oxidiert:



Das rote Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) ist schwerlöslich und fällt als Niederschlag aus.

Chemikalien: Saccharose (Rübenzucker), Fehlingsche Lösung I und II

Materialien: Reagenzglas (2x), Reagenzglasständer, Waage, Spatel, Pipette, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser)

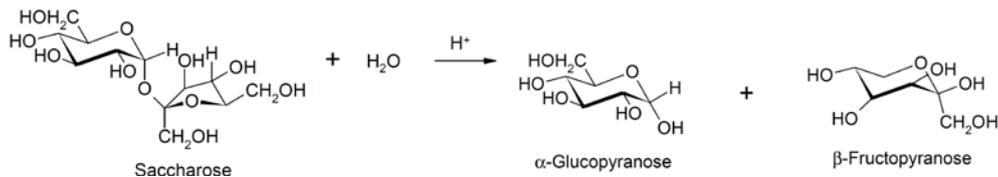
Durchführung: In einem Reagenzglas werden 1 mL Fehlingsche Lösung I mit 1 mL Fehlingscher Lösung II gemischt. Dann wird in einem zweiten Reagenzglas eine Spatelspitze Saccharose in etwa 2 mL Wasser gelöst, anschließend mit Fehlingscher Lösung versetzt und unter dauerndem Schütteln im siedenden Wasserbad erhitzt.

Aufgaben: Ist Saccharose ein reduzierender Zucker? Warum?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.5.2. Inversion von Saccharose

Allgemein: Unter Einwirkung verdünnter Säuren wird Saccharose durch Hydrolyse in Glukose und Fruktose gespalten:



Die Saccharose-Lösung ist optisch rechtsdrehend (+). Das entstehende Stoffgemisch von D-(+)-Glukose und D-(-)-Fruktose ist jedoch linksdrehend, da die D-(-)-Fruktose stärker nach links als die D-(+)-Glukose nach rechts dreht. Der Vorgang der Hydrolyse wird wegen der Umkehrung der Drehung auch als Inversion und das entstehende Gemisch als Invertzucker bezeichnet.

Chemikalien: Saccharose (Rübenzucker), 1 M Schwefelsäure (H₂SO₄), 3 M Natriumhydroxid-Lösung (NaOH), Fehlingsche Lösung I und II

Materialien: Reagenzglas, Spatel, Pasteuripetten, pH-Papier, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser)

Durchführung: In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze Saccharose in ca. 5 mL Wasser gelöst, mit 1 M H₂SO₄ (1 Pasteurpipette) versetzt und im Wasserbad ca. 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird so viel 2 M Natriumhydroxid-Lösung zugegeben, bis das Gemisch basisch reagiert (mit pH-Papier testen).

Danach werden 4 mL Fehlinglösung I+II (1:1) zu dieser Lösung gegeben und das Reagenzglas ins warme Wasserbad gestellt bis eine Reaktion sichtbar ist.

Aufgaben: Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Warum gelingt hier die Reduktion mit Fehling-Lösung? Erklären Sie mit Formeln die Umwandlung des Fünfringes aus der Saccharose in den Sechsring der β-Fruktopyranose.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

Wahlpflichtblock A: Stärke

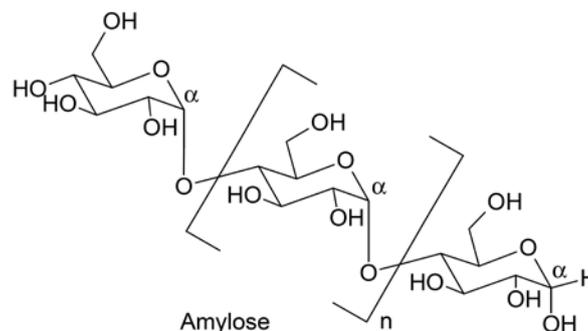
2.5.3. Herstellung von Stärkekleister

Allgemein: Stärke ist das Assimilationsprodukt der grünen Pflanzenzellen. Unter Assimilation versteht man die Überführung des Kohlendioxids der Luft in Stärke unter katalytischer Mithilfe des grünen Pflanzenfarbstoffs Chlorophyll und gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichts (Fotosynthese). Bei diesem Prozess gibt die Pflanze molekularen Sauerstoff ab.

Die biochemisch erzeugte Stärke lagert sich in Form von kleinen, weißen Stärkekörnern in den Chloroplasten ab. Ein direkter Transport der Stärke innerhalb der Pflanze ist nicht möglich, da Pflanzenmembranen für Kolloide undurchlässig sind. Die Pflanze hat aber die Fähigkeit, die durch Assimilation entstandene Stärke enzymatisch über Maltose zu Glukose abzubauen. Die Glukose kann in der Pflanze wandern und in bestimmten Depots, vor allem in den Wurzelknollen (Kartoffeln) und Samen (Getreidekörner), wieder zur „Reservestärke“ aufgebaut werden.

Die Stärkekörner bestehen aus Amylopektin (etwa 80 %) und Amylose (etwa 20 %), die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Das Verhältnis Amylopektin: Amylose ist abhängig von der Pflanzenart. Es gibt z.B. Maissorten, die über 98 % Amylopektin enthalten.

Amylose besteht sterisch aus einer spiralförmigen Helix mit 6 D-Glukose-Einheiten pro Windung. Ihre relative Molekülmasse schwankt zwischen 17.000 und 225.000, was einer Sequenz von etwa 100-1400 Glukose-Einheiten innerhalb der Kette entspricht.



In kaltem Wasser ist Stärke nicht löslich. Beim Erwärmen im Wasser setzt bei etwa 50 °C eine starke Quellung ein. Schließlich bilden die Stärkekörner einen durchscheinenden Stärkekleister. Die Verkleisterungstemperatur ist für die

einzelnen Stärkearten verschieden: Sie liegt etwa zwischen 60 °C und 80 °C. Der Stärkekleister ist eine kolloidale Lösung der Stärke.

Chemikalien: Stärke

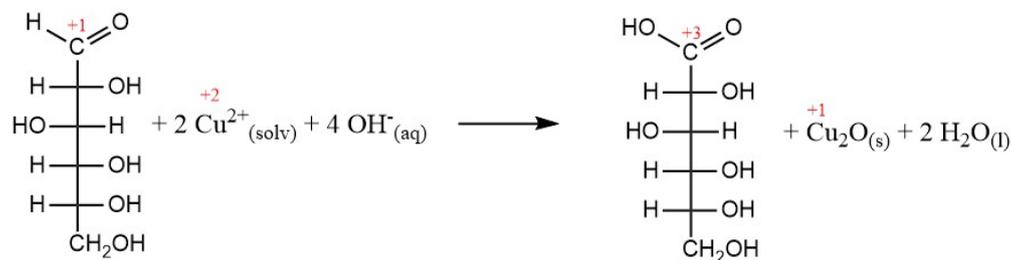
Materialien: Waage, Spatel, 100 mL Becherglas, Glasstab, Heizplatte

Durchführung: Etwa 2 g Stärke werden mit etwa 5 mL kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, der anschließend unter ständigem Umrühren in 60 mL siedendem Wasser zu gießen ist. Es entsteht eine viskose Lösung, der Stärkekleister.

Entsorgung: Nachdem alle nachfolgenden Versuche, bei denen der hergestellte Stärkekleister benötigt wird, durchgeführt worden sind, wird der Stärkekleister im Ausguss entsorgt.

2.5.4. Säurehydrolyse von Stärke

Allgemein: Der Stärkekleister reagiert nicht mit Fehling-Lösung, wohingegen nach Säureeinwirkung ein ziegelroter Niederschlag ausfällt. Beim Sieden des Stärkekleisters mit einer verdünnten anorganischen Säure wird die Stärke hydrolytisch zu Glukose abgebaut. Die entstandene Glukose reduziert in basischer Lösung die Kupfer(II)-Ionen der Fehling-Lösung zu rotem Kupfer(I)-oxid:



Chemikalien: In 2.5.3 hergestellter Stärkekleister, 3 M Salzsäure-Lösung (HCl), 3 M Natriumhydroxid-Lösung (NaOH), Fehlingsche Lösung I und II

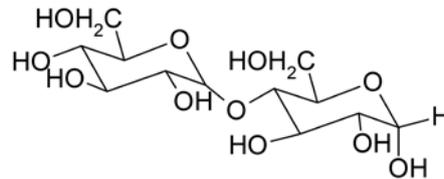
Materialien: 100 mL Becherglas, Heizplatte, pH-Papier, Messpipetten, Pasteurpipette

Durchführung: Abzug! In einem Becherglas wird ein Gemisch von etwa 10 mL Stärkekleister, 10 mL Wasser und 2 mL 3 M Salzsäure-Lösung etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird so lange 3 M Natriumhydroxid-Lösung zugegeben, bis die Lösung basisch reagiert (mit pH-Papier testen). Anschließend werden 4 mL Fehlinglösung I+II (1:1) zugegeben. Zum Vergleich werden 5 mL reiner Stärkekleister mit 4 mL Fehlinglösung I+II (1:1) zum Sieden erhitzt.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.5.5. Enzymatische Hydrolyse von Stärke

Allgemein: Der Mundspeichel enthält das Enzym Ptyalin (= Amylase), das Stärke über Dextrin zu Maltose hydrolytisch abbaut. Wird Stärkekleister mit diesem Enzym versetzt, so ist eine Abnahme der Viskosität des Kleisters zu beobachten. Diese beruht auf der fortschreitenden hydrolytischen Spaltung der Stärke.



Maltose (α -Form)

Die in der Stärke enthaltene Amylose ist aus α -1,4-glycosidisch verknüpften Glukosepyranosemolekülen aufgebaut. Amylosemoleküle sind zu spiralförmigen Ketten angeordnet. Der Stärkenachweis mit Iod/Kaliumiodid (I_2/KI) beruht darauf, dass I_5^- -Ionen von der Helix der Amylosemoleküle umhüllt werden und eine blaue Einschlussverbindung bilden.

Chemikalien: In 2.5.3. hergestellter Stärkekleister, Iod/Kaliumiodid-Lösung (I_2/KI), Fehlingsche Lösung I und II

Materialien: Reagenzglas (8x), 1 mL Messpipette, Reagenzglasständer, Pasteurpipette, kleines Becherglas, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser), Thermometer

Durchführung: In 8 Reagenzgläsern werden je 10 mL Wasser mit je 1 Tropfen Iod/Kaliumiodid-Lösung geschüttelt. Die Lösungen dürfen maximal schwach gelbbraun gefärbt sein. Anschließend werden in einem kleinen Becherglas etwa 10 mL Stärkekleister mit reichlich Speichel vermischt (Mundkontakt zum Becherglas vermeiden!) und in einem Wasserbad auf 40 °C erwärmt. Die Temperatur sollte 40 °C nicht übersteigen. Zu Beginn und dann in 30 Sekunden-Abständen werden etwa 0,5 mL des stärkehaltigen Gemisches in je ein Reagenzglas mit der Iod/Kaliumiodid-Lösung getropft. Nachdem keine Farbreaktion mehr auftritt, wird das restliche Stoffgemisch im Becherglas mit 4 mL 4 mL Fehlinglösung I+II (1:1) zum Sieden erhitzt.

Entsorgung: Iodhaltige Lösungen müssen vor der Entsorgung umgesetzt werden. Zum Vorgehen siehe Abschnitt „Entsorgung reaktiver Stoffe“ in Kapitel 1.5. (S. 5). Nach der vollständigen Umsetzung des elementaren Iods werden die Lösungen neutral im Ausguss entsorgt. Lösungen, die Fehlinglösung enthalten, werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.5.6. Untersuchung von Nahrungsmitteln auf Stärke

Allgemein: Stärke kann aus vielen Lebensmitteln durch Auskochen gewonnen werden. Durch die Behandlung mit siedendem Wasser bildet sich aus der Stärke Stärkekleister, der nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Iod/Kaliumiod-Lösung (I_2/KI) die charakteristische blaue Farbe ergibt.

Chemikalien: Iod/Kaliumiodid-Lösung (I_2/KI), verschiedene Nahrungsmittel (z.B. Kartoffeln, weiße Bohnen, Getreidekörner, Brot, Mehl, Haferflocken, Nudeln)

Materialien: Mörser und Pistill, Reagenzglas, Reagenzglasständer, Reagenzglasklammer, Bunsenbrenner, Pasteurpipette

Durchführung: Die Nahrungsmittel werden mittels Mörser und Pistill zerkleinert. Kleine Stoffmengen der zerkleinerten Nahrungsmittel werden in Reagenzgläser gegeben und mit je 5 mL Wasser bis zum Sieden erhitzt. Nachdem sich das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt hat, wird je 1 Tropfen Iod/Kaliumiodid-Lösung zugegeben. Die Anwesenheit von Stärke wird durch eine Blaufärbung der Lösung nachgewiesen.

Entsorgung: Iodhaltige Lösungen müssen vor der Entsorgung umgesetzt werden. Zum Vorgehen siehe Abschnitt „Entsorgung reaktiver Stoffe“ in Kapitel 1.5. (S. 5). Nach der vollständigen Umsetzung des elementaren Iods werden die Lösungen neutral im Ausguss entsorgt.

Wahlpflichtblock B: Reduzierende Wirkung von Zucker(-derivaten)

2.5.7. Fehling-Probe mit Glukose

Allgemein: In diesem Versuch wird wie schon bei der Saccharose (Versuch 2.5.1.) Glukose auf ihre reduzierende Wirkung getestet. Darüber hinaus werden verschiedene Lebensmittel auf die Anwesenheit reduzierender Zucker untersucht.

Chemikalien: 0,5 M Glukose-Lösung ($C_6H_{12}O_6$), Fehling-Lösung I und II, verschiedene Lebensmittel

Materialien: Reagenzglas, Reagenzglasständer, Pipette, Mörser und Pistill, Spatel, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser)

Durchführung: In einem Reagenzglas werden 6 mL eines Gemisches von Fehling-Lösung I und II (1:1) mit 3 mL Glukose-Lösung im Wasserbad unter dauerndem Schütteln zum Sieden erhitzt.

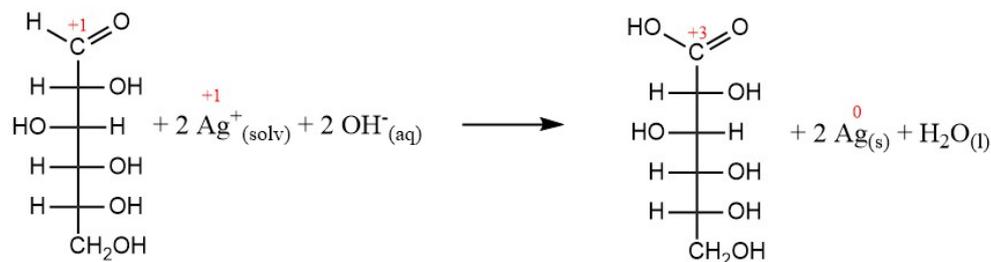
Aus den mitgebrachten Lebensmitteln wird ein Brei hergestellt (zerkleinern und mit Wasser verdünnen). Zwei Spatelspitzen des Breis werden nach Zugabe von etwa 5 mL Wasser in einem Reagenzglas zum Sieden erhitzt. Anschließend wird ein Gemisch aus 2 mL Fehling I und 2 mL Fehling II mit 3 mL des wässrigen Lebensmittelauszugs zum Sieden erhitzt.

Aufgaben: Stellen Sie die Reaktionsgleichung mit Oxidationszahlen auf. Warum kann Glukose reduzierend wirken?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.5.8. Tollens-Probe mit Glukose

Allgemein: Eine weitere Nachweisreaktion für reduzierende Zucker ist die Probe nach Tollens. Hierbei werden Silber-Ionen zu elementarem Silber reduziert, welches sich mit etwas Glück und Geschick als „Silberspiegel“ an der Glaswand des Reagenzglases niederschlägt:



Chemikalien: 0,5 M Glukose-Lösung (C₆H₁₂O₆), Silbernitrat-Lösung (AgNO₃), Ammoniak-Lösung (NH₃; w ≈ 0,1)

Materialien: sauberes Reagenzglas, Pasteurpipette, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser), Thermometer

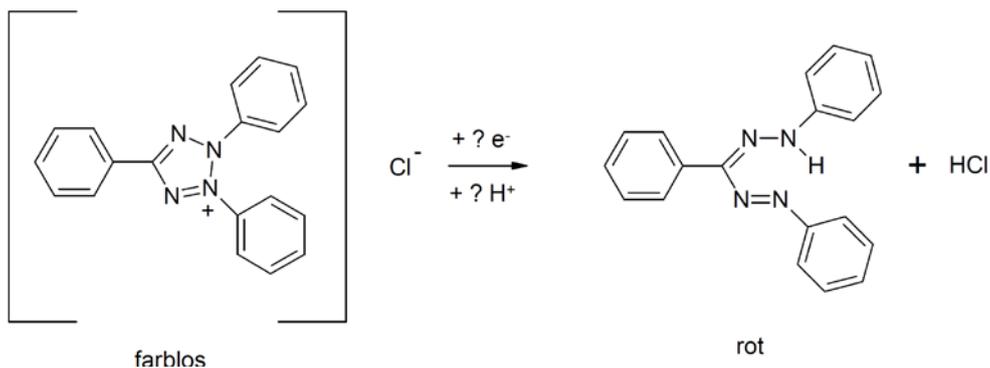
Durchführung: Handschuhe! In einem frischen Reagenzglas ohne Verunreinigungen oder Fettspuren an der Glaswand werden etwa 3 mL Silbernitrat-Lösung vorgelegt und so lange Ammoniak-Lösung zu getropft, bis sich wieder eine klare Lösung gebildet hat. Danach werden etwa 3 mL der 0,5 M Glukose-Lösung zugegeben und der Reagenzglasinhalt vorsichtig im ca. 90 °C heißen Wasserbad erhitzt, bis sich an der Reagenzglaswand ein Silberspiegel abscheidet.

Aufgaben: Stellen Sie die Reaktionsgleichung mit freien Elektronenpaaren und Oxidationszahlen auf. Warum kann Glukose reduzierend wirken? Warum muss die Silbernitrat-Lösung ammoniakalisch (basisch) sein?

Entsorgung: Die Lösung wird mit etwas Salzsäure versetzt, um die Silber-Ionen auszufällen. Anschließend wird die Lösung neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.5.9. Reduktion von Triphenyltetrazoliumchlorid durch Glukose

Allgemein: Eine weitere Nachweisreaktion für reduzierende Zucker ist die Reaktion mit Triphenyltetrazoliumchlorid:



Chemikalien: Triphenyltetrazoliumchlorid-Lösung, 0,5 M Glukose-Lösung ($C_6H_{12}O_6$)

Materialien: Reagenzglas, Pipette, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser)

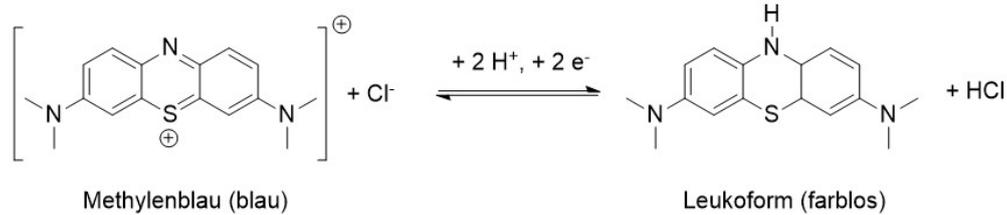
Durchführung: 1 mL Triphenyltetrazoliumchlorid-Lösung wird im Reagenzglas mittels Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann mit etwa 1 mL der Glukose-Lösung versetzt.

Aufgaben: Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf. Warum kann Glukose reduzierend wirken? Wie viele Elektronen werden bei der Reaktion ausgetauscht?

Entsorgung: Die Lösung wird neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.5.10. Reduktion von Methylenblau durch Glukose

Allgemein: Methylenblau wird durch basische Glukoselösung zu einer farblosen Leukoverbindung reduziert, wobei Glukose zur Glukonsäure oxidiert wird. Die farblose Leukoverbindung des Methylenblaus lässt sich durch Luftsauerstoff wieder oxidieren:



Wegen der leichten Reduzierbarkeit dient Methylenblau als Wasserstoffakzeptor für biochemische Redoxprozesse. Methylenblau wird nicht nur in der Textilfärberei verwendet, sondern besitzt außerdem die Fähigkeit, die graue Substanz im peripheren Nervensystem selektiv anzufärben (Ehrlich, 1885). Man bezeichnet dieses Verfahren als Vitalfärbung, da sie am lebenden Organismus durchführbar ist. Methylenblau zählt somit zu den Vitalfarbstoffen.

Chemikalien: Glukose ($C_6H_{12}O_6(s)$), Methylenblau-Lösung, 3 M Natriumhydroxid-Lösung (NaOH)

Materialien: 250 mL Erlenmeyerkolben, Waage, Spatel, Heizplatte, Thermometer

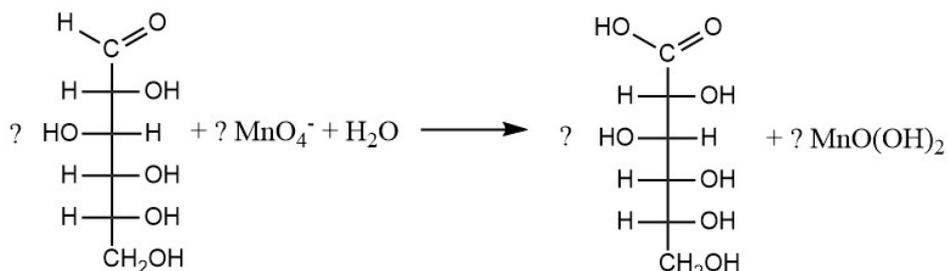
Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben werden etwa 20 g Glukose in 100 mL Wasser gelöst und mit so viel Methylenblaulösung versetzt, bis die Lösung kräftig blau gefärbt ist. Dann werden 15 mL 3 M Natriumhydroxid-Lösung zugegeben. Die Lösung wird auf einer Heizplatte auf 30-40 °C erwärmt. Wenn die Farbe verschwunden ist, wird der Erlenmeyerkolben kräftig geschüttelt. Diese Prozedur kann mehrmals wiederholt werden.

Aufgaben: Warum kann man das Farbphänomen auch nach mehrmaligem Erhitzen beobachten?

Entsorgung: Die Lösung wird neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.5.11. Reduktion von Kaliumpermanganat durch Glukose

Allgemein: Das Oxidationsmittel Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) wird durch Glukose ($C_6H_{10}O_6$) zu braunem Mangan(IV)-oxidhydrat ($MnO(OH)_2$) reduziert:



Chemikalien: 0,1 M Glukose-Lösung ($C_6H_{12}O_6$), Kaliumpermanganat-Lösung ($KMnO_4$; $w = 0,01$)

Materialien: Reagenzglas, Pipette, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser)

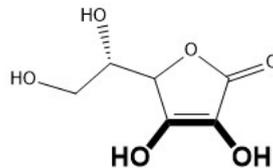
Durchführung: Etwa 5 mL Glukose-Lösung werden in einem Reagenzglas mit 3 Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, geschüttelt und im Wasserbad erwärmt.

Aufgaben: Stellen Sie die Reaktionsgleichung mit Oxidationszahlen auf. Warum kann Glukose reduzierend wirken?

Entsorgung: Permanganathaltige Lösungen müssen vor der Entsorgung umgesetzt werden. Zum Vorgehen siehe Abschnitt „Entsorgung reaktiver Stoffe“ in Kapitel 1.5. (S. 5). Nach der vollständigen Umsetzung wird die Lösung neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

2.5.12. Nachweis von Vitamin C

Allgemein: Mensch sowie Affe, Meerschweinchen und einige andere Tierarten benötigen die L-(+)-Ascorbinsäure (Vitamin C) als Vitamin, weil ihnen verschiedene Enzyme zur körpereigenen Synthese fehlen. Die Endiolgruppe der Ascorbinsäure (unten fett markiert) besitzt ein großes Redoxpotential, das für den Ablauf physiologischer Reduktions- und Oxidationsprozesse benötigt wird:



Die biochemischen Wirkungen der Ascorbinsäure beruhen auf einer Beteiligung am mikrosomalen Elektronentransport sowie an zahlreichen Hydroxylierungsreaktionen.

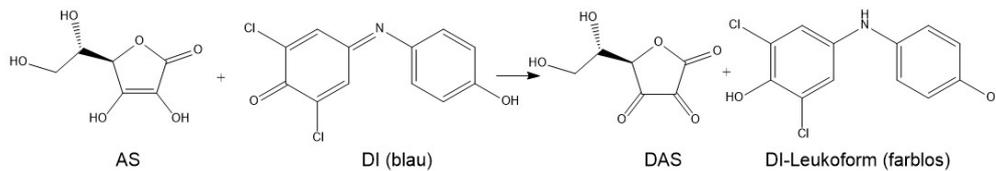
Bei Vitamin C-Avitaminose (Skorbut) werden Symptome beobachtet, die das mesenchymale Gewebe betreffen, z.B. Blutungen in der Muskulatur und Schmerzen in den Extremitäten. Die Resistenz gegen Infektionen lässt stark nach. Der tägliche Vitamin C-Bedarf von ca. 50-100 mg kann durch den Verzehr pflanzlicher Lebensmittel, die zum Teil reich an Vitamin C sind, wie z.B. Hagebutten, schwarze Johannisbeeren, Citrusfrüchte und Paprika, gedeckt werden. Auch Kartoffeln sind mit einem Gehalt von 3-30 mg Vitamin C/100 g Kartoffeln eine wichtige Vitamin C-Quelle.

Ascorbinsäure ist im neutralen oder alkalischen Milieu, bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Schwermetallionen sehr

oxidationsempfindlich. Dies kann zu Vitamin C-Verlusten beim Zubereiten von Speisen führen.

In der Lebensmitteltechnologie wird Ascorbinsäure in immer größerem Umfang als Antioxidationsmittel zur Stabilisierung von Lebensmitteln eingesetzt. Die Oxidation von Fetten und Ölen kann z.B. durch Zusatz von fettlöslichem Ascorbylpalmitat verhindert werden.

In diesem Versuch wird L-Ascorbinsäure (AS) aus dem entsprechend vorbereiteten Untersuchungsmaterial mit Oxalsäure-Lösung extrahiert und anschließend mit blauem 2,6-Dichlorphenolindophenol (DI) zur Dehydroascorbinsäure (DAS) umgesetzt:



Chemikalien: Zu untersuchende Materialien (Obst und Gemüse, Obst- und Gemüsesäfte, Konservenprodukte, Multivitaminpräparate, Bonbons, Wurstwaren), Tillmans-Reagenz (2,6-Dichlorphenolindophenol-Lösung), Vitamin C (L-(+)-Ascorbinsäure), Oxalsäure-Lösung ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $w \approx 0,02$), Trichloressigsäure (Cl_3COOH)

Materialien: Mörser und Pistill, Faltenfilter, Trichter, kleines Becherglas, Reagenzglas, Reagenzglasständer, Pasteurpipette

Durchführung: Flüssigkeiten wie Frucht- und Gemüsesäfte werden mit Oxalsäure-Lösung verdünnt und - wenn nötig - filtriert. Feste Lebensmittelproben wie Früchte und Gemüse werden grob zerkleinert, unter Zusatz von Oxalsäure-Lösung homogenisiert und filtriert. Sonstige Vitamin C-haltige, feste Lebensmittel werden in Oxalsäure-Lösung gelöst, zur Ausfällung von Proteinen mit etwas Trichloressigsäure versetzt und filtriert.

Die möglichst klare Probenlösung wird nun ca. zwei Finger hoch in ein Reagenzglas gefüllt und einige Tropfen Tillmans-Reagenz zugegeben. Die Entfärbung von Tillmans-Reagenz zeigt die Anwesenheit von Vitamin C an.

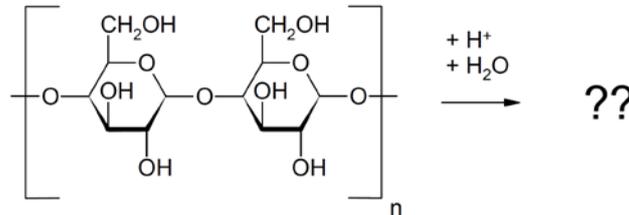
Tillmans-Reagenz ist bei Raumtemperatur und Sonnenlicht nicht sehr lange haltbar und muss ggf. frisch angesetzt werden!

Aufgaben: Warum liegt Vitamin C bevorzugt in der Enolform vor? Warum entfärbt sich Tillmans-Reagenz in Anwesenheit von Vitamin C?

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

2.5.13. Holzverzuckerung

Allgemein: Die Cellulose des Holzes wird durch starke Säuren bis zu niedermolekularen Kohlenhydraten hydrolytisch abgebaut. Diese lassen sich anhand der Fehling-Probe nachweisen.



Chemikalien: feines Holzmehl, konzentrierte Salzsäure (HCl; $w \approx 0,37$), Fehling-Lösung I und II, 3 M Natriumhydroxid-Lösung (NaOH)

Materialien: Spatel, Waage, Pipette, Mörser und Pistill, 100 mL Becherglas, Heizplatte, Faltenfilter, Trichter, Reagenzglas, Reagenzglasständer, Wasserbad (Heizplatte und großes Becherglas mit Wasser)

Durchführung: Abzug! Handschuhe! Etwa 1 g feines Holzmehl werden mit 8 mL konzentrierter Salzsäure gut verrieben und etwa 15 Minuten im Abzug stengelassen. Dann wird das Stoffgemisch in einem Becherglas mit 50 mL Wasser versetzt und mit einer Heizplatte zum Sieden gebracht. Nach 15 Minuten werden 3-4 mL der Lösung in ein kleines Reagenzglas filtriert. Das Filtrat ist mit Natriumhydroxid-Lösung bis zur basischen Reaktion zu versetzen und anschließend mit einem Gemisch aus 2 mL Fehling I und 2 mL Fehling II im Wasserbad zum Sieden zu erhitzen.

Aufgaben: Erklären Sie anhand einer Reaktionsgleichung die Hydrolyse von Cellulose zu niedermolekularen Kohlenhydraten im sauren Medium.

Entsorgung: Die Lösungen werden neutral im Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.