**Wolfgang Proske**

**Wolfgang Proske**

**Schulchemiezentrum**

**Dipl. Ing (FH) Wolfgang Proske**

**Bahnhofstr. 18, 06895 Zahna - Elster**

**Tel: 034924 / 20648,**

**Fax: 034924 / 20011**

**www. schulchemiezentrum. de,**

**wolfgang\_proske@ web.de**

**wolfgang.proske@ schulchemiezentrum.de**

**So geht es auch,**

**erprobte Alternativen zur Substitution ausgewählter Gefahrstoffe im Chemieunterricht**

**Supplement I Mai 2013**

**A 1. 0. Einleitung**

**B 2. 0. Experimentelle Alternativen**

**B 2. 1. Bleiverbindungen**

**B 2. 2. Borverbindungen**

**B 2. 3. Phenolphthalein**

**B 2. 4. Azofarbstoffe, Diazotierung**

**C 3. 0. Alternativen zur Minimierung des Gefahrenpotenzials**

**C 3. 1. Nachweis von Stickstoff im Eiweiß**

**C 3. 2. Einsatz von verdünnten Lösungen**

**C 3. 3. Natriumnitroprussid zum Nachweis von Sulfid und Aceton**

**Herstellungsvorschriften für haltbare Reagenzien**

**Literaturverzeichnis**

**Geräte und Chemikalien:**

x

**Durchführung:**

x

**Beobachtung:**

x

**Auswertung:**

x

**A 1. Einleitung**

Die Toxikologie kennt keinen Stillstand. Aktuelle Ergebnisse der toxikologischen Forschung besagen, dass bei einer Vielzahl von Chemikalien größere Gefahrenpotenziale ausgehen, als jemals vermutet worden sind. Werden Ergebnisse bekannt, hat das meist zur Folge, das über die Verwendung nachgedacht werden muss. Im schlimmsten Falle kann dies bis zum Verwendungsverbot führen. Es ist auch ein politisches Ziel, die Menschen und die Umwelt vor solchen Gefahren zu schützen. Dazu dient auch die GHS – Verordnung.

In der Industrie gelten heute für den Umgang mit Gefahrstoffen gesetzliche Bestimmungen, die eingehalten müssen. Diese gelten natürlich auch in allen anderen Branchen. Auch wenn in der Industrie andere Rahmenbedingungen als in der Schule gelten, der Schutz der Gesundheit der Arbeitnehmer hat absolute Priorität. Nicht jede Chemikalie, „die in Verruf gerät“, d. h. als CMR – Stoff eingestuft, ist für den Chemieunterricht relevant. Es sollte aber die Regel gelten, dass auf die Verwendung von CMR – Stoffen im Chemieunterricht an Schulen weitestgehend verzichtet werden sollte. Das hat zur Folge, wenn ein Stoff eingestuft wird, dass Alternativen vorhanden sein sollten. Man sollte auch generell die“ Hintertürchen“, verdünnte Lösung, Abzug, Lehrerexperiment nicht zulassen. Sollte ein bestimmtes Experiment im Unterrichtskonzept unverzichtbar sein, sollte auf Videos zurückgegriffen werden. Natürlich zeigen die vorgestellten Experimente den aktuellen Stand, auch wir wissen nicht, welche Stoffe in den nächsten Jahren als CMR – Stoffe eingesetzt werden. Die Schule sollte Vorbildcharakter haben. Auf toxikologische problematische Stoffe sollte auch im eigenen Interesse verzichtet werden, auch vorbeugend für den (möglichen Schadensfall), sinnlose Diskussionen mit Versicherungsträger zu vermeiden. Das Ziel dieser Sammlung ist es, Alternativen zu früher üblichen Experimenten aufzuzeigen. Die Auswahl der Alternativen erfolgte stoffbezogen, nicht an Lehrplan oder Schulform orientiert.

**B 2. Experimentelle Alternativen**

In der folgenden Übersicht sind Alternativen mit Stoffen beschrieben, die in letzter Zeit als problematisch eingestuft worden sind. Die Alternativen sollen einerseits dazu dienen, das eigene experimentelle Repertoire zu erweitern, andrerseits auch auf problematische Experimente verzichten zu können.

Bei der Erprobung wurde auf schulische Rahmenbedingung geachtet, dazu zählten:

• geringer Aufwand an Zeit und Material

• Stoffe, die im Allgemeinen vorhanden sind oder über Lehrmittelhändler beschaffbar

• haltbare Reagenzien

**B 2.1. Bleiverbindungen**

Für eine Reihe von Schulexperimenten waren Blei und seine Verbindungen erforderlich. Zum Nachweis von Sulfiden, aber auch für Experimente zur fraktionierten Fällung sind in den heute aktuellen Schulbüchern noch Experimente mit Bleisalzen beschrieben.

In diesem konkreten Fall wird mit einer verdünnten Bleinitrat-Lösung bei Raumtemperatur gearbeitet.. Eine Gefahr der Aufnahme durch Inhalation besteht kaum. Das gleiche gilt für eine dermale Aufnahme. Das gleiche gilt für Bleiacetat-Papier. Trotzdem sollte unbedingt auf diese Stoffe verzichtet werden, wenn es Alternativen gibt.

**Fraktionierte Fällung:**

Das klassische Experiment zu diesem Thema war die Chlorid-Bestimmung nach Mohr. In einem Gemisch von Chlorid – und Chromat – Ionen werden nach Zugabe von Silbernitrat zunächst die Chlorid- Ionen, erst danach die Chromat-Ionen gefällt. Ursache ist die unterschiedliche Löslichkeit, erkennbar ist das Ergebnis an der unterschiedlichen Färbung der Niederschläge.

Im Chemie Gesamtband Oberstufe S.192 wurde ein Experiment beschrieben, wo ein Gemisch von Sulfid – und Chlorid-Ionen mit Bleinitrat-Lösung gefällt wird. Zunächst fällt schwarzes Bleisulfid, danach weißes Bleichlorid. Bleinitrat lässt sich durch Silbernitrat ersetzen. Auch ist die fraktionierte Fällung mit einem Gemisch aus Carbonat und Sulfid - Ionen bzw. auch aus Sulfid – und Hydroxid-Ionen möglich. Als Fällungsmittel dient hier Kupfersulfat-Lösung (Fehling I)

**Geräte und Chemikalien:**

Reagenzgläser, Trichter Filter

Natriumchlorid – Lösung 1 mol/l, Ammoniumsulfid – Lösung, Silbernitrat – Lösung 1 %, Kieselgur oder Bariumsulfat, Natronluge 1 mol/l, Natriumcarbonat-Lösung (10 g Natriumcarbonat-Dekahydrat in 100 ml Wasser, Fehling I

**Durchführung:**

***Herstellung der Chlorid- Sulfid – Lösung:***

25 ml der Natriumchlorid- Lösung mit 2 Tropfen Ammoniumsulfid – Lösung mischen

diese Lösung ist nicht haltbar!

***Herstellung der Carbonat – Sulfid bzw. Hydroxid – Sulfid – Lösung:***

25 ml Natriumcarbonat – Lösung bzw. Natronlauge mit 5 Tropfen Ammoniumsulfid – Lösung mischen, diese Lösung ist nicht haltbar!

***Fraktionierte Fällung von Sulfid und Chlorid:***

In einem Reagenzglas werden 5 ml Chlorid – Sulfid – Lösung vorgelegt, mit einer reichlichen Spatelspitze Kieselgur oder Bariumsulfat (Filtrierhilfsmittel) versetzt und mit wenigen Tropfen Silbernitrat – Lösung versetzt und gut gemischt. Färbt sich der Reagenzglasinhalt schwarz, wird filtriert. Zum Filtrat wird Silbernitrat – Lösung gegeben.

***Fraktionierte Fällung von Sulfid und Carbonat, bzw. Sulfid und Hydroxid:***

In einem Reagenzglas werden 5 ml Carbonat – Sulfid bzw. Hydroxid – Sulfid – Lösung vorgelegt, mit einer reichlichen Spatelspitze Kieselgur oder Bariumsulfat (Filtrierhilfsmittel) versetzt und mit 3 5 Tropfen Kupfersulfat – Lösung versetzt und gut gemischt. Färbt sich der Reagenzglasinhalt schwarz, wird filtriert. Zum Filtrat wird Kupfersulfat – Lösung gegeben.

**Beobachtung:**

Die Reagenzglasinhalte färben sich nach wenigen Augenblicken schwarzbraun. Das Filtrat ist klar und farblos. Im Filtrat nach der Chlorid- Sulfid – Fällung bildet sich nach Zugabe von Silbernitrat – Lösung ein weißer Niederschlag von Silberchlorid. Im Filtrat nach der fraktionierten Fällung von Sulfid und Carbonat bzw. Sulfid und Hydroxid bildet sich nach Zugabe von Kupfersulfat – Lösung ein blauer Niederschlag von Kupfercarbonat bzw. Kupferhydroxid

**Auswertung:**

Kupfer und Silber bilden schwarze Sulfide, Silber bildet mit Chlorid weißes Silberchlorid. Kupfer – Ionen bilden mit Carbonat – Ionen blaues Kupfercarbonat bzw. mit Natronlauge blaues Kupferhydroxid. Die Sulfid – Niederschläge fallen oft kolloidal aus, deshalb ist es empfehlenswert, Filtrierhilfsmittel zu verwenden

***Löslichkeitsprodukte:***

***Substanz*** ***Löslichkeitsprodukt*** ***Löslichkeit in g/100 g H2O*** ***in*** ***mol/1000g H2O***

Ag2S 1 x 10 - 49 1,4 x 10 -5 5,7 x 10 -7

AgCl 1,6 x 10 – 10 1,5 x 10 -4 1,0 x 10 -5

CuS 8,5 x 10 -45 3,4 x 10 -5 3,6 x 10 -6

CuCO3 1,4 x 10 -10

**Nachweis von Schwefel im Eiweiß**

Dieser Nachweis erfolgte in der Vergangenheit mit Bleiacetat als schwarzes Bleisulfid. Alternativen wären Silbernitrat ggf. auch Kupfersulfat (Fehling I erproben). Eine weitere Alternative wäre Nylander-Reagenz, Bismut bildet auch ein schwarzes Sulfid. Für den klassischen Schwefel – Nachweis wurde aus Bleiacetat mit Natronlauge Natriumplumbit hergestellt. Wenn Eiweiß mit Natronlauge erhitzt wird, entsteht Sulfid. Welches mit Natriumplumbit direkt reagiert. Eiweiß braucht nur mit Nylander Reagenz erhitzt werden.

Will man das entstandene Sulfid mit Silbernitrat bzw. Kupfersulfat nachweisen, ist es erforderlich, die Lösung mit Salpeter oder Salzsäure zu neutralisieren, bzw. leicht anzusäuern, da Kupfer und Silber im sauren Medium als Sulfid ausfällen. Auch Salzsäure wäre machbar, da das Sulfid aufgrund der geringeren Löslichkeit zuerst ausfällt.

Es empfiehlt sich den Schwefelnachweis mit dem Stickstoff – Nachweis zu verbinden, da beim Erhitzen von Eiweiß mit Natronlauge Ammoniak abgespalten wird und der Nachweis mit angefeuchteten Universal- Indikatorpapier problemlos möglich ist..

Eine andere Möglichkeit wäre der oxidative Aufschluss mit Kaliumnitrat. Der organisch gebundene Schwefel wird zum Sulfat oxidiert, welcher mit Bariumchlorid als weißer Niederschlag von Bariumsulfat nachgewiesen wird. Diese Variante ist verlangt experimentelles Geschick ist etwas gefährlicher, sie eignet sich nicht für Schülerübungen, aber als Lehrerdemonstrationsexperiment.

**Nachweis von Schwefel und Stickstoff im Eiweiß**

**Geräte und Chemikalien:**

Reagenzgläser, gekochtes Hühnereiweiß, Natronlauge 1 mol/l, Universal-Indikator-Papier, Bleiacetat, Nylander Reagenz, Salpetersäure 1 mol/l, Silbernitrat-Lösung 1 %, Kaliumnitrat, Salzsäure 10 %, Bariumchlorid – Lösung 0,05 mol/l, Phenolphthalein-Lösung 0,05 % oder Cresolphthalen-Lösung 0,1 %

**Durchführung:**

***Nachweis von Stickstoff als Ammoniak:***

In ein Reagenzglas wird 1 cm hoch Natronlauge eingefüllt und ein erbsengroßes Stück gekochtes Hühnereiweiß dazugegeben. Es wird einige Minuten erhitzt, an die Mündung des Reagenzglases hält man ein kleines Stück angefeuchtetes Indikatorpapier.

***Nachweis des Schwefels als Silbersulfid:***

Zum Inhalt des Reagenzglases vom Stickstoff-Nachweis als Ammoniak wird ein Tropfen Phenolphthalein oder Cresolphthalein gegeben. Nun wird unter Umschütteln tropfenweise Salpetersäure bis zur Entfärbung, sowie 1 Tropfen im Überschuss zugegeben. Nun gibt man einige Tropfen Silbernitrat-Lösung dazu.

***Nachweis des Schwefels als Bismutsulfid:***

In ein Reagenzglas wird 1 cm hoch Nylander Reagenz eingefüllt. Man gibt eine erbsengroße Menge gekochtes Hühnereiweiß dazu und hält die Mischung einige Minuten im Sieden

***Nachweis des Schwefels als Bleisulfid, nicht empfehlenswert:***

Eine Mikrospatelspitze Bleiacetat wird in wenigen Tropfen Wasser gelöst. Es wird tropfenweise Natronlauge zugegeben, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Nun gibt man eine erbsengro0e Menge gekochtes Hühnereiweiß dazu und hält einige Minuten im Sieden

***Nachweis des Schwefels als Bariumsulfat (oxidativer Aufschluss mit Kaliumnitrat):***

In ein Reagenzglas wird 2 cm hoch gepulvertes Kaliumnitrat eingefüllt und dieses wird geschmolzen Ist dieses gerade geschmolzen, wirft man eine erbsengroße Menge gekochtes Hühnereiweiß hinein. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, wird solange erhitzt, bis der Reagenzglasinhalt hell ist, d. h. die organische Substanz zerstört ist. Man lässt abkühlen gibt etwas Wasser dazu und erwärmt zur leichteren Auflösung des Salzes. Die Lösung wird filtriert. Das Filtrat wird angesäuert mit Salzsäure und mit Bariumchlorid-Lösung versetzt.

**Beobachtung:**

***Nachweis von Stickstoff als Ammoniak:***

Das Eiweiß löst sich in der Natronlauge, es tritt ein stechender Geruch nach Ammoniak auf

und das Indikatorpapier färbt sich blau

***Nachweis des Schwefels als Silbersulfid:***

Nach Zugabe von Silbernitrat-Lösung entsteht ein schwarzer Niederschlag.

***Nachweis des Schwefels als Bismutsulfid:***

Die Lösung färbt sich während des Erhitzens schwarz.

***Nachweis des Schwefels als Bleisulfid, nicht empfehlenswert:***

Die Lösung färbt sich während des Erhitzens schwarz.

***Nachweis des Schwefels als Bariumsulfat (oxidativer Aufschluss mit Kaliumnitrat):***

Nach Zugabe des Hühnereiweißes glüht die Schmelze auf. Nach Zugabe von Bariumchlorid-Lösung zum Filtrat bildet sich ein weißer Niederschlag.

**Auswertung:**

x

***Nachweis von Stickstoff als Ammoniak:***

In vielen Anleitungen wird das Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge beschrieben. Die Verwendung von 1 mol/l Natronlauge ist ein Beitrag, das Gefährdungspotenzial zu senken. Trotzdem besteht die Gefahr eines Siedeverzuges und aus diesem Grunde sollte diesesExperiment im Abzug erfolgen.

***Nachweis des Schwefels als Silbersulfid:***

Es ist eine mögliche Alternative, um auf Bleisalze verzichten zu können. Wichtig hierbei ist, dass die Lauge neutralisiert wird und Säure im Überschuss vorliegt. Silbersulfid fällt auch in saurer Lösung. In alkalischer Lösung fällt Silberhydroxid aus, welches gleichfalls scharz gefärbt ist.

***Nachweis des Schwefels als Bismutsulfid:***

In der Nylander-Reagenzlösung liegt Bismut in alkalischer Lösung vor. Bismutsulfid ist auch schwarzbraun gefärbt. Diese Durchführung ist am ähnlichsten der früher üblichen Probe mit Bleiacetat.

***Nachweis des Schwefels als Bleisulfid, nicht empfehlenswert:***

Früher wurde Bleiacetat mit Natronlauge zum Plumbit umgesetzt, welches beim Erhitzen schwarzes Bleisulfid bildet. Der Nachweis ist nur aus historischen Gründen aufgenommen!

***Nachweis des Schwefels als Bariumsulfat (oxidativer Aufschluss mit Kaliumnitrat):***

Ein weiterer Nachweis ist der oxidative Aufschluss. Dieses Experiment ist nur als Lehrerdemonstrationsexperiment vorgesehen, er verlangt experimentelle Erfahrung-

**B 2. 2. Borverbindungen**

Die Neubewertung von Borverbindungen führte bei den Lehrkräften zu Unsicherheiten bezüglich des Einsatzes im Unterricht. In manchen Bundesländern ist das Experimentieren mit Borverbindungen verboten

Folgende Borverbindungen sind schulrelevant:

• Borsäure

• Natriumtetraborat (Borax)

• Natriumperborat

Für folgende Experimente werden wurden diese Stoffe u. a. eingesetzt:

• Bildung von Trimethylborat

• Unterscheidung Ethanol und Methanol

• Flummi

• Waschmittelprojekte

•

Für das „Flummi“-Experiment wurde vom Kölner Modell eine Alternative vorgeschlagen, statt Borax Guar -Kern-Mehl.

Früher wurde bei Waschmitteln Natriumperborat als Bleichmittel eingesetzt. Dieses wurde inzwischen durch Natriumpercarbonat ersetzt. Als problematisch ist auf jeden Fall die Verbrennung von Trimethylborat zu werten. Bei der Verbrennung entsteht fein verteiltes Bortrioxid, welches inhalativ (z. B. beim Reinigen des Abzuges aufgenommen werden kann.

Borsäure und Borax können auch Bestandteil von handelsüblichen Pufferlösungen sein. Gerade bei älteren Produkten finden sich auf den Verpackungen keine Hinweise, da diese Substanzen seinerzeit nicht als Gefahrstoff eingestuft waren

Die Borsäure-Probe wurde früher auch zur Unterscheidung von Methanol und Ethanol herangezogen. Die Iodoform- Probe wäre eine mögliche Alternative.

**Unterscheidung von Methanol und Ethanol mit der Iodoform-Probe**

**Geräte und Chemikalien:**

Reagenzgläser

Methanol, Ethanol, Iod – Lösung 0,05 mol/l, Natronlauge 1 mol/l

**Durchführung:**

In je ein Reagenzglas werden 2 ml Methanol bzw. Ethanol sowie 2 ml Wasser gegeben.

Es erfolgt ein Zusatz von 1 ml Natronlauge. Nun wird in beide Gläser tropfenweise unter Umschütteln Iod-Lösung gegeben.

**Beobachtung:**

In beiden Gläsern findet zunächst Entfärbung statt. Beim Ethanol bildet sich eine gelbliche Trübung. Der Ansatz riecht nach Iodoform (Apothekengeruch)

**Auswertung:**

***Prinzip der Iodoform-Reaktion:***

Oxoverbindungen mit der allgemeinen Struktur CH3-CO – C-R bzw. auch CH3- CHOH – R reagieren mit Iod und Natronlauge unter Bildung von Iodoform (Triiodmethan), welches als gelber Niederschlag mit dem charakteristischen Apothekengeruch ausfällt.

Aus Iod und Natronlauge entsteht Natriumhypoiodit. Dieses reagiert mit Ethanol, es entsteht Triiodacetaldehyd. In alkalischer Lösung zerfällt dieses in Iodoform und Natriumformiat.

I 2 + 2 NaOH → NaI + NaOI + H2O

CH3-CH2-OH + I2 + 2 OH - → CH3 – CHO + 2 H2O

CH3 – CHO + 3 I 2 + 3 OH - → CI3 – CHO + 3 I - + 3 H2O

CI3 – CHO + OH - → CHI3 + HCOO -

**B 2. 3. Phenolphthalein**

Phenolphthalein ist inzwischen als CMR – Substanz eingestuft worden. Außerdem steht es in der SVHC – Liste (besonders besorgniserregende Substanz). Phenolphthalein ist seit Jahrzehnten im Chemieunterricht als Indikator etabliert. Diese Substanz ist als Lösung bis zu einer Konzentration von 1 % auch ***noch*** im Schülerexperiment zulässig.

Aus praktischer Erfahrung heraus, kann ich sagen, dass als Indikator-Lösung eine Konzentration von 0,1 % (1 g/l) völlig ausreicht. Es wäre sogar noch möglich, die Konzentration auf 0,05 % zu senken.

Die Kennzeichnungsgrenze für CMR – Stoffe liegt bei 0,1 %.

Eine 1 %ige Lösung hat sogar den Nachteil, dass der Feststoff beim Versetzen mit Wasser aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit ausfällt.

Man kann also durch Verdünnen das Gefahrenpotenzial senken. Eine andere Alternative wäre Thymolphthalein, welches aber den Nachteil hat, das der Farbumschlag nicht nach rotviolett, sondern nach tintenblau umschlägt.

Wenn Phenolphthalein-Lösung weiter verwendet werden soll, empfiehlt es sich dringend, diese 1 %ige Stammlösung zu verdünnen. Zunächst sollte geprüft werden ob sich für die vorgesehenen Experimente eine 0,05 %ige Lösung eignet.

Zur Herstellung einer 0,1 %igen Phenolphthalein-Lösung werden 100, für eine 0,05 %ige Lösung 50 ml 1 %ige Stammlösung mit Ethanol (Brennspiritus) auf 1000 ml im Maßkolben aufgefüllt.

***Cresolphthalein, die Alternative zu Phenolphthalein und Thymolphthalein:***

Will man auf die typisch rotviolette Färbung (die nur ein klein wenig blaustichig im Vergleich zu Phenolphthalein ist) bietet sich Cresolphthalein an.

Diese Substanz ist derzeit nicht als Gefahrstoff eingestuft

Cresolphthalein ist wie Phenolphthalein und Thymolphthalein ein Triphenylmethanfarbstoff. Er kann durch Erhitzen von o – Cresol mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden.

Wir haben Vergleichsuntersuchungen zum Phenolphthalein durchgeführt, indem wir die gängigen Schulexperimente sowohl mit Phenolphthalein und Cresolphthalein durchgeführt haben. Unser Fazit ist, das Phenolphthalein durch Cresolphthalein substituiert werden kann.

**Darstellung von Cresolphthalein**

**Geräte und Chemikalien:**

Reagenzgläser,

o – Cresol (2 Methylphenol), Phthalsäureanhydrid, konzentrierte Schwefelsäure,

Natronlauge 1 mol/l

**Durchführung:**

In einem Reagenzglas wird ein Spatel o – Cresol mit der gleichen Menge Phthalsäureanhydrid versetzt, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet und erhitzt, bis sich eine dunkelrote Schmelze gebildet hat. Man lässt abkühlen, gibt 5 – 10 ml Ethanol dazu, und rührt mit einem Glasstab, bis dich die Schmelze gelöst hat.

Einige Tropfen der entstehenden Lösung gibt man zu Natronlauge.

**Beobachtung:**

Es bildet sich eine dunkelrote Schmelze. Teilweise sublimiert Phthalsäureanhydrid aus dem Reagenzglas

**Auswertung:**

Aus o – Cresol und Phthalsäureanhydrid entsteht durch Kondensation Cresolphthalein.

**B 2.4. Azofarbstoffe, Diazotierung**

Die Darstellung von Azofarbstoffen ist in manchen Bundesländern ein Thema in der gymnasialen Oberstufe. Früher wurden aromatische Amine als Kupplungskomponenten verwendet, welche heute aus toxikologischen Gründen. nicht mehr eingesetzt werden sollten. Auch ist das Arbeiten mit Eis erforderlich, ein eher logistischer Aufwand. Ganz zufällig fand ich in meinen Unterlagen die Nachweise der Aminosäuren Tyrosin und Histidin nach Pauly. Es handelt sich hierbei um Diazotierugs - Reaktionen, die auch in der Harndiagnostik früher (Diazo – Probe nach Ehrlich) üblich waren. Der wesentliche Vorteil dieser Methoden ist, dass kein Eis erforderlich ist, als Kupplungskomponenten aromatische Aminosäuren eingesetzt werden, die keine Gefahrstoffe sind. Dias Diazotierungs - Gemisch ist von der Konzentration so eingestellt, das es keine freie salpetrige Säure enthält.

**Die Probe nach Pauly auf Histidin und Tyrosin**

X

**Geräte und Chemikalien:**

Reagenzgläser, Tyrosin, Histidin, Diazo I (Sulfanilsäure-Lösung), Diazo II (Natriumnitrt-Lösung), Ammoniak-Lösung 10 %

**Durchführung:**

***Herstellung der Diazo-Lösung:***

10 ml Diazo I werden mit 0,3 ml (6 Tropfen Diazo II gemischt.

Diese Mischung muss frisch bereitet werden

Es werden jeweils eine Spatelspitze Histidin bzw. Tyrosin in Wasser gelöst bzw. suspendiert. Es werden 5 ml Diazo-Lösung zugegeben, gut gemischt und danach Ammoniak-Lösung

**Beobachtung:**

Nach Zusatz von Ammoniak-Lösung bildet sich eine rote Färbung bei Tyrosin und. bei Histidin eine gelbe Färbung.

**Auswertung:**

Sulfanilsäure reagiert mit salpetriger Säure, es entsteht Diazobenzolsulfonsäure, diese kuppelt mit aromatischen Verbindungen, es entstehen Azofarbstoffe. Die „Diazo-Probe nach Ehrlich“ im Harn diente früher zur Diagnostik von Scharlach und anderen Infektionskrankheiten.

**C 3. Alternativen zur Minimierung des Gefahrenpotenzials**

In dieser Übersicht werden Beispiele genannt, wie bei Experimenten das Gefährdungspotenzial verringert werden kann. Ziel muss es immer sein, die Experimente so zu optimieren, das sich möglichst wenige Unfallquellen vorhanden sind

**C 3.1. Nachweis von Stickstoff im Eiweiß**

In älteren Versuchsvorschriften war es üblich, dass mit konzentrierter (33 oder 45 %iger) Natronlauge erhitzt wurde. Das direkte Erhitzen eines solchen Reaktionsgemisches mit einer Brennerflamme birgt immer die Gefahr eines Siedeverzuges. Die Gefahr lässt sich etwas minimieren, indem man eine 1 mol/l Natronlauge einsetzt und das Reagenzglas maximal 2 cm hoch gefüllt ist.

Die Versuchsbeschreibung findet sich unter B 2.1. es ist sinnvoll, den Stickstoff – Nachweis mit dem Schwefel – Nachweis zu kombinieren.

**C 3.2. Einsatz von verdünnten Lösungen**

Das Gefährdungspotenzial eines Stoffes ist von der Konzentration abhängig, falls es sich um Verdünnungen handelt. Bei Gemischen dagegen muss vor allen Dingen auch betrachtet werden, ob und wie die Komponenten reagieren könnten. Ein typisches Beispiel wäre hier die ammoniakalische Silbernitrat – Lösung. Selbst wenn die Bestandteile von der Konzentration her noch keine Einstufung ergeben würden muss man die Gefahr der Zersetzung zum Knallsilber bei der Lagerung im Auge behalten.

Generell könnte man sagen: wird ein Gefahrstoff mit einem nicht reagierenden Stoff verdünnt, lässt sich das Gefahrenpotenzial senken. Allerdings muss immer berücksichtigt werden, dass einerseits die Bestandteile untereinander nicht reagieren und andrerseits keine Zersetzung während der Lagerung auftritt.

In der Regel ist es so, dass die meisten wässrigen Lösungen anorganischer Säuren, Basen und Salze beständig sind.

Aber es gibt auch Ausnahmen, bekannt sind lagerungsbedingte Zersetzungen von Reduktionsmitteln durch Oxidation

Dazu gehören beispielsweise:

• Eisen(II)sulfat

• Natriumdisulfit

• Natriumnitrit

• Natriumsulfit

• Schweflige Säure

Es empfiehlt daher, diese Lösungen unmittelbar vor Gebrauch anzusetzen.

Auch Oxidationsmittel sind nicht immer beständig, so zersetzen sich verdünnte Wasserstoffperoxid - Lösungen schneller als die 30 %ige Stammlösung.

Besonders empfindlich gegenüber Verunreinigungen sind:

• Kaliumpermanganat-Lösung

• Silbernitrat – Lösung

Diese Lösungen sind lichtempfindlich, auch Licht bewirkt Zersetzung, deshalb diese Lösungen in Flaschen aus braunem Glas aufbewahren. Zersetzungserscheinungen treten vor allem dann ein, wenn diese Lösungen in nicht einwandfreie gereinigte Flaschen eingefüllt werden, bzw. auch mit verunreinigten Tropfpipetten entnommen werden. Glas hat die Eigenschaft, an der Wandung bestimmte Stoffe zu adsorbieren. Die ist mit bloßem Auge nicht erkennbar. So kann es durchaus passieren, dass sich braune Niederschläge bei selbst umgefüllten Kaliumpermanganat – Lösungen bzw. schwarze Niederschläge bei Silbernitrat – Lösungen nach längerer Lagerung bilden. Dies passiert auch in Braunglasflaschen, welche in einer Spülmaschine gereinigt wurden.

Konkrete Beispiele, wo das Gefährdungspotenzial durch die Verringerung der Konzentration gesenkt werden kann:

• Bariumchlorid

• Methylorange

Beide Substanzen tragen einen Totenkopf (akute Toxizität nach GHS). Für den qualitativen Nachweis von Sulfat – Ionen reicht eine Bariumchlorid – Lösung mit einer Konzentration von 0,05 mol/l. Sie enthält in einem Liter 12,2 g Bariumchlorid – Dihydrat und ist derzeit nach GHS nicht mehr kennzeichnungspflichtig.

Das gleiche gilt für Methylorange. Als pH - Indikator verwendet man eine 0,1 % ige wässrige Lösung. Auch diese Lösung ist nicht mehr kennzeichnungspflichtig.

Die Herstellung von Lösungen ist mit zeitlichem Aufwand und Gefahrenquellen (substanzabhängig) verbunden und erfordert auch Erfahrungen. In professionellen Laboratorien ist es schon seit vielen Jahren üblich, dass haltbare Reagenzien fertig gekauft werden. Exakt hergestellte Lösungen sichern ein einwandfreies Versuchsergebnis.

**Konkretes Beispiel Schiff`s Reagenz:**

Der Ausgangstoff basisches Fuchsin ist als CMR – Substanz eingestuft. Der Umgang mit dieser stark färbenden Substanz ist nicht angenehm. Zunächst muss diese Substanz in Ethanol gelöst und filtriert werden. Je nach Qualität des Ausgangstoffes entsteht nach Zusatz schwefliger Säure keine farblosem, sondern im Extremfall eine tiefbraune Lösung, welche durch Schütteln mit gepulverter Aktivkohle entfärbt werden muss. Eine Prozedur, die gegebenenfalls wiederholt werden muss. Die Herstellung erfordert Erfahrung, die man nicht immer voraussetzen kann. Die Fuchsin – Konzentration kann schwanken, früher war dieses Reagenz nicht als Gefahrstoff eingestuft.

Es sollte nur im Lehrerdemonstrationsexperimente eingesetzt werden!

***Hinweise zum Umgang mit Schiff’s Reagenz:***

Schiffs Reagenz sollte aus der Originalflasche nur durch Ausgießen entnommen werden, eine verunreinigte Tropfpipette kann den ganzen Inhalt unbrauchbar machen

Färbt sich Schiffs Reagenz durch längere Lagerung violett (Ursache Oxidation der schwefligen Säure) violett, kann es regeneriert werden, indem ein Spatellöffel Natriumsulfit oder Natriumdisulfit und 5 ml 37 %ige Salzsäure zugegeben (auf 250 ml Lösung) in die Originalflasche gegeben und diese verschlossen wird werden. Nach einigen Stunden ist die Lösung wieder farblos.

**C 3. 3. Natrium-Nitroprussid zum Nachweis von Sulfid und Aceton**

Bei der Recherche für neue experimentelle Konzepte kramte ich auch in alten Unterlagen aus meiner Zeit als MTA. Dabei stieß ich auf die Natrium – Nitroprussid – Verreibung (Aceton – Reagenz) zum Nachweis von Aceton im Harn. Dieses Reagenz lässt sich auch zum Nachweis von Aceton in wässrigen Lösungen nachweisen so beispielsweise um Aceton, welches durch Oxidation von 2 – Propanol entsteht. Gleichzeitig fand ich, dass sich dieses Reagenz auch zum Nachweis von Sulfid – Ionen eignet. Natrium – Nitroprussid hat einen Totenkopf (akute Toxizität nach GHS). In der Literatur war angegeben, das die wässrige Lösung wegen der geringen Haltbarkeit immer frisch anzusetzen ist, die Verreibung mit wasserfreien Natriumcarbonat und Ammoniumsulfat dagegen unbegrenzt haltbar ist. Aufgrund der geringen Konzentration von Natrium-Nitroprussid (0,25 %) kommt die Giftigkeit der Substanz nicht mehr zum Tragen

**Nachweis von Aceton**

Der Nachweis erfolgt mit der Probe nach Legal.

Aceton reagiert mit Nitrit-Ionen, es entsteht zunächst Isonitrosoaceton

CH3-CO-CH3 + O=NOH → CH3-CO – CH =NOH

Diese reagiert in weiteren Natriumnitroprussid (Natriumpentacyanonitrosylferrat), es entsteht ein violetter Farbkomplex. Gleichzeitig wird das im Nitroprussid vorliegende dreiwertige Eisen zum zweiwertigen reduziert.

[Fe(CN)5NO]2- + CH3-CO-CH3 + 2 OH - → [Fe(CN)5ON= CHCOCH3]4 - + 2 H2O

Aus dem Band Diagnostische Laboratoriumsmethoden des 2. Arzneibuches der DDR stammt die Rezeptur. Dies war die amtliche Sammlung von Analysenmethoden für das medizinische

Labor. Dieses Reagenz war zum Nachweis von Aceton im Urin seinerzeit vorgeschrieben.

Das Reagenz ist gut verschlossen unbegrenzt haltbar.

**Nachweis von Sulfid – Ionen**

Natrium- Nitroprussid (Dinatriumpentacyanonitrosylferrat) reagiert mit Sulfid-Ionen und Thiol-Verbindungen, es entsteht ein sofort ein blauvioletter Farbkomplex.

[Fe(CN)5NO] 2- + S 2 - → [Fe(CN)5NOS] 4-

Dieser Komplex ist in stark alkalischer Lösung nicht beständig, bzw. werden durch die Hydroxid- Ionen verhindert, da hier ein beständigeres Natriumpentacyanonitritoferrat (II) gebildet wird.

[Fe(CN)5NO ] 2- + 2 OH - → [Fe(CN)5NO2] 4- + H2O

**Unterschiede im Ergebnis der Nachweisreaktionen:**

***Aceton:***

Farbumschlag nach rotviolett, bildet sich nach einigen Minuten beständig

***Sulfid – Ionen:***

Farbumschlag nach blauviolett, entsteht sofort, Entfärbung nach wenigen Minuten

**Geräte und Chemikalien:**

Reagenzläser, Aceton – Lösung ( 1ml Aceton, 9 ml Wasser), Natrriumsulfid oder Ammoniumsulfid – Lösung, Dinatriumpentacyanonitrossylferrat - RM

**Durchführung:**

In ein Reagenzglas wird 5 ml Aceton – Lösung. In ein weiteres Reagenzglas werden 5 ml Wasser 5 Tropfen Ammoniumsulfid – Lösung oder eine Spatelspitze Natriumsulfid gegeben. In beide Reagenzgläser gibt man einen Spatel Dinatriumpentacyanonitrossylferrat – RM und mischt gut

**Beobachtung:**

Im Reagenzglas mit Aceton – Lösung entsteht nach einigen Minuten eine rotviolette Färbung, die der Sulfid – Lösung entsteht eine blauviolette Färbung sofort, die nicht lange beständig ist.

**Auswertung:**

siehe oben

**Hinweise:**

• Der Nachweis von Aceton und Sulfid – Ionen sind auch auf einer Tüpfelplatte möglich

• Der Nachweis von wasserunlöslichen Sulfiden ist auch möglich, indem durch Zugabe von Säure Schwefelwasserstoff freigesetzt wird. Dies geschieht auf einer Uhrglas – oder Petrischale In der unteren Schale wird Schwefelwasserstoff durch Zugabe von Säure freigesetzt, und verschlossen wird die Schale mit einem Deckel, indem auf der Innenseite ein Filterpapierstreifen klebt, der mit einer wässrigen Lösung von Aceton- Reagenz getränkt ist.

**Herstellungsvorschriften für haltbare Reagenzien**

In der folgenden Übersicht finden sich die Herstellungsvorschriften für länger haltbare Reagenzien, Die Herstellung frisch zu bereitender Reagenzien findet sich in der Experimentieranleitung

**Ammoniak – Lösung 10 %:**

100 ml 25 %ige Ammoniak- Lösung werden mit Wasser zu 250 ml aufgefüllt.

**Bariumchlorid – Lösung 0,05 mol/l:**

12,2 g Bariumchlorid – Dihydrat werden in Wasser gelöst und zu 1000 ml aufgefüllt.

**Cresolphthalein –Lösung 0,1 %:**

0,1 g Cresolphthalein werden in Ethanol (Brennspiritus) gelösu und mit Ethanol zu 100 ml aufgefüllt.

**Diazo I (Sulfanilsäure-Lösung):**

0,5g Sulfanilsäure werden in 50 ml Wasser gelöst, mit 5 ml 25 %iger oder 3,5 ml 37 %iger Salzsäure versetzt und mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt.

**Diazo II (Natriumnitrit-Lösung):**

0,5 g Natriumnitrit werden in Wasser gelöst und zu 100 ml aufgefüllt.

**Dinatriumpentacyanonitrosylferrat RM nach AB 2 DDR DL:**

0,25 g Nitroprussidnatrium (Dinatriumpentacyanonitrosylferrat), 50 g wasserfreies Natriumcarbonat und 50 g Ammoniumsulfat werden sorgfältig in einer Reibschale miteinander verrieben und in einer dichtschließenden Braunglasflasche vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

**Iod – Lösung 0,05 mol/l:**

12,7 g Iod und 25 g Kaliumiodid werden trocken in einem Becherglas durch Umschütteln gemischt, durch tropfenweisen Zusatz von Wasser in Lösung gebracht (Abkühlung!!!) und nach völliger Lösung mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.Diese Lösung wird in einer Flasche aus braunem Glas aufbewahrt.

**Kupfersulfat-Lösung (Fehling I):**

7 g Kupfersulfat 5 hydrat werden in Wasser gelöst und zu 100 ml aufgefüllt.

**Natriumcarbonat-Lösung:**

100 g Na2CO3 x 10 H2O werden in Wasser gelöst und zu 100 ml aufgefüllt.

Natriumchlorid Lösung 1 mol/l:

58,4 g Natriumchlorid werden in Wasser gelöst und zu 100 ml aufgefüllt.

**1 mol/l Natronlauge (Reagenz):**

10 ml 33 %ige Natronlauge mit Wasser auf 100 ml auffüllen.

**Nylander-Reagenz:**

4 g Kaliumnatriumtartrat und 10 g Natriumhydroxid werden in 90 ml destillierten Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2 g Bismutsubnitrat (basisches Bismutnitrat BiONO3)wird dieses unter Schütteln gelöst und danach wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Falls die Lösung trübe ist, durch Glaswolle filtrieren. Die Aufbewahrung erfolgt in einer Flasche aus Kunststoff.

**Phenolphthalein- Lösung:**

50 mg Phenolphthalein werden in Ethanol (Brennspiritus) gelöst und mit Ethanol zu 100 ml aufgefüllt. Phenolphthalein sollte, wo es möglich ist, durch Cresolphthalein ersetzt werden.

**Salpetersäure 1 mol/l**

7,0 ml 65 %ige Salpetersäure werden mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt.

**1 mol/l Salzsäure (Reagenz):**

8,2 ml 37 %ige Salzsäure mit Wasser zu 100 ml auffüllen.

**Silbernitrat-Lösung 1 %,:**

1g Silbernitrat wird in destilliertem Wasser gelöst und zu 100 ml aufgefüllt.

Die Lösung ist lichtempfindlich und daher in einer Flasche aus Braunglas aufzubewahren.

**Literaturverzeichnis**

Ackermann, G.

Einführung in die anorganische Halbmikroanalyse

1962, Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

Ahrens, G.

Die Urinanalyse

1966, Leipzig, Johann Ambrosius Barth Verlag

Brückmann, J.

Persönliche Mitteilung

Chemie Oberstufe Gesamtband

2010, Berlin, Cornelsen Verlag

Elemente Chemie 1

2009, Stuttgart, Ernst Klett verlag

Hallmann, L.

Klinische Chemie und Mikroskopie

1950, Leipzig, Georg Thieme Verlag

Jander / Blasius

Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie

1969, Leipzig, S. Hirzel Verlag

Just, M., Just, E., Kownatzki, O.

Chemische Schulexperimente Band II Organische Chemie

1999, Berlin Volk und Wissen Verlag

Kaup – Hartog, G.

Persönliche Mitteilung

Klemeyer, H.

Persönliche Mitteilung

Kutter, D.

Schnellteste für den Arzt und das klinische Laboratorium

1967, München, Berlin, Wien, Urban & Schwarzenberg

Lühken, A. van der lahe, L – M

Borverbindungen im Schulexperiment

Chemkon 2012, 19, Nr.4 179 – 184

Proske, W.

Reagenzglasversuche zur Organischen Chemie und zur Biochemie

Jahresarbeit, Fernstudium Medizinisch-technische Laborassistenz

1980, Halle /Saale, Medizinische Fachschule der Martin Luther Universität

Rapoport, S.M. Raderecht, H-J.

Physiologisch chemisches Praktikum

1989, Berlin (Ost), VEB Verlag Volk und Gesundheit

Rauscher, K., Voigt, J., Wilke, I., Wilke, K –TH

Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis

1986, Leipzig, VEB Verlag für Grundstoffindustrie

Seym- Born, P.

Persönliche Mitteilung

Seym – Born, P.

Leserbrief

Chemkon 2013 20, Nr. 2 100

Siegmund, P., Schütte, E., Körber, F.

Praktikum der physiologischen Chemie

1968, Berlin (West), Walter de Gruyter Verlag

Teichmann, W.

Untersuchungen von Harn und Konkrementen

1980, Berlin (Ost), VEB Verlag Volk und Gesundheit

Thiele, H J.

Klinische Chemie, Praktikum Lehrbuch für die medizinische Fachschul- Ausbildung

1984, Berlin (Ost), VEB Verlag Volk und Gesundheit