**Schulchemiezentrum**

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

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

**Tel: 034924 / 20648,**

**Fax: 034924 / 20011**

**www. schulchemiezentrum. de,**

**wolfgang\_proske@ web.de**

**So geht es auch,**

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

**Supplement I Mai 2013 / November 2013**

**1. 0. Einleitung**

**2. 0. Experimentelle Alternativen**

**2. 1. Bleiverbindungen**

**2. 2. Borverbindungen**

**2. 3. Phenolphthalein**

**2. 4. Azofarbstoffe, Diazotierung**

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

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

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

**3. 3. Natrium-Nitroprussid zum Nachweis von Sulfid**

**und Aceton**

**3. 4. Mikro-Fehling auf der Tüpfelplatte**

**3. 5. Alternativen für Kaliumdichromat**

**Einleitung**

**• Toxikologie kennt keinen Stillstand.**

**• Aktuelle Ergebnisse zeigen, das von vielen Chemikalien ein**

**größeres Gefahrenpotenzial ausgeht, als bisher vermutet**

**• bei vorliegenden Ergebnissen muss über Verwendung**

**nachgedacht werden (SVHC-Liste)**

**• Extremfall = Verwendungsverbot**

**• politisches Ziel: Schutz der Menschen und der Umwelt**

**• Verzicht auf CMR-Stoffe im Chemieunterricht**

**• Vorbildwirkung**

**• Ziel der Veranstaltung:**

**Vorstellung von ausgewählten Alternativen derzeit aktuell**

**In „Verruf“ gekommener Stoffe**

**2. 0. Experimentelle Alternativen**

**2. 1. Bleiverbindungen**

• **Fraktionierte Fällung**

• **Nachweis von Schwefel im Eiweiß**

**2. 2. Borverbindungen**

• **Unterscheidung von Methanol - Ethanol via Jodoform-Probe**

**2. 3. Phenolphthalein**

• **Kresolphthalein als Alternative**

**2. 4. Azofarbstoffe, Diazotierung**

• **Histidin und Tyrosin als toxikologisch unproblematische**

**Kupplungskomponenten**

**3. 0. Alternativen**

**zur Minimierung des Gefahrenpotenzials**

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

• **Verwendung von 1 mol/l NaOH statt 33 oder 45 %iger Lösung**

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

• **Beispiel Barium-Chlorid oder Methylorange**

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

• **Dinatriumpentacyanonitrosylferrat-RM zum Nachweis von Aceton und Sulfid-Ionen**

**3.4. Mikro-Fehling auf der Tüpfelplatte**

• **Vermeidung von Siedeverzügen (Unfallquelle)**

**3.5 Alternativen zum Kaliumdichromat**

• **alkalische Permanganat-Lösung zum unterschiedlichen Verhalten**

**primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole**

**Fraktionierte Fällung:**

**• Fällung von Sulfid- und Chlorid-Ionen mit Silbernitrat**

**• Fällung von Sulfid – und Carbonat-Ionen mit Kupfersulfat**

**Geräte und Chemikalien:**

**Reagenzgläser, Trichter Filter**

**Natriumchlorid – Lösung 1 mol/l, Ammoniumsulfid – Lösung, Silbernitrat – Lösung 1 %, Kieselgur oder Barium-Sulfat, Natronlauge 1 mol/l, Natriumcarbonat-Lösung (10 g Natriumcarbonat-Deka-Hydrat in 100 ml Wasser, Fehling I**

**Durchführung:**

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

**25 ml NaCl- Lösung mit 2 Tropfen (NH4)2S – Lösung mischen**

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

**25 ml Na2CO3 – Lösung mit 5 Tropfen (NH4)2S**

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

**• 5 ml Chlorid – Sulfid – Lösung im Reagenzglas vorlegen**

**• eine reichliche Spatel-Spitze Kieselgur oder Barium-Sulfat dazu**

**• wenige Tropfen Silbernitrat – Lösung zugeben, gut mischen**

**• färbt sich der Reagenzglasinhalt schwarz, filtrieren**

**• zum Filtrat Silbernitrat – Lösung geben.**

***Fraktionierte Fällung von Sulfid und Carbonat:***

**• 5 ml Carbonat – Sulfid – Lösung im Reagenzglas vorlegen**

**• eine reichliche Spatel-Spitze Kieselgur oder Barium-Sulfat dazu**

**• 3-5 Tropfen Kupfersulfat – Lösung zugeben, gut mischen**

**• färbt sich der Reagenzglasinhalt schwarz, filtrieren**

**• zum Filtrat Kupfersulfat – Lösung geben.**

**Nachweis von Schwefel im Eiweiß**

**Geräte und Chemikalien:**

**Reagenzgläser, gekochtes Hühnereiweiß, Natronlauge 1 mol/l, Universal-Indikator-Papier, Salpetersäure 1 mol/l, Silbernitrat-Lösung 1 %, Kaliumnitrat, Salzsäure 10 %, Barium-Chlorid – Lösung 0,05 mol/l, Phenolphthalein-Lösung 0,05 % oder Kresolphthalein-Lösung 0,1 %**

**Durchführung:**

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

**• 1 cm hoch Natronlauge in ein Reagenzglas einfüllen**

**• ein erbsengroßes Stück gekochtes Hühnereiweiß dazu geben.**

**• einige Minuten erhitzen**

**• an die Mündung des Reagenzglases ein Stück feuchtes**

**Indikatorpapier halten**

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

**• zum Inhalt des Reagenzglases vom Stickstoff-Nachweis wird ein**

**Tropfen Phenolphthalein oder Kresolphthalein geben**

**Farbumschlag nach rotviolett**

**• unter Umschütteln tropfenweise Salpetersäure bis zur**

**Entfärbung, sowie 1 Tropfen im Überschuss zugegeben.**

**• einige Tropfen Silbernitrat-Lösung zugeben**

***Nachweis des Schwefels als Barium-Sulfat:***

**• In Reagenzglas 2 cm hoch Kaliumnitrat einfüllen**

**• schmelzen**

**• wenn gerade geschmolzen, erbsengroße Menge Eiweiß zugeben**

**• ist Reaktion abgeklungen ist, weiter erhitzen, bis**

**Reagenzglasinhalt hell ist**

**• abkühlen lassen**

**• Wasser zugeben und erwärmen zur leichteren Auflösung des**

**Salzes**

**• Lösung filtrieren**

**• Filtrat mit Salzsäure ansäuern**

**• mit Barium-Chlorid-Lösung versetzen**

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

***Prinzip der Jodoform-Reaktion:***

**Oxo-Verbindungen mit der allgemeinen Struktur CH3-CO – C-R bzw. auch CH3- CHOH – R reagieren mit Iod und Natronlauge unter Bildung von Jodoform (Triiod-Methan), welches als gelber Niederschlag mit dem charakteristischen Apothekengeruch ausfällt. Aus Iod und Natronlauge entsteht Natrium-Hypoiodit. Dieses reagiert mit Ethanol, es entsteht Triiodacetaldehyd. In alkalischer Lösung zerfällt dieses in Jodoform und Na-Formiat.**

**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 -**

**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 und**

**2 ml Wasser geben**

**• in jedes Glas 1 ml Natronlauge zugeben**

**• in beide Gläser tropfenweise unter Umschütteln Iod-Lösung**

**geben**

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

**Geräte und Chemikalien:**

**Reagenzgläser,**

**Tyrosin, Histidin,**

**Diazo I (Sulfanilsäure-Lösung),**

**Diazo II (Natriumnitrit-Lösung), Ammoniak-Lösung 10 %**

**Durchführung:**

***Herstellung der Diazo-Lösung:***

**10 ml Diazo I und 0,3 ml (6 Tropfen Diazo II**

**Diese Mischung muss frisch bereitet werden**

***Diazo-Reaktion:***

**• eine Spatel-Spitze Histidin bzw. Tyrosin in Wasser lösen**

**bzw. suspendieren**

**• 5 ml Diazo-Lösung zugeben und gut mischen**

**• 2 ml Ammoniak-Lösung zugeben**

**Beobachtung:**

**Nach Ammoniak- Zusatz bildet sich eine**

**rote Färbung bei Tyrosin**

**gelbe Färbung bei Histidin**

**Natrium-Nitroprussid zum Nachweis von Sulfid und Aceton**

***Nachweis von Aceton***

**Der Nachweis erfolgt mit der Probe nach Legal.**

**Aceton reagiert mit Nitrit-Ionen,**

**es entsteht zunächst Isonitroso-Aceton**

**CH3-CO-CH3 + O=NOH → CH3-CO – CH =NOH**

**Diese reagiert in weiteren Natrium-Nitroprussid (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**

***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**

**Natrium-Nitroprussid zum Nachweis von Sulfid - Ionen und Aceton**

**Geräte und Chemikalien:**

**Reagenzgläser, Aceton – Lösung ( 1ml Aceton, 9 ml Wasser), Natriumsulfid oder Ammoniumsulfid – Lösung, Dinatriumpentacyanonitrossylferrat – RM**

**Durchführung:**

**• im Reagenzglas 5 ml Aceton – Lösung vorlegen**

**• in einem zweiten Reagenzglas werden 5 ml Wasser 5 Tropfen**

**Ammoniumsulfid – Lösung bzw. Natriumsulfid geben**

**• in beide Reagenzgläser Dinatriumpentacyanonitrossylferrat –**

**RM geben**

**• gut mischen**

**Beobachtung:**

**• Aceton nach einigen Minuten eine rotviolette Färbung**

**• Sulfid sofort eine blauviolette Färbung sofort, verblasst schnell**

**Mikro-Fehling auf der Tüpfelplatte**

**Geräte und Chemikalien:**

**Tüpfelplatte, *kein Tüfelraster!!! oder Zellkulturplatte***

**Glucose-Lösung 5 %, gepulvertes Natriumhydroxid,**

**Kupfersulfat- Zitronensäure -Verreibung 1 + 3**

**Durchführung:**

***Tüpfelplatte, kein Tüpfelraster!!!, weiß oder Zellkulturplatte***

**• 3 – 5 Tropfen Glucose-Lösung**

**• 3 - 5 Tropfen Wasser (Blindprobe)**

**• 1 Spatel-Spitze Kupfersulfat-Zitronensäure-Verreibung**

**• mischen**

**• 1 Spatel-Spitze frisch gepulvertes Natriumhydroxid**

**• mischen**

**Hinweise zum Arbeitsschutz:**

**• Die alternative Fehling-Probe niemals auf dem Tüpfelraster!**

**• nur in Tüpfelplatte aus Kunststoff oder in einer Zellkulturplatte**

**(12 Vertiefungen)**

**• Schutzbrille tragen!**

**•Natriumhydroxid entweder frisch in der Reibschale verreiben,**

**oder in einer sehr dicht schließenden Flasche aufbewahren,**

**da äußerst hygroskopisch**

**• Tüpfelplatte sofort reinigen, nicht stehen lassen`!**

**• evtl. unter Zusatz von verd. Säure Kupfer(I)Oxid-Reste lösen**

**Alternativen zum Kaliumdichromat**

**Chemische Grundlagen:**

**Propan -1- ol (primärer Alkohol) wird zu Mangan(IV)Oxid (Braunstein) reduziert.**

**Aus Propan -1 – ol entsteht zunächst Propanal (Propionaldehyd) welches weiter zu Propansäure (Propionsäure) oxidiert wird.**

***Reduktion:***

MnO4- + 3 e - + 2 H2O → MnO2↓ + 4 OH - **I x 2**

***Oxidation:***

H3C-CH2- CH2-OH + 2 OH - → H3C-CH2-CHO + 2 e –  +2 H2O **I x 3**

***Redox-Reaktion:***

3 H3C-CH2 – CH2-OH + 2 MnO4- →

3 H3C-CH2-CHO + 2 MnO2↓ + 2 OH - + 2 H2O

**Propan-2- ol (sekundärer Alkohol) wird durch Permanganat zu Mangan (VI)-Ionen (grün) reduziert, teilweise auch bis zum Mangan(IV) Oxid (Braunstein). Aus einem sekundären Alkohol entsteht ein Keton, in diesem konkreten Fall Propanon (Aceton).**

***Reduktion:***

MnO4 - + e - → MnO4 2- **I x 2**

***Oxidation:***

H3C – CHOH – CH3 + 2 OH - → H3C-CO-CH3 + 2 H2O

***Redox-Reaktion:***

H3C-CHOH-CH3 + 2 OH - + 2 MnO4- →

H3C-CO-CH3 + 2 MnO42- + 2 H2O

**Tertiäre Alkohole lassen sich bei diesen Reaktionsbedingungen nicht oxidieren. Tritt trotzdem ein Farbumschlag ein, ist das tertiäre Butanol verunreinigt.**

**Mn +7 violett, Mn +6 grün, Mn +5 blau, Mn +4 braun**

**Alternativen zum Kaliumdichromat**

**Geräte und Chemikalien:**

Reagenzgläser, Tüpfelplatte oder Tüpfelraster,

Propan -1-ol (n-Propanol), Propan -2-ol (Isopropanol),

Kaliumpermanganat-Lösung 0,02 mol/l, Natronlauge 0,1 mol/l

**Durchführung:**

***Herstellung der Reagenz-Lösung:***

10 ml Natronlauge, 11,5 ml Wasser und 1 ml Kaliumpermanganat-Lösung werden gemischt. Diese Lösung ist nicht haltbar und muss frisch bereitet werden!

***Reagenzglas-Variante:***

Mischung auf 3 Reagenzgläser aufteilen und mit folgenden Reagenzien versetzen

**Reagenzglas Zugabe von**

A10 Tropfen Propan-1-ol

B 10 Tropfen Propan-2-ol

C 10 Tropfen tert. - Butanol

• Ansätze gut mischen

• Farbumschlag sofort und nach 30 mim beobachten

***Tüpfelvariante:***

3 mal 1 Tropfen Reagenz auf die Tüpfelplatte tropfen

**Feld Zugabe von**

A1 Tropfen Propan-1-ol

B 1 Tropfen Propan-2-ol

C 1 Tropfen tert. - Butanol

• Ansätze gut mischen

• Farbumschlag sofort und nach 30 mim beobachten

**Beobachtung:**

Substanz Farbumschlag sofort violett nach 30 min

Propan-1-ol grün braun

Propan-2-ol blau grün

Tert.-Butanol keine Veränderung keine Veränderung