

# Sicher experimentieren

## Ersatzexperimente für den Chemieunterricht

ZIELGRUPPE alle Lehrkräfte

SICHERHEITSAASPEKT: Alternativexperimente zum Ersatz gefährlich eingestufte Stoffe

MATERIAL: Anleitungen für Ersatzexperimente zu klassischen Experimenten mit Brom, Chromaten, Bleiverbindungen und Azofarbstoffen

Dass der chemische Vulkan mit Ammoniumdichromat in Schulen nicht mehr vorgeführt werden darf, haben sicherlich die meisten Lehrkräfte nicht nur verstanden, sondern auch unterstützt. Aber auch viele andere liebge-

wonnene Versuche werden bei immer höheren Sicherheitsanforderungen kritisch betrachtet, und die eine oder andere Lehrkraft hat sicherlich auch schon einmal ausgerufen: „Dann darf ich ja gar nichts mehr!“ Der vorliegende Artikel gibt Anregungen und weiterführende Hinweise zu einstmals üblichen Unterrichtsexperimenten mit Brom, Chromaten und Bleiverbindungen. Weiterhin wird ein Missverständnis zu den beliebten Azofarbstoffen aufgeklärt (Pauly-Probe erlaubt!), sowie ein Anstoß zur Verminderung des Gefahrenpotenzials durch optimierte Durchführung gegeben.

### Experimente mit elementarem Brom

Zweifellos hat die Bromat-Bromid-Methode [1] dazu beigetragen, die Verwendung von cancerogenem elementarem Brom in der Schule sinnvoll zu verringern. Grund für die Entwicklung der Methode waren Unfälle durch Umfallen oder Zerschlagen von Bromflaschen. Wir freuen uns natürlich darüber, dass die von Proske, Kuhnt und Röder entwickelte Methode in den Alltag Einzug gehalten hat. Ursprünglich wurde Kaliumbromat eingesetzt, welches wir aufgrund des später bekannt gewordenen cancerogenen Potenzials durch Natriumbromat ersetzt haben. Natriumbromat ist derzeit als brandfördernd eingestuft. Für die häufigsten Experimente (radikalische Substitution bei Alkanen, Addition an Mehrfachbindungen in Flüssigkeiten, Salzbildung) ist diese Lösung einsetzbar. Es gibt aber auch Beispiele, wo elementares Brom nicht ersetzbar ist.

### Diffusion von Bromdämpfen

Die Diffusion von Dämpfen lässt sich nur mit elementarem Brom eindrucksvoll zeigen. Hierzu wird ein Tropfen Brom, am besten mit einem Bromfüller (spezielle Brompipette) auf den Boden eines geräumigen Standzylinders gegeben und dieser sofort mit einem Glasdeckel verschlossen.

Zur Entsorgung gibt man in den mit Bromdampf gefüllten Zylinder Aktivkohle zur Adsorption oder einige Tropfen gesättigte Natriumsulfat-Lösung.

Andere Experimente, wie z. B. das Lösen von Kaliumpermanganat in Wasser, zeigen die Diffusion ebenfalls eindrucksvoll, jedoch handelt es sich dabei um die Diffusion der Teilchen eines Feststoffes in einer Flüssigkeit.

VERSUCH 1

### Beweis der Keto-Enol-Tautomerie

#### Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser mit Stopfen, Tropfpipetten, 10-mL-Messzylinder, Acetessigesther , Ethanol , , 0,1-molare Eisen(III)chlorid-Lösung  (2,7 g Eisen(III)chlorid Hexahydrat in 20 mL Wasser lösen , , 10 mL 1-molare Salzsäure  zugeben und mit Wasser auf 100 mL auffüllen), gesättigtes Bromwasser , ,  (enthält einige Tropfen ungelöstes Brom , ,  im Bodensatz)

#### Durchführung

- 10 mL Wasser mit 10 Tropfen Acetessigesther versetzen
- Reagenzglas mit Stopfen verschließen, kräftig durchschütteln
- tropfenweise Ethanol unter kräftigen Umschütteln zugeben, bis die Lösung klar und homogen ist
- 2–3 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung zugeben
- Farbumschlag nach violett
- tropfenweise unter kräftigem Umschütteln Bromwasser bis zur Entfärbung zugeben
- wenn sich die Lösung erneut violett färbt, wieder Bromwasser zugeben
- Farbumschlag nach violett

#### Beobachtung

Violette Färbung nach Zusatz von Eisen(III)-chlorid-Lösung, die nach Zusatz von Bromwasser kurzfristig verschwindet, die Entfärbung durch Bromwasser lässt sich mehrfach wiederholen.

### Beweis der Keto-Enol-Tautomerie

Der Beweis der Keto-Enol-Tautomerie mit Acetessigester: Dieser Versuch funktioniert mit angesäuerter Bromid-Bromat-Lösung nicht (s. **Versuch 1**)! Daher ist gesättigtes Bromwasser zu verwenden.

### Brom-Feuer

Die Reaktion von Brom mit Aluminium ist ein effektvolles Experiment, welches didaktisch jedoch sehr kontrovers diskutiert wird. Die früher vorgeschlagene Variante mit Aluminium-Pulver oder Bronze und Iod [2] funktioniert bei neueren Aluminium-Präparaten häufig nicht mehr, da das Aluminium mit Öl phlegmatisiert wurde. Auch Zink- und Magnesium-Pulver könnten ausgetestet werden, aber auch hier funktioniert nicht jedes Präparat.

### Nachweis der gebildeten Bromid-Ionen bei der Salzbildung

Bromat-Bromid-Lösung enthält bereits Bromid-Ionen in hoher Konzentration. Somit ist ein Nachweis von gebildeten Bromid-Ionen nicht möglich. Ein weiterer Effekt ist die störende Gasentwicklung (Wasserstoff) vor allem bei unedlen Metallen wie Magnesium oder Zink, bei zu stark angesäuerten Bromat-Bromid-Lösungen. Es muss weiterhin berücksichtigt werden, dass in wässriger Lösung Brom mit Wasser auch zu Hypobromit und Bromid reagiert. Aus diesem Grund empfiehlt sich hier die sichere Verwendung von elementarem Brom, das möglichst in einer unzerbrechlichen PTFE-Flasche aufbewahrt werden sollte, nur in Kleinstmengen transportiert werden darf (wenige Milliliter in einer Brom-Box mit umgebender Aktivkohle). Brom sollte außerdem nur mit einem Bromfüller (s. o.) abgefüllt werden, da es aufgrund seiner hohen Dichte und des niedrigen Dampfdrucks mit einer herkömmlichen Pipette nicht sicher pipettiert werden kann.

### Lagerung oder Herstellung von Brom im Reagenzglasversuch

Plant man Experimente, wo elementares Brom erforderlich ist, bieten sich zwei Varianten an:

## Oxidation von Alkoholen mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung

### Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser, Tüpfelplatte oder Tüpfelraster, Propan-1-ol (n-Propanol) , Propan-2-ol (Isopropanol) , tertiäres Butanol , 0,02-molare Kaliumpermanganat-Lösung  (3,2 g Kaliumpermanganat  werden in Wasser gelöst und zu 1000 mL aufgefüllt), 0,1-molare Natronlauge 

### 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 10 Tropfen
A	Propan-1-ol
B	Propan-2-ol
C	tert. Butanol

#### Tüpfelvariante:

3 mal 1 Tropfen Reagenz auf die Tüpfelplatte tropfen:

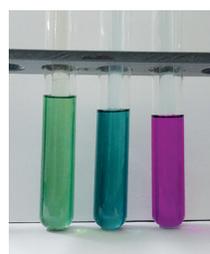
Feld	Zugabe von 1 Tropfen
A	Propan-1-ol
B	Propan-2-ol
C	tert. Butanol

- Ansätze gut mischen
- Farbumschlag sofort und nach 30 min beobachten

- Ansätze gut mischen
- Farbumschlag sofort und nach 30 min beobachten

### Beobachtung

Substanz	Farbumschlag sofort von violett nach	Farbveränderung nach 30 min
Propan-1-ol	grün	braun
Propan-2-ol	blau	grün
tert. Butanol	keine Veränderung	keine Veränderung



### Hinweise

- Reaktionsgemisch frisch bereiten, da nicht haltbar, Konzentrationen genau einhalten.
- absolut saubere Glasgeräte, da das stark verdünnte Reagenz durch Verunreinigungen leicht zerstört wird.

## Weinsäure-Weinstein-Gleichgewicht als Alternative zum Chromat-Dichromat-Gleichgewicht

### Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser, Tüpfelraster, zusätzlich Glasstäbe für Tüpfeltechnik, Waage, 3 Schnappdeckelgläser, Tropfpipetten, 5-mL-Messzylinder, jeweils 1-molare Lösungen von Weinsäure , Kalilauge , Kaliumtartrat, Kaliumhydrogentartrat

### Herstellung der Lösungen

**Kalilauge, 1 mol/L (Reagenz)** , :

5,6 g Kaliumhydroxid oder 14,5 mL 30-%-ige Kalilauge (7 mol/L,  $D = 1,3 \text{ g/mL}$ ) werden in Wasser gelöst und mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

**Kaliumtartrat-Lösung 1 mol/L:**

23,5 g Kaliumtartrat  $\frac{1}{2}$  Hydrat werden in Wasser gelöst und danach auf 100 mL aufgefüllt.

**Kaliumhydrogentartrat-Lösung 1 mol/L:**

18,8 g Kaliumhydrogentartrat werden mit 100 mL Wasser aufgeschlämmt, vor Gebrauch schütteln.

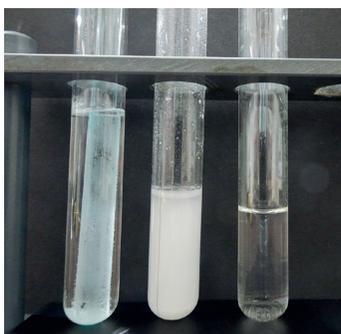
**Weinsäure-Lösung 1 mol/L** :

15 g Weinsäure werden in Wasser gelöst und mit Wasser zu 100 mL aufgefüllt (für Tüpfeltechnik Weinsäure, Kaliumtartrat und Kaliumhydrogentartrat als Feststoffe verwenden).

### Durchführung

#### Reagenzglas-Variante:

- einen Spatel Kaliumhydrogentartrat mit 5 mL Wasser schütteln
- tropfenweise unter Umschütteln Kalilauge zugeben
- danach Weinsäure-Lösung zugeben
- Kaliumtartrat-Lösung mit Weinsäure versetzen
- dann Kalilauge tropfenweise unter Umschütteln zugeben



4 | Vorher (von li nach re):  
RG 1: Kalilauge + Weinsäure  
RG 2: Kalilauge + Kaliumhydrogentartrat-Aufschlammung  
RG 3: Kaliumtartratlösung + Weinsäure

#### Tüpfeltechnik-Variante:

- in je ein Schnappdeckelglas 0,5 g Weinsäure, Kaliumtartrat und Kaliumhydrogentartrat einwiegen
- 5 mL Wasser zugeben, verschließen und kräftig schütteln
- auf Tüpfelraster tropfen (schwarze Unterlage):  
1 Tropfen Kaliumhydrogentartrat + 1 Tropfen Kalilauge mit dem Glasstab gut mischen, danach 1 Tropfen Weinsäure hinzugeben, nochmals gut mit dem Glasstab mischen.  
1 Tropfen Kaliumtartrat-Lösung + 1 Tropfen Weinsäure gut mit dem Glasstab mischen, danach 1 Tropfen Kalilauge hinzufügen.

### Beobachtung

#### Reagenzglas-Variante:

Kaliumhydrogentartrat ist schwer in Wasser löslich, nach Zusatz von Kalilauge tritt Auflösung ein. Ein erneuter Zusatz von Weinsäure bewirkt die Bildung eines Niederschlags. Nach Zugabe von Weinsäure zu Kaliumtartrat-Lösung fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich nach Zusatz von Kalilauge wieder löst.

#### Tüpfeltechnik-Variante:

Kaliumtartrat und Weinsäure lösen sich gut in Wasser, Kaliumhydrogentartrat ist schwer in Wasser löslich (vgl. Reagenzglas-Variante).

Es ist wichtig, dass die Reaktionspartner auf dem Tüpfelraster mit dem Glasstab durch Reiben vermischt werden, um dadurch die Kristallisation von Kaliumhydrogentartrat auszulösen.



5 | Nachher (von li nach re):  
RG 1: Kalilauge + Weinsäure  
RG 2: Kalilauge + Kaliumhydrogentartrat-Aufschlammung  
RG 3: Kaliumtartratlösung + Weinsäure

- Lagerung kleiner Mengen Brom
- Darstellung weniger Tropfen Brom im Reagenzglasversuch

#### Lagerung kleiner Mengen Brom:

Von einigen Lehrmittelhändlern wird Brom in 50 mL-Abpackungen angeboten. Brom wird in der Originalflasche mit Schraubverschluss in einer Brom-Box in einem abgesaugten Schrank

aufbewahrt. Brom darf keinesfalls in einer Flasche mit Glasstopfen oder gar in einer Säurekappenflasche aufbewahrt werden. Für den Unterricht füllt man sich 1–2 mL Brom in eine beschichtete 10 oder 25 mL Schott-Duran Laborflasche mit roter Schraubkappe mit Teflon-Dichtung ab. Auch diese wird in einer Brom-Box aufbewahrt und transportiert.

## Alternativen zu Chromaten

In einem früher sehr populären Experiment wurden primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole mit schwefelsaurer Kaliumdichromat-Lösung versetzt. Tertiäre Alkohole reduzieren Dichromat nicht, während primäre und sekundäre Alkohole die Chromat-Ionen reduzieren.

Dabei werden Chromat-Ionen (gelb) zu Chrom(III)-Ionen (grün) reduziert.

Älteren Autofahrern ist diese Methode noch aus den berühmten Alcotest-Röhrchen der Firma Dräger bekannt, die seit 2016 endgültig nicht mehr produziert werden [3].

Kaliumdichromat ist heute als sehr giftig und kanzerogen eingestuft. Wenn das dargestellte Experiment in der aktuellsten Anleitung [4] mit einer 0,01 mol/L-Kaliumdichromat-Lösung (ca. 0,3 %) als Lehrerdemonstrationsexperiment durchgeführt wird, muss berücksichtigt werden, dass auch diese stark verdünnte Lösung als kanzerogen eingestuft ist. Der Grenzwert für die Einstufung bei H 350 beträgt 0,1 %. Kaliumdichromat ist nach der GHS/ REACH-Verordnung aufgrund des von ihm ausgehenden Gefährdungspotenziales in die SVHC-Liste aufgenommen worden. Diese Liste der besonders besorgniserregenden Substanzen umfasst besonders kanzerogene und umweltbelastende Stoffe. Es ist damit zu rechnen, dass in Zukunft der Einsatz verboten bzw. die Anwendung sehr stark reglementiert wird.

### Oxidation von Alkoholen mit Kaliumpermanganat-Lösung

Full und Ruf haben 2007 [5] eine Alternative mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung beschrieben. Sie wurde von A. Schunk für das chemische Praktikum der Medizinstudenten an der Charité modifiziert [6]. Auch wurde für dieses Experiment eine Applikation für die Tüpfelanalytik entwickelt.

Die Durchführung des Experiments besteht darin, dass die Alkohole mit einer alkalischen Kaliumpermanganat-Lösung versetzt und die Veränderungen sofort und nach 30 Minuten beobachtet werden (s. **Versuch 2**). Wichtig ist, dass bei der Herstellung der Reagenz-Lösung absolut saubere Glasgeräte verwendet und die Konzentrationen exakt eingehalten werden.

Permanganat-Ionen werden in alkalischer Lösung stufenweise zum Mangan(VI)-Ion (grün), Mangan(V)-Ion (blau) bis zum Mangan(IV)-Ion (braun) reduziert.

Tertiäre Alkohole lassen sich bei diesen Reaktionsbedingungen nicht

VERSUCH 4

## Fraktionierte Fällung

### Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser, Trichter, Filter, 1-molare Natriumchlorid-Lösung (5,84 g Natriumchlorid werden in Wasser gelöst und zu 100 mL aufgefüllt), handelsübliche Ammoniumsulfid-Lösung , , 1-%ige Silbernitrat-Lösung (1g Silbernitrat wird in destilliertem Wasser gelöst und zu 100 mL aufgefüllt. Die Lösung ist lichtempfindlich und daher in einer Flasche aus Braunglas aufzubewahren), Kieselgur  oder Barium-Sulfat, 1-molare Natronlauge  (10 mL 33-%ige Natronlauge mit Wasser auf 100 mL auffüllen), Natriumcarbonat-Lösung  (10g Natriumcarbonat-10-Hydrat in 100 mL warmem Wasser lösen)

### Durchführung

#### Herstellung der Chlorid-Sulfid-Lösung:

25 mL der Natriumchlorid-Lösung mit 2 Tropfen Ammoniumsulfid-Lösung oder Natriumsulfid-Lösung mischen.

**Hinweis:** Diese Lösung ist nicht haltbar!

#### Herstellung der Carbonat-Sulfid bzw. Hydroxid-Sulfid-Lösung:

25 mL Natriumcarbonat-Lösung bzw. Natronlauge mit 5 Tropfen Ammoniumsulfid- oder Natriumsulfid-Lösung mischen. **Hinweis:** Diese Lösung ist nicht haltbar!

#### Fraktionierte Fällung von Sulfid und Chlorid:

In einem Reagenzglas werden 5 mL Chlorid-Sulfid-Lösung vorgelegt, mit einer reichlichen Spatel-Spitze Kieselgur oder Barium-Sulfat (Filterhilfsmittel) 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 Spatel-Spitze Kieselgur oder Barium-Sulfat (Filterhilfsmittel) versetzt und mit 35 Tropfen Kupfersulfat-Lösung versetzt und gut gemischt. Färbt sich der Reagenzglasinhalt schwarz, wird filtriert. Zum Filtrat wird Kupfersulfat-Lösung gegeben.

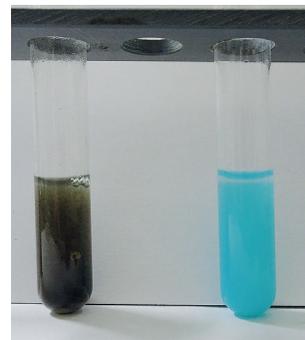
### Beobachtung

Die Reagenzglasinhalte färben sich nach wenigen Augenblicken schwarzbraun. Das Filtrat ist klar und farblos. Nach der Chlorid-Sulfid-Fällung bildet sich im Filtrat bei Zugabe von Silbernitrat-Lösung ein weißer Niederschlag von Silberchlorid. Nach der fraktionierten Fällung von Sulfid und Carbonat bzw. Sulfid und Hydroxid bildet sich im Filtrat 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, Filterhilfsmittel zu verwenden.

6 | Links: schwarzes Kupfer(II)-sulfid, rechts: blaues Kupfer(II)-carbonat



## Nachweis von Schwefel und Stickstoff im Eiweiß

### Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser, gekochtes Hühnereiweiß, 1-molare Natronlauge  (10 mL 33-%ige Natronlauge  mit Wasser auf 100 mL auffüllen), Universal-Indikator-Papier, 1-molare Salpetersäure  (7,0 mL 65-%ige Salpetersäure  werden mit Wasser zu 100 mL aufgefüllt), 1-%ige Silbernitrat-Lösung , ,  (1 g Silbernitrat , ,  wird in destilliertem Wasser gelöst und zu 100 mL aufgefüllt.

Die Lösung ist lichtempfindlich und daher in einer Flasche aus Braunglas aufzubewahren), 0,05-%ige Phenolphthalein-Lösung  (50 mg Phenolphthalein  bzw. 5 mL 1-%ige Lösung ,  werden in Ethanol  (Brennspiritus) gelöst und mit Ethanol auf 100 mL aufgefüllt) Phenolphthalein sollte, wo es möglich ist, durch Kresolphthalein bzw. 0,1-%ige Kresolphthalein-Lösung ersetzt werden (0,1 g Kresolphthalein werden in Ethanol (Brennspiritus) gelöst und mit Ethanol auf 100 mL aufgefüllt).

### Durchführung

#### Nachweis von Stickstoff als Ammoniak

In ein Reagenzglas wird 1 cm hoch Natronlauge eingefüllt und ein erbsengroßes Stück gekochtes Hühnereiweiß dazugegeben. Empfehlenswert ist hier, die Natronlauge mit einer langen Tropfpipette auf den Boden des Reagenzglases zu dosieren, ohne dass die Wandung des Reagenzglases mit Natronlauge benetzt wird. 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 Kresolphthalein 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 Kupfersulfid

Zum Inhalt des Reagenzglases vom Stickstoff-Nachweis als Ammoniak werden einige Tropfen Fehling I  gegeben.

### 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 Kupfersulfid

Nach Zugabe von Fehling I entsteht ein schwarzer Niederschlag.

### Auswertung

#### Nachweis von Stickstoff als Ammoniak:

In vielen Anleitungen wird das Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge beschrieben. Die Verwendung von Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) ist ein Beitrag, das Gefährdungspotenzial zu senken. Trotzdem besteht die Gefahr eines Siedeverzugs und aus diesem Grunde sollte dieses Experiment im Abzug erfolgen.

#### Nachweis des Schwefels als Silbersulfid:

Silbernitrat dient als Ersatzstoff für die Bleisalze. Wichtig hierbei ist, dass die Lauge neutralisiert wird und Säure im Überschuss vorliegt. Silbersulfid fällt auch in saurer Lösung aus. In alkalischer Lösung fällt Silberhydroxid aus, welches gleichfalls schwarz gefärbt ist.

#### Nachweis des Schwefels als Kupfersulfid:

Kupfer-Ionen, eine weitere Alternative, bilden mit Sulfid-Ionen schwarzes Kupfersulfid, welches aufgrund seiner geringen Löslichkeit auch in stark alkalischer Lösung ausfällt.

oxidieren. Tritt trotzdem ein Farbumschlag ein, so ist das tertiäre Butanol verunreinigt.

### pH-anhängige Gleichgewichtsreaktion

Als Alternative zum Chromat-Dichromat-Gleichgewicht kann das Weinsäure-Weinstein-Gleichgewicht betrachtet werden (s. **Versuch 3**): Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure) bildet zwei Kaliumsalze, die sich in ihrer Wasserlöslichkeit unterscheiden. Kaliumhydrogentartrat (Weinstein) fällt bei einem pH-Wert  $< 3,5$  aus. Diese Reaktion verwendet man auch zum Nachweis von Kalium-Ionen, sie ist nicht sehr empfindlich. Das Auskristallisieren kann man durch Kühlung mit Eis und auch durch Reiben mit einem Glasstab an der Innenwand des Reagenzglases beschleunigen.

### Alternativen für Bleiverbindungen

Für eine Reihe von Schulexperimenten waren in der Vergangenheit Blei und seine Verbindungen erforderlich. Zum Nachweis von Sulfiden, aber auch für Experimente zur fraktionierten Fällung sind auch in den heute aktuellen Schulbüchern noch Experimente mit Bleisalzen beschrieben. Beim Arbeiten mit einer verdünnten Bleinitrat-Lösung bei Raumtemperatur besteht kaum die Gefahr der Aufnahme von Bleinitrat durch Inhalation oder durch die Haut. Das gleiche gilt für Bleiacetat-Papier. Trotzdem sollte auf beide Stoffe unbedingt verzichtet werden, wenn es Alternativen gibt.

### Fraktionierte Fällung

Das klassische Experiment zur fraktionierten Fällung war ursprünglich 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 als Nitrate gefällt. Ursache ist die unterschiedliche Löslichkeit der Salze, erkennbar ist das Ergebnis an der unterschiedlichen Färbung der Niederschläge.

Im Chemie Gesamtband Oberstufe S. 192 [7] wurde ein Experiment beschrieben, wo ein Gemisch von Sulfid- und Chlorid-Ionen mit Bleinitrat-Lösung gefällt wird. Zunächst fällt schwarzes Bleisulfid, danach weißes Bleichlorid aus. 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).

### Nachweis von Schwefel und Stickstoff im Eiweiß

Für den klassischen Schwefel-Nachweis wurde in der Vergangenheit aus Bleiacetat mit Natronlauge Natriumplumbit hergestellt. Wenn Eiweiß mit Natronlauge erhitzt wird, entsteht Sulfid, welches mit Natriumplumbit direkt reagiert. Als Alternativen dienen Silbernitrat und Kupfersulfat (Fehling I).

Will man das entstandene Sulfid mit Silbernitrat nachweisen (vgl. **Versuch 5**), ist es erforderlich, die Lösung mit Salpetersäure zu neutralisieren, bzw. leicht anzusäuern, da Silber im sauren Medium als Sulfid ausfällt. In alkalischer Lösung fällt das Silber als schwarzes Silberoxid aus.

Wird Kupfersulfat als Reagenz eingesetzt, muss die Lösung nicht angesäuert werden. Das schwarze Kupfersulfid fällt aufgrund der geringeren Löslichkeit zuerst aus, auch im stark alkalischen Milieu. Es empfiehlt sich den Schwefelnachweis mit dem Stickstoffnachweis zu verbinden (vgl. **Versuch 5**), da beim Erhitzen von Eiweiß mit Natronlauge Ammoniak abgespalten wird und der Nachweis mit angefeuchtetem Universal-Indikatorpapier problemlos möglich ist.

### Schulexperimente mit Azofarbstoffen (Diazotierung)

Landläufig ist immer wieder zu hören, dass die sehr anschaulichen und beliebten Schulexperimente mit Azofarbstoffen verboten seien. Das stimmt nur in Bezug auf die früher verwendeten cancerogenen aromatischen

## Die Probe nach Pauly

### Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser, Tyrosin, Histidin, Diazo I ⚠ (0,5 g 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 ⚠ (0,5 g Natriumnitrit ⚠, ⚠, ⚠ werden in Wasser gelöst und zu 100 mL aufgefüllt), 10-%ige Ammoniak-Lösung ⚠, ⚠ (100 mL 25-%ige Ammoniak-Lösung werden mit Wasser auf 250 mL aufgefüllt.)

### Durchführung

#### Herstellung der Diazo-Lösung

10 mL Diazo I werden mit 0,3 mL (6 Tropfen Diazo II gemischt. Diese Mischung muss frisch zubereitet werden.

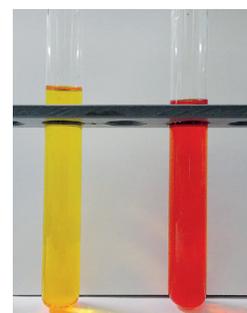
Es werden jeweils eine Spatel-Spitze Histidin bzw. Tyrosin in Wasser gelöst bzw. suspendiert. Es werden 5 mL Diazo-Lösung zugegeben, gut gemischt, danach wird Ammoniak-Lösung zugegeben.

### 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 koppelt mit aromatischen Verbindungen, es entstehen Azofarbstoffe. Die „Diazo-Probe nach Ehrlich“ im Harn diente früher zur Diagnostik von Scharlach und anderen Infektionskrankheiten.



7 | Diazotierung (links: nach Zusatz von Histidin, rechts: nach Zusatz von Tyrosin)

Amine, die als Kupplungskomponenten eingesetzt wurden. Diese dürfen heute aus toxikologischen Gründen nicht mehr eingesetzt werden. Fakt ist: Die Herstellung von Azofarbstoffen ist erlaubt, wenn als Kupplungskomponente die im Körper natürlich vorkommenden Aminosäuren Tyrosin und Histidin Verwendung finden (Pauly-Probe).

### Die Probe nach Pauly auf Histidin und Tyrosin

Bei den Nachweisen der Aminosäuren Tyrosin und Histidin nach Pauly [8] handelt es sich um Diazotierungsreaktionen, die früher in der Harndiagnostik (Diazo-Probe nach Ehrlich) üblich waren. Der wesentliche Vorteil dieser Methoden ist, dass auf Eis verzichtet werden kann und dass als Kupplungskomponenten aromatische Aminosäuren eingesetzt werden, die natürlich im Körper vorkommen. Die Vorratslösungen sind lange haltbar.

Das Diazotierungs-Gemisch ist von der Konzentration so eingestellt, dass es keine freie salpetrige Säure enthält.

### Literatur

- [1] Proske, W.; Kuhn, K.; Röder, J.: Umweltfreundliche Versuche mit Halogenen, in: Chem. Sch. 41(1994), S. 33–34
- [2] Sauer, J.: Keto-Enol-Tautomerie. In: Schröder, B.; Rudolph, J.: Experimente aus der Chemie, Taschentext 74, Verlag Chemie, Weinheim 1978
- [3] <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/verkehrs-kontrollen-produktion-der-alcotest-roehrchen-wird-eingestellt-a-1076576.html> (12.7.2015)
- [4] Chemie? – Aber sicher! Experimente kennen und können! Akademiebericht 475, Akademie f. Lehrerfortbildung und Personalführung, 4. Aufl., Dillingen/Donau 2014
- [5] Full, Ruf: Chemische Experimente im kleinen Maßstab, Akademiebericht 426, Akademie f. Lehrerfortbildung und Personalführung, 3. Auflage, Dillingen/Donau 2007
- [6] Schunk, A.: Persönliche Mitteilung: Vorschrift Kaliumpermanganat, 2012
- [7] Chemie Oberstufe, Gesamtband Allgemeine Chemie, Physikalische Chemie, Organische Chemie, Cornelsen, Berlin 2010
- [8] Hallmann, L.: Klinische Chemie und Mikroskopie, Georg Thieme, Leipzig 1950