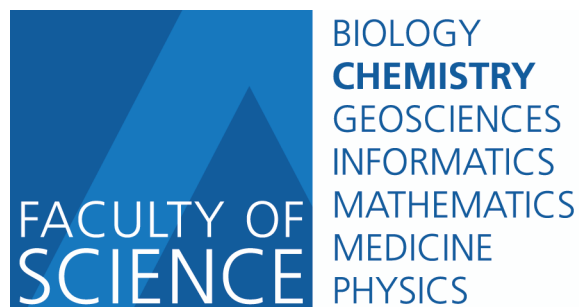




Chemiepraktikum für Medizin

Für Studenten/-innen der Medizin im 1. Jahr

2005/2006



Discipline à respecter dans le Laboratoire, ou comment minimiser les risques d'accident...

Une bonne discipline est nécessaire pour que votre sécurité soit assurée, et que vous ne mettiez pas vos camarades en danger.

Le port des lunettes de protection est OBLIGATOIRE dès que vous entrez dans un laboratoire.

Le port de la blouse, et de gants est également indispensable.
Ne pas manger, boire, ou fumer dans le laboratoire !

Vous êtes tenus de savoir où se situent tous les outils indispensables à votre sécurité :

- extincteurs
- Robinet rince-œil
- Fonctionnement des chapelles
- bidons de récupération des solvants et différents déchets
(solides contaminés, verrerie cassée etc...)
- Pharmacie de secours dans l'Institut de Chimie.

Le laboratoire est ouvert uniquement pour les étudiants qui ont une expérience à effectuer, et uniquement en 13h30 et 18h00.

Les visites d'amis ou parents ne sont pas autorisées dans le laboratoire.

On n'effectuera QUE les expériences décrites, et À L'ENDROIT prévu à cet effet.

La verrerie doit être immédiatement lavée, et rincée à l'eau déionisée.

Après chaque expérience, vous devez

- nettoyer et ranger la vaisselle.
 - nettoyer la place de travail
 - Débrancher tous les appareils électriques, et éventuellement les recouvrir de leur housse protectrice.
- Ainsi, les collègues qui suivront apprécieront l'ordre autant que vous.

Les produits chimiques, les gaz, et l'eau doivent être utilisés avec parcimonie. Il est strictement interdit d'emporter des produits chimiques en quittant le laboratoire.

Les contrevenants seront sanctionnés.

Avant de quitter le laboratoire, vous êtes tenus de signaler à l'assistant (sur une feuille) le matériel cassé, manquant, ou défectueux.

Laisser la feuille, et les bouteilles vides bien visibles sur la place de travail.

Employer les appareils avec délicatesse, et en suivant scrupuleusement la notice. En cas de doute, ne pas hésiter à questionner l'assistant.

N'utiliser la balance qu'avec le papier sulfurisé spécialement prévu pour effectuer les pesées.

EN CAS DE FEU

Restez calme, agissez



ALARMER

Presser sur les boutons poussoirs F placés à chaque extrémité des couloirs (alarme automatique aux pompiers)



SAUVER

Evacuer du local les personnes pouvant se trouver en danger



TENIR

Eviter les courants d'air en fermant toutes les portes et fenêtres y compris les portes coup-feu dans les corridors



ETEINDRE

MATIÈRES COMBUSTIBLES	ÉTEINDRE AVEC
- bois, papier	eau
- solvants, gaz	poudre, CO2
- métaux légers (Na, K)	sable sec
- installations électriques	CO2, poudre



INTERDICTION

D'utiliser les ascenseurs

DANGER DE MORT

**Evacuation du bâtiment:
sirène et ordre oral**

Lieu de rassemblement en cas d'évacuation:

Entre les bâtiments de physique et de physiologie



**N° de
téléphone
important**



Centrale de la Faculté (pour appels urgents)	8888
Hôpital cantonal de Fribourg, Service des urgences	0 - 026 426 73 04
Clinique Garcia, ch. des Verdiers 2, Fribourg	0 - 026 429 71 11
URGENCES SANITAIRES (Ambulance, etc.)	0 - 144
Ophthalmologue: Hôpital cantonal, (urgences)	0 - 026 426 73 22
Centre Toxicologique Zürich	0 - 145
Accidents bénins, annonces d'événements et divers:	8680, 8679, 8682

11.03

PREMIERS SECOURS EN CAS D'ACCIDENT.

En cas d'accident ou de feu, suivre les indications données sur la feuille rouge (dans l'introduction de ce script, et affichée au labo)

 **N° de
téléphone
important**



Centrale de la Faculté (pour appels urgents)	8888
Hôpital cantonal de Fribourg, Service des urgences	0 - 026 426 73 04
Clinique Garcia, ch. des Verdiers 2, Fribourg	0 - 026 429 71 11
URGENCES SANITAIRES (Ambulance, etc.)	0 - 144
Ophthalmologue: Hôpital cantonal, (urgences)	0 - 026 426 73 22
Centre Toxicologique Zürich	0 - 145
Accidents bénins, annonces d'événements et divers:	8680, 8679, 8682

Les accidents qui nécessitent une intervention médicale sont à annoncer **dans tous les cas** à la direction de l'institut.

Les accidents sans gravité apparente doivent être annoncés à l'Assistant.

Des secours rapides en cas d'accident impliquent que vous sachiez où se trouvent les extincteurs et l'infirmerie (Pharmacie au sous-sol).

Brûlures aux yeux par des acides et des bases...

Rincer immédiatement l'œil atteint avec beaucoup d'eau (utiliser la douche oculaire disponible dans le laboratoire). Dans les cas graves, rincer également à grande eau et assurer un transport rapide au service des urgences de l'Hôpital Cantonal.

Brûlures mécaniques des yeux :

Couvrir immédiatement les 2 yeux (pansement rapide, mouchoir propre). Ne pas frotter, ne pas tenter d'éloigner un corps étranger !!

Transport immédiat au service des urgences de l'Hôpital Cantonal.

Bouche :

En cas de brûlures à la bouche, bien rincer avec de l'eau.

Coupures :

Coupures superficielles : désinfection et apposer un pansement.

Coupures profondes : recouvrir de gaze stérile et bander. Ne pas employer de désinfectant ou de pommades.

Les coupures étant souvent la conséquence d'un bris de verre, faire examiner la plaie afin de vous assurer qu'il ne reste pas un morceau de verre dans la plaie.

Brûlures de la peau :

Par des acides ou des bases : rincer avec beaucoup d'eau.

Par du Brome : rincer la peau avec de l'alcool (ETHANOL) , de l'eau, et finalement avec une solution aqueuse diluée de soude.

Empoisonnements :

Si des produits chimiques sont parvenus jusqu'à l'estomac, faire immédiatement vomir : chatouiller le palais et le pharynx, eau tiède

Antidote : lait, blanc d'œuf.

Par des acides : bases diluées (oxyde de Magnésium, Alucol, lait)

Par des bases : vinaigre, solution diluée d'acide citrique ou tatrique.

En cas d'empoisonnement par des gaz, placer de suite le blessé à l'air frais, éventuellement sous respiration artificielle (appareillage situé au sous-sol dans l'infirmerie).

Les gaz suivants sont particulièrement dangereux :

Ammoniac (NH_3), acide cyanhydrique (HCN), Brome (Br_2), Chlore (Cl_2) , Acide Bromhydrique (HBr), Monoxyde de Carbone (CO), Oxydes d'Azote (NO , NO_2), Sulfure d'Hydrogène (H_2S).

Pour le Chlore, ne pas utiliser d'appareil de respiration artificielle.

Brûlures / feu :

Ne pas laisser courir une personne en feu. L'immobiliser en l'enveloppant d'une couverture, la placer sous une la douche.

Ne pas essayer d'enlever les fragments de vêtements collés, ne pas percer les cloques ;

En cas de brûlure localisée, et APRÈS extinction du feu, faire couler abondamment de l'eau froide sur la partie brûlée jusqu'à ce que la sensation de brûlure soit calmée.

Appliquer un pansement ou un bandage humidifié et transporter le brûlé dans les délais les plus brefs au Service des Urgences de l'Hôpital Cantonal.

Praktikum Teil 1

Säure-Base Gleichgewicht

Experiment 1: Die sauren/basischen Eigenschaften von Salzen in Lösung

Theorie

In wässrigen Lösungen dissoziieren Salze in positive und negative Ionen (Kationen resp. Anionen). In einigen Fällen besitzen die Ionen die Eigenschaft, dass sie mit Wasser eine Säure-Base Reaktion eingehen, die so genannte Hydrolyse. Da die Salze unterschiedlich mit Wasser reagieren, unterscheidet man drei Kategorien:

- **Neutrale Salze:** die wässrigen Lösungen dieser Salze erscheinen neutral ($\text{pH} = 7$). Diese Salze entstehen durch die Neutralisationsreaktion von einer starken Säure mit einer starken Base. Das Auflösen der Ionen führt dabei nicht zu einer Hydrolyse.
- **Saure Salze:** die wässrigen Lösungen dieser Salze erscheinen sauer ($\text{pH} < 7$). Diese Salze entstehen durch die Neutralisationsreaktion von einer starken Säure mit einer schwachen Base. Das Auflösen der Ionen führt dabei zu einer Hydrolysereaktion, wobei sich das Hydronium-Ion (H_3O^+) bildet.
- **Basische Salze:** die wässrigen Lösungen dieser Salze erscheinen basisch (alkalisch, $\text{pH} > 7$). Diese Salze entstehen durch die Neutralisationsreaktion von einer schwachen Säure mit einer starken Base. Das Auflösen der Ionen führt dabei zu einer Hydrolysereaktion, wobei sich das Hydroxid-Ion (OH^-) bildet.

Durchführung

Es werden vier Reagenzgläser je zur Hälfte mit deionisiertem Wasser gefüllt. Zum ersten Reagenzglas (RG) wird eine Spatelspitze NaCl hinzugegeben, zum zweiten RG eine Spatelspitze NH_4Cl und zum Dritten eine Spatelspitze KNO_3 . Das vierte RG dient als Referenzwert und es wird kein Salz hinzugegeben.

Mit Hilfe von pH-Papier wird der pH der 4 Lösungen bestimmt und die drei gelösten Salze den oben beschriebenen Kategorien zugeschrieben. Schlussendlich wird mit Hilfe des Assistenten die verschiedenen Salze benannt und die Säure-Base Gleichung aufgestellt.

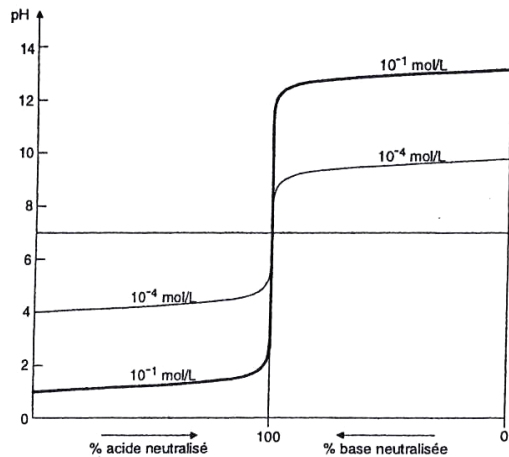
Experiment 2: Titration einer starken Säure mit einer starken Base

Theorie

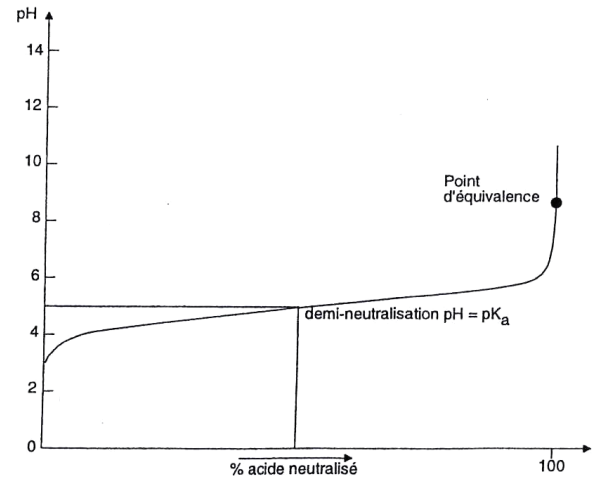
Die Säure-Base Titration ist eine sehr gute Methode um die Konzentration einer Säure oder einer Base in einer Lösung zu bestimmen. Das Prinzip basiert dabei darauf, den Äquivalenzpunkt (alle Säuremoleküle haben mit allen Basenmoleküle reagiert als auch umgekehrt) mit geeigneten Hilfsmitteln (pH-

Meter, Indikatoren, ...) zu bestimmen. Beim Äquivalenzpunkt tritt somit die Neutralisation ein, welche nicht unbedingt bei einem $\text{pH} = 7$ sein muss!

Eine Neutralisationskurve (oder auch Titrationskurve genannt) ist eine grafische Wiedergabe der mathematischen Funktion des pH -Wertes der titrierten Lösung und des zugegebenen Titranden. Die Kurve ist charakteristisch und abhängig von den Reaktionspartnern. Von einem mathematischen Standpunkt aus gesehen, ist der Äquivalenzpunkt der Umkehrpunkt der Titrationskurve.



Titration einer starken Säure mit einer starken Base.



Neutralisationskurve einer schwachen Säure.

Durchführung

In diesem Experiment wird eine 0.1M Salzsäurelösung (HCl) mit einer 0.1M Natronlauge (Natriumhydroxid, NaOH) titriert.

In ein Becherglas werden 10 ml der HCl-Lösung pipettiert und anschliessend 90 ml der Kaliumnitrat-Lösung (KNO_3) hinzugegeben. Die KNO_3 -Lösung ermöglicht eine konstante Ionenkonzentration, was wiederum einer rascheren pH -Stabilisierung dient. Dem Becherglas wird zudem ein Rührfischchen hinzugegeben und die pH -Elektrode so in die Flüssigkeit eingetaucht, dass die Spitze nicht das Rührfischchen berührt.

Die Konzentration der H_3O^+ -Ionen beträgt 0.01M und der pH -Meter sollte einen Wert von 2.00 anzeigen (ansonsten Kalibrierung!). Mit einer Bürette, gefüllt mit der 0.1M NaOH-Lösung, werden nun in 1 ml-Schritten total 8 ml hinzugegeben. Nachdem die ersten 8 ml zugegeben worden sind, werden weitere 4 ml in 0.5 ml-Schritten zugegeben. Abschliessend werden weitere 8 ml wiederum in 1 ml-Schritten zugegeben. Nach jeder Zugabe muss der pH -Wert – nachdem der Wert sich stabilisiert hat – abgelesen und auf einem Millimeterpapier eingetragen werden (Abszisse: Zugabe NaOH, Ordinate: stabilisierter pH -Wert). Aufgrund der so erhaltenen Kurve muss der Äquivalenzpunkt bestimmt werden.

Experiment 3: Bestimmung des pK_a -Wertes und der Molekularmasse einer unbekanntes schwachen Säure

Theorie

Gemäss der Brønsted-Definition ist eine Säure ein Protonenspende. Dabei wird zwischen einer einprotoniger Säure (z. Bsp.: HCl), einer zweiprotoniger Säure (H_2SO_4), einer dreiprotoniger Säure (H_3PO_4) oder einer mehrprotoniger Säure unterschieden. Diese Aufteilung erfolgt aufgrund der maximal möglichen Anzahl an Protonen (H^+), die abgegeben werden können. Klassifiziert werden die Säure aufgrund ihrer Säurestärke, welche in zwei Klassen aufgeteilt ist.

- Starke Säure (z. Bsp.: HNO₃ Salpetersäure, HCl Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, H₂SO₄ Schwefelsäure).

Eine starke Säure reagiert mit Wasser in Wasser insofern, dass eine vollständige Deprotonierung erfolgt (Abgabe des Protons an das Wassermolekül unter Ausbildung von H₃O⁺). Als Beispiel ist hier die Reaktionsgleichung von Salzsäure und Wasser gegeben:



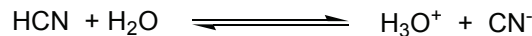
Weil es sich bei der Salzsäure um eine starke Säure handelt, erfolgt eine vollständige Deprotonierung des HCl-Moleküls und das Reaktionsgleichgewicht ist praktisch komplett auf die rechte Seite verschoben. Die Berechnung des pH-Wertes für eine starke Säure erfolgt aufgrund der bekannten Konzentration an H₃O⁺-Ionen, welche aus der ursprünglichen Konzentration an HCl berechnet werden kann (Anzahl Mol HCl = Anzahl Mol H₃O⁺). Somit wird der pH-Wert wie folgt berechnet:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (1)$$

Somit besitzt eine 0.01M HCl-Lösung einen pH von 2.

- **Schwache Säure** (z. Bsp.: H₂CO₃ Kohlensäure, CH₃COOH Essigsäure)

Eine schwache Säure wird in Wasser nur teilweise deprotoniert. Sehr schwache Säuren wie die Blausäure (HCN, auch Cyanwasserstoff) wird sogar nur ganz schwach deprotoniert. Für eine schwache Säure gilt ein Gleichgewicht zwischen der Säure und konjugierten Base:



Durch das Massenwirkungsgesetz kann das Gleichgewicht wie folgt mathematisch beschrieben werden:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

Für verdünnte Lösungen kann zudem die Konzentration an Wasser als konstant betrachtet werden und somit wird die Säurekonstante K_a wie folgt beschrieben:

$$K_a = K_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \quad (3a)$$

Durch Umformung (negativer Logarithmus) erhält man den folgenden Ausdruck für 3a:

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \quad \text{donc} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \quad (3b)$$

Man beachte, dass wenn [CN⁻] = [HCN], folgt daraus: pH = pK_a.

Durchführung

Vom Assistenten erhält man einen 100 ml-Messkolben mit einer unbestimmten Menge (einige mg) einer unbekannt, einprotoniger, schwachen Säure. Der Messkolben muss mit deionisiertem Wasser bis zur Markierung gefüllt werden um anschliessend 10 ml der verdünnten Lösung in ein Becherglas zu transferieren. Zum Becherglas werden 90 ml KNO₃-Lösung gegeben und man titriert diese Lösung mit der 0.1M NaOH-Lösung. Nach jeder Zugabe muss der pH-Wert – nachdem der Wert sich stabilisiert hat – abgelesen und auf einem Millimeterpapier eingetragen werden (Abszisse: Zugabe NaOH, Ordinate: stabilisierter pH-Wert). Mit Hilfe der gezeichneten Kurve muss der pK_a-Wert bestimmt werden als auch die Molekularmasse der unbekannt Säure.

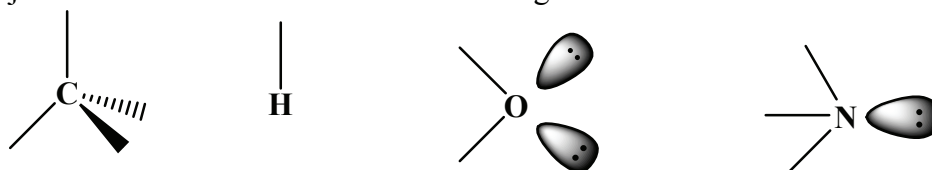
Praktikum Teil 2

Auftrennung durch Extraktion

Die Organische Chemie behandelt hauptsächlich Moleküle mit den folgenden vier Elementen: C, H, O, N. Aber auch Nichtmetalle wie, Cl, Br, I, S, P, B, As... und die Metalle wie, Na, Li, Mg, Zn, Cd, Hg, Pd... finden wir in der Organischen Chemie, wenn auch mit einer viel geringeren Verbreitung.

Organische Moleküle werden auf eine Art und Weise dargestellt, so dass aus der Anordnung der Atome auf die Verbindung zwischen den Atomen geschlossen werden kann. Die einzige Regel die eingehalten werden muss bezieht sich auf die jeweilige Elektronenvalenz des Elements.

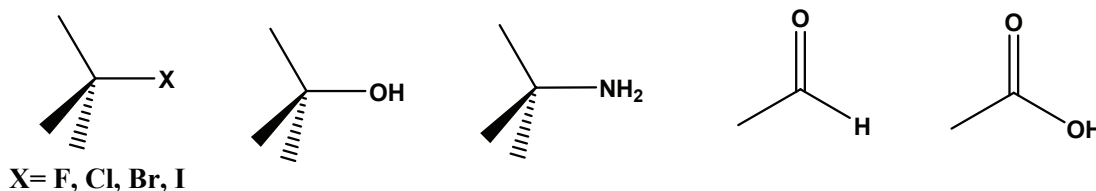
Sehr hilfreich ist dabei die Stellung des Elements im Periodensystem. Eine sehr grosse Triebkraft jedes Atoms ist die vollständige Elektronenvalenz mit Edelgaskonfiguration. Diese Regel, auch bekannt als Oktettregel, besagt, dass jedes Atom versucht, die Elektronenkonfiguration der Valenzschale, die der Edelgase nachzubilden. Die Stellung im Periodensystem hilft nun, die Anzahl freier Valenzelektronen zu bestimmen und mit Reaktionspartnern und dessen Valenzelektronen die eigene Valenzschale so aufzufüllen, dass jedes Atom in einer neutralen Verbindung acht Valenzelektronen besitzt.



Organische Moleküle bestehen meistens aus einem Kohlenstoffgerüst und angegliederten Wasserstoffatome oder Heteroatome.

Unter den Heteroatome besonders hervorzuheben sind der Stickstoff, der Sauerstoff und die Halogene, weil sie in der Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Verbindungen weit verbreitet sind. Ihre jeweilige Verkettung mit dem Grundgerüst führt zu den charakteristischen Eigenschaften jedes Moleküls.

Einfachheits halber werden organische Moleküle auch aufgrund ihrer Eigenschaften und ihres Aufbaus in Gruppen eingeordnet. Die Gruppen besitzen eine charakteristische Funktion und werden darum auch Funktionelle Gruppen genannt. Im Folgenden ist eine kleine Auswahl an funktionellen Gruppen aufgezichnet:



Halogen

Alkohol

Amin

Aldehyd

Karbonsäure

Alle Moleküle mit denselben funktionellen Gruppen haben analoge Eigenschaften und bilden eine homogene Familie.

Verteilungskoeffizient

Die unterschiedlichen Eigenschaften von Molekülen (wenn sie unterschiedlichen Familien zugehören) kann man sich bei der Löslichkeit zu Nutzen machen. So können sich zum Beispiel zwei Substanzen, welche zu einem Zwei-Phasen System (zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmittel wie z. Bsp. Wasser und Ether) gegeben werden, sich unterschiedlich in den beiden Phasen lösen. Die Verteilung der zwei Substanzen in den beiden Phasen (also die Konzentration in der jeweiligen Phase) wird mit einem Gleichgewicht und dem daraus resultierenden Verteilungskoeffizienten K beschrieben. K wird ebenfalls verwendet, um indirekt die Sorption (Anreicherung) einer organischen Substanz im Boden oder den Biokonzentrationsfaktor zu bestimmen.

Dieser Faktor bestimmt die Lipophilie (Hydrophobie) oder Lipophobie (Hydrophilie) eines Moleküls. Dies ist insofern wichtig, weil mit diesen Angaben eine Abschätzung des ökotoxikologischen Potentials einer Substanz möglich ist. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Liposolubilität eines Moleküls und der Fähigkeit der Akkumulation (Biokonzentration) in tierischem Fett nach Verzehr sowie eventuell der Bioamplifikation in Ökosystemen.

Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass biologisch schwer abbaubare und schwach wasserlösliche Stoffe geeignet sind, wichtige Phänomene der Bioamplifikation zu erzeugen. Kurz gefasst, reichern sich diese Stoffe leicht in den Fettzellen des Organismus an, aufgrund ihrer Fettlöslichkeit.

In der Praxis kann Oktanol sehr gut als Ersatz für die Fettmasse von Tieren verwendet werden.

Der K_{ow} (ow: octanol-water) widerspiegelt darum die Fähigkeit von gewissen Substanzen sich in der Fettmasse von Lebewesen zu akkumulieren. Er kann dazu dienen, das Verhalten des Schadstoffs in der Umwelt und speziell an der Schnittstelle zwischen "Biomasse" und anderen Medien (Luft, Wasser, Boden) zu bestimmen. Schlussendlich kann aufgrund einer Modellierung des Verhaltens des Stoffes in der Umwelt die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, bei der der Schadstoff den Menschen schädigen kann (ökotoxikologisches Risiko).

Um verschiedene organische Substanzen (nach einer Reaktion oder verschiedene aktive Substanzen eines Pflanzenextraktes) zu trennen und zu reinigen, werden häufig die verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanzen ausgenutzt. Diese Eigenschaften sind aufgrund der Konstitution (Anzahl Kohlenstoffatome,...) und hauptsächlich wegen ihren verschiedenen funktionellen Gruppen unterschiedlich.

Diese erste Auftrennung erfolgt häufig mit der **Extraktion**.

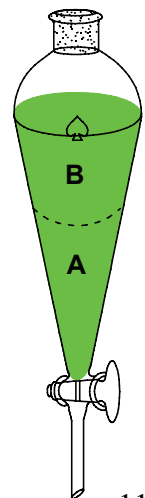
Extraktion durch Ausschütteln

Das Prinzip beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit in zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln. Dabei findet eine Verteilung der Substanz statt zwischen der Phase A und der Phase B.

Diese Verteilung (ein Gleichgewicht) zwischen den beiden Phasen kann mit der Nernst'schen Verteilungssatz berechnet werden:

$C_B(X)$ und $C_A(X)$ sind die Konzentrationen der Substanz X in den Phasen B und A. $K_{A,B}(T)$ ist der Verteilungskoeffizient der Substanz X in den Lösungsmitteln A und B und ist abhängig von der Temperatur. Ist zum Beispiel eine Substanz X in der Phase B sehr

$$K_{A,B}(T) = \frac{C_B(X)}{C_A(X)}$$



viel mehr löslicher ($K > 100$) als in Phase A, so genügt es, die Phase A zwei bis drei mal mit frischem Lösungsmittel B auszuschütteln, um X nur noch in der Phase B zu haben.

Eine Ausschüttlungsextraktion wird mit Hilfe eines **Scheidetrichters** (ampoules à décanter) durchgeführt. Es wird mit zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln gearbeitet: normalerweise Wasser und ein organisches Lösungsmittel. Die am häufigsten verwendeten organischen Lösungsmittel:

a) **Lösungsmitteln, welche leichter sind als Wasser (Dichte!):**

Diese schwimmen im Scheidetrichter nach dem Schütteln oberhalb der wässrigen Phase. Dies trifft zu auf die Lösungsmittel Diethylether (Ether, brennbar, kocht bei 34°C), Ethylacetat und Benzol (brennbar und giftig).

b) **Lösungsmitteln, welche schwerer sind als Wasser (Dichte!):**

Diese sammeln sich im Scheidetrichter nach dem Schütteln unterhalb der wässrigen Phase. Dies trifft zu auf die Lösungsmittel Dichlormethan (kocht bei 41°C), Chloroform (giftig) und Tetrachlorkohlenstoff (karzinogen).

Dasselbe Prinzip wird ebenfalls in den Extraktionsapparaten und der flüssig-flüssig Chromatographie verwendet.

Übung:

Die Verteilung der Succin-Säure zwischen Ether (B) und Wasser (A) wird mit den folgenden Konzentrationen angegeben:

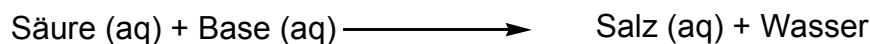
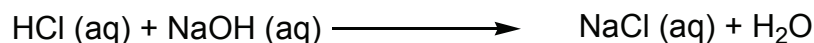
$$C_B = 0,024$$

$$C_A = 0,0046 \text{ bei } 25^{\circ}\text{C}$$

Ist es vorteilhafter, 10g der Succin-Säure mit 5 x 200 ml Ether gegen 0.5l Wasser zu extrahieren oder aber mit 0.5l Wasser gegen 1 x 1l Ether?

Säure-Base Extraktion:

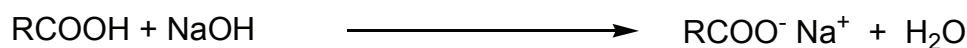
Die am häufigsten verwendete Extraktion im Scheidetrichter ist die Säure-Base. Das Prinzip beruht auf der Neutralisationsreaktion, welche immer quantitativ und schnell ist.



Nicht nur die Mineralsäuren (HCl, H_2SO_4 , HNO_3 ...) und die Basen (NaOH, K_2CO_3 ...) können Salze durch Neutralisation bilden sondern ebenfalls organische Substanzen besitzen saure oder basische Eigenschaften.

Die wichtigsten funktionellen Gruppen, welche eine schwache Säure sind:

- **Karbonsäuren:**

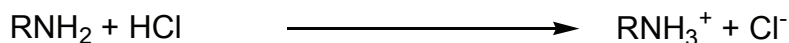


- **Alkohole:**



(Ar ist eine aromatische Gruppe)

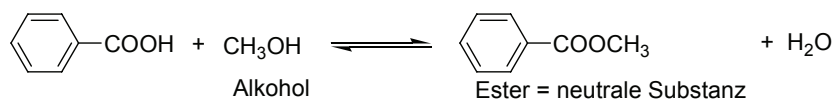
Die wichtigste funktionelle Gruppe in organischen Stoffen, welche als Base reagieren kann, sind die Amine ($R-NH_2$ (primäres Amin), R_2-NH (sekundär) und R_3-N - (tertiär):



Im Allgemeinen sind alle organischen Substanzen als Salze in der wässrigen Phase löslich. Dies aufgrund des ionischen Charakters. Die anderen Stoffe sind in der organischen Phase löslich.

Beispiel 1

Die Veresterung der Benzoesäure in den Methylbenzoat Ester:

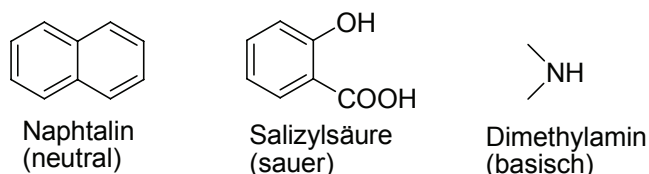


Die Veresterung ist nicht nur langsam sondern auch reversibel. Die Rückreaktion wird auch als Hydrolyse bezeichnet. Der "Endzustand" der Reaktion ist ein Gleichgewicht zwischen den vier Substanzen und die Verhältnisse variieren nicht mehr in der Zeit.

Die Benzoesäure und der Methylbenzoat Ester sind in der organischen Phase löslich. Wird nun das Reaktionsgemisch (in Diethylether) in ein Scheidetrichter gegeben und es wird Wasser hinzugegeben, so geschieht nichts. Denn beide Stoffe, die Benzoesäure und der Methylbenzoat Ester sind in der organischen Phase gelöst. Wird aber mit einer basischen Lösung ausgeschüttelt, so bildet die Benzoesäure mit der Base (z. Bsp.: NaOH) das Natriumbenzoat-Salz, welches in Wasser löslich ist. Somit bleibt in der organischen Phase nur noch der Ester (da dieser keine Reaktion mit der Base eingeht) und kann so vom Edukt (Benzoesäure) getrennt werden.

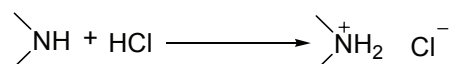
Beispiel 2

Auf ähnliche Art und Weise kann ein Gemisch aus drei Stoffen in einem Scheidetrichter getrennt werden:



Diese drei Substanzen sind organische Stoffe, welche sehr gut löslich in Dichlormethan und anderen Lösungsmitteln sind. Wird nun das Reaktionsgemisch mit einer basischen Lösung ausgeschüttelt, wird sich die deprotonierte Säure als Salz in der wässrigen Phase sammeln. Wird nun die wässrige Phase von der organischen Phase getrennt, so verbleiben in der organischen Phase nur noch die zwei Substanzen (Naphthalin und das Amin).

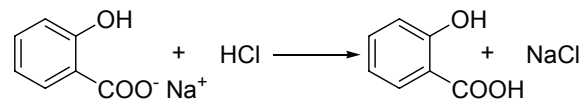
Wird nun der organischen Phase eine saure Lösung (z. Bsp.: HCl) hinzugegeben und das ganze im Scheidetrichter geschüttelt, so bildet das Amin mit der Säure ebenfalls ein wasserlösliches Salz:



Somit verbleibt in der organischen Phase nur noch das Naphthalin als neutrale Substanz, welche durch Trocknen (Entfernung von Wasser) des Lösungsmittels mit Natriumsulfat (Na_2SO_4 , bindet Wasser), Abfiltrierung und Verdampfung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer als Rückstand im Kolben bleibt.

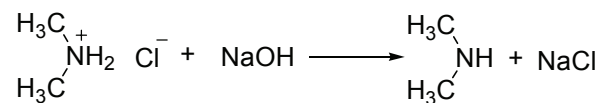
Im ersten Behälter haben wir nun noch die basische Lösung mit dem Säuresalz und im zweiten Behälter das Salz der Amin-Verbindung. Beide Salze gelöst in Wasser.

Wird nun die Lösung des ersten Behälters mit einer Säurelösung neutralisiert, so wird die Salizylsäure zurückgebildet und kann mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert werden.



Das Lösungsmittel wird anschliessend getrocknet, filtriert und eingedampft.

Dem zweiten Behälter wird nun eine basische Lösung bis zur Neutralisation hinzugegeben. Somit bildet sich aus dem Salz der Amin-Verbindung das Amin zurück und kann mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels extrahiert werden.



Das Lösungsmittel wird anschliessend getrocknet, filtriert und eingedampft.

Experiment: Auftrennung zweier Stoffe mittels Extraktion

Vom Assistenten wird in einem 200 ml Messkolben ein Gemisch zweier Substanzen (neutral und sauer) abgegeben. Nun muss dieser Messkolben mit Diethylether bis zur Markierung (200 ml) aufgefüllt werden, wobei nach der Hälfte der Messkolben verschlossen und geschüttelt wird, bevor man anschliessend ganz auffüllt.

- 1) Zuerst wird versucht, die saure Substanz zu isolieren. Dazu wird der gesamte Inhalt des Messkolbens mit dem Gemisch in einen Scheidetrichter gegossen und anschliessend werden 80 ml einer NaOH 10% Lösung hinzugegeben. Der Scheidetrichter wird nun mit einem Stopfen verschlossen, wobei der **Stopfen bei jeder Manipulation festgehalten** wird! Anschliessend wird der Scheidetrichter so gedreht, dass der Ausfluss nach schräg oben zeigt. Nun wird der Verschluss das erste Mal vorsichtig geöffnet, so dass der Überdruck entweichen kann. Nachdem der Verschluss wieder geschlossen ist, kann der Scheidetrichter kräftig geschüttelt werden. Der Scheidetrichter wird nun immer wieder kurz und kräftig geschüttelt und nach jeder Schüttelperiode der Überdruck abgelassen. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis kein Überdruck mehr entweicht.
- 2) Der Scheidetrichter wird in den Metallring gestellt und unter dem Ausfluss ein **Erlenmeyer** mit der Aufschrift **ACIDE** platziert. Sobald der Stopfen des Scheidetrichters entfernt ist, kann damit begonnen werden, die wässrige Phase in den Erlenmeyer abzulassen.

Zur organischen Phase im Scheidetrichter werden nun wiederum 80 ml der NaOH 10% Lösung gegeben und die Punkte 1 und 2 insgesamt dreimal wiederholt.

- 3) Die organische Phase wird nun nach diesem dreimaligen Ausschütteln in einen **Erlenmeyer** mit der Aufschrift **NEUTRE** gegeben. Man fügt dieser Lösung nun 3-4 Spatel Natriumsulfat als Trocknungsmittel hinzu und schwenkt den Erlenmeyer ein wenig. Anschliessend wird der Feststoff (Natriumsulfat mit gebundenem Wasser) in einen vorgängig leer gewogenen Kolben (Gewicht notieren)

abfiltriert (Trichter und Faltpfilter). Schlussendlich wird der Diethylether am Rotationsverdampfer abgedampft.

Der Rückstand ist die neutrale Substanz.

- 4) Zur Lösung im Erlenmeyer ACIDE wird nun ein wenig Eis hinzugegeben und anschliessend langsam 50 ml H₂SO₄ 50% hinzugegeben. Nach kurzem Schwenken, wird mit einem pH-Papier überprüft, ob die Lösung nun sauer ist. Ist dies nicht der Fall, werden so lange 5 ml H₂SO₄ 50% hinzugegeben, bis der pH sauer ist.
Der organische Stoff ist nicht mehr länger löslich im Wasser und fällt aus.
- 5) Man kippt den gesamten Inhalt des Erlenmeyers in den Scheidetrichter, spült den Erlenmeyer mit 100 ml Diethylether aus und gibt diese Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter. Wiederum wird der Scheidetrichter mit einem Stopfen verschlossen, und wie in 1 beschrieben, ausgeschüttelt.
- 6) Anschliessend wird der Scheidetrichter im Metallring festgehalten, die wässrige Phase in den Erlenmeyer ACIDE abgelassen und die organische Phase in einen sauberen Erlenmeyer geschüttet. Nun wird die wässrige Phase wiederum in den Scheidetrichter gegeben und Punkt 5 insgesamt dreimal wiederholt.
Die vereinigten organischen Phasen werden anschliessend wie in Punkt 3 aufgearbeitet und der Rückstand im Kolben ist die saure Substanz.
- 7) Die Substanzen werden nun gewogen (Kolben voll minus Kolben leer) und bei Feststoffen der Schmelzpunkt bestimmt.