

KOHLNHYDRATCHEMIE

Landesseminar Hessen-Thüringen 2023

Name:

Datum:

Sicheres Arbeiten im Labor

1. Im Labor müssen Schutzbrille und Kittel getragen werden!
2. Im Labor darf weder gegessen noch getrunken werden!
3. Jeder Hautkontakt mit Chemikalien ist zu vermeiden!
4. Das Labor darf nur mit festem Schuhwerk und langer Beinkleidung betreten werden.
5. Lange Haare sollten zusammengebunden werden.
6. Jacken und Taschen dürfen nicht ins Labor mitgenommen werden!
7. Im Labor müssen alle Gefäße, in denen Chemikalien sind, beschriftet werden.
8. Lies vor jedem Experiment genau die Versuchsanleitung.
9. Frage bei Problemen die Betreuer*innen.
10. Lasse den Versuchsaufbau stets von einem/r Betreuer*in kontrollieren!
11. Lies die Beschriftung von Chemikalien genau, bevor du sie verwendest.
12. Gehe sorgfältig und sachgerecht mit allen Laborgeräten um!
13. Abfälle dürfen nicht ohne Erlaubnis in den Ausguss entsorgt werden. Achte auf die Anweisungen zur Entsorgung von Chemikalienabfällen. Es stehen Kanister zur Entsorgung bereit. Frage auch hier im Zweifel immer einen Betreuer.
14. Halte die Laborräume und den Arbeitsplatz sauber!
15. Wenn du beim Experimentieren mit Chemikalien in Kontakt gekommen bist, wasche die betreffende Hautstelle sofort ab!
16. Prüfe den Geruch einer Chemikalie stets durch Zufächeln!
17. Wasche dir nach dem Verlassen des Labors unbedingt die Hände!

Inhalt

1	Funktionalisierung von Glucose	5
1.1	Synthese von Glucosepentaacetat	5
1.2	Biobasierte Kunststoffe auf Kohlenhydratbasis	6
1.2.1	Celluloseacetat	6
1.2.2	Herstellung.....	7
1.2.3	Acetylierte Stärke.....	7
2	Versuche	8
2.1	Versuch 1: Synthese von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- β -D-glucopyranose (β -D-Glucosepentaacetat).....	8
2.2	Versuch 2: Synthese von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose (α -D-Glucosepentaacetat).....	13
2.3	Theorie: Dünnschichtchromatografie (DC)	17
2.4	Erzeugen eines Silberspiegels in einer Glas-Flasche.....	23

Materialien



1 Funktionalisierung von Glucose

1.1 Synthese von Glucosepentaacetat

Glucosepentaacetat ist ein Derivat des Monosaccharids Glucose, das durch Acetylieren der Hydroxygruppen erhalten wurde. Diese Synthese erfolgt üblicherweise durch Reaktion von Glucose mit Acetanhydrid (Essigsäureanhydrid) unter Anwendung von Säurekatalysatoren. Die Reaktion ist ein gängiger erster Schritt in der Synthese von komplexen Kohlenhydraten.

Diese Verbindung hat in der Forschung eine wichtige Bedeutung, da sie als Modellsubstrat für die Studie von Enzymen verwendet wird, die an der Synthese und Degradierung von Kohlenhydraten beteiligt sind. Durch Verwendung von Glucosepentaacetat als Substrat kann man das Verständnis der Mechanismen und spezifischen Anforderungen dieser Enzyme verbessern. Darüber hinaus hat Glucosepentaacetat auch Anwendungen in der Pharmazie, da es als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Arzneimitteln verwendet werden kann.

Glucose liegt in fester Form meist als Monohydrat mit geschlossenem Pyranring vor. In wässriger Lösung ist sie dagegen in geringem Umfang offenkettig und liegt überwiegend als α - oder β -Pyranose vor, die durch Mutarotation teilweise ineinander übergehen. Aus wässrigen Lösungen können die drei bekannten Formen kristallisiert werden: α -Glucopyranose, β -Glucopyranose und β -Glucopyranose-Hydrat.

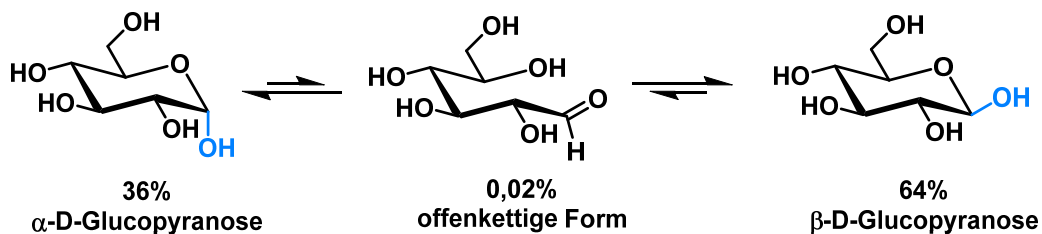


Abbildung 1: Mutarotation von Glucose; D-Glucose-Moleküle liegen als cyclische Halbacetale vor, die zueinander epimer (= diastereomer) sind. Das Epimerenverhältnis α : β beträgt 36:64.

Ausgehend von D-Glucose kann selektiv sowohl Pentaacetyl- α -D-glucose als auch Pentaacetyl- β -D-glucose synthetisiert werden. Auch die Umwandlung des β -Anomers in das α -Anomer ist möglich. Entscheidend dabei sind die jeweiligen Reaktionsbedingungen.

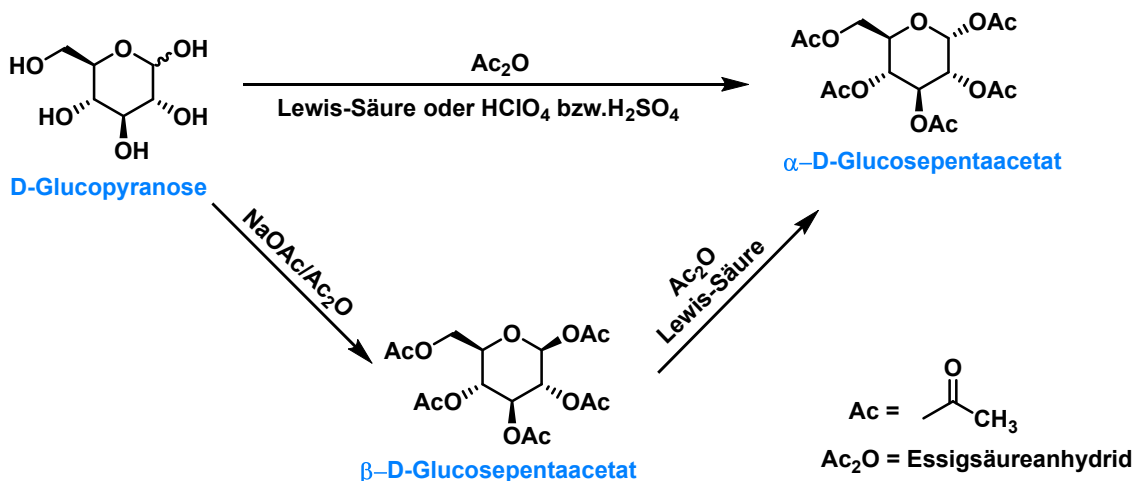


Abbildung 2: Stereoselektive Synthese von α - und β -D-Glucosepentaacetat

Pentaacetyl- β -D-glucose wird in der Regel aus wasserfreier Glucose durch Erhitzen in einem Überschuss Acetanhydrid (Lösungsmittel und Reagenz) in Gegenwart Natriumacetat hergestellt. Die Stereoselektivität dieser Synthese ergibt sich durch das Acetatsalz. Es bewirkt in situ die Epimerisierung der eigentlich unter gleichen Bedingungen gebildeten Pentaacetyl- α -D-glucose (vgl. Nachbargruppenbeteiligung). Die Produktmischung wird wässrig aufgearbeitet, um restliches Acetanhydrid zu hydrolysieren. Das Produkt fällt dabei aus und kann abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert werden.

Die Herstellung Pentaacetyl- α -D-glucose von erfolgt aus wasserfreier α -D-(+)-Glucose in Acetanhydrid in Anwesenheit von Zinkchlorid. Statt Zinkchlorid kann auch Pyridin als Katalysator verwendet werden, auch katalytische Mengen von Schwefelsäure oder Perchlorsäure führen zum Ziel. Besonders vorteilhaft ist aus Sicht der Reinigung des Produktes die Verwendung von Perchlorsäure.

1.2 Biobasierte Kunststoffe auf Kohlenhydratbasis

Die Acetylierung von Glucose spielt auch eine wichtige Rolle bei der Synthese von biobasierten Kunststoffen auf Kohlenhydratbasis. Biobasierte Kunststoffe sind Materialien auf Basis erneuerbarer Kohlenstoffressourcen. Quelle ist die Photosynthese, bei der aus CO_2 Glucose aufgebaut wird. Biobasierte Polymere können, aber müssen nicht, biologisch abbaubar und kompostierbar sein. In beiden Fällen entstehen bei der Entsorgung durch Kompostierung bzw. Verbrennung CO_2 und H_2O . Damit wird der Kohlenstoff im Gegensatz zu Kunststoffen aus fossilen Ressourcen im Kreislauf geführt.

Die beiden Naturmaterialien Cellulose und Stärke sind zwar biologisch abbaubar, lassen sich allerdings nicht thermoplastisch verarbeiten. Beide können aber durch Funktionalisierung, z.B. durch Veresterung der OH-Gruppen, in thermoplastische Materialien umgewandelt werden.

1.2.1 Celluloseacetat

Celluloseacetat wird durch Acetylieren der Hydroxygruppen in Cellulose, einem Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellen, hergestellt. Dabei entsteht ein weiches, flexibles und hygroskopisches Material, das für eine Vielzahl von Anwendungen verwendet wird, darunter Textilfasern (Kunstseide), Filme und Formteile. Es ist auch ein wichtiger Rohstoff für die Herstellung von Acetatfasern, Acetatfilmen und vielen anderen Produkten. Cellulose-Acetat (Kurzzeichen CA) wird zwar zu den thermoplastischen Kunststoffen gezählt, ist aber eher ein modifizierter Naturstoff und gehört zu den bio-basierten Kunststoffen.

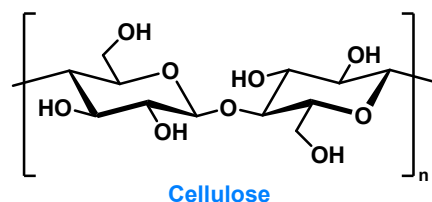


Abbildung 3: Cellulose, aufgebaut aus β -1,4-verknüpften D-Glucoseeinheiten

1.2.2 Herstellung

Cellulose, meist in Form von Zellstoff vorliegend, wird mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines Katalysators (Schwefelsäure oder Zinkchlorid) zunächst vollständig zum Triacetat umgesetzt. Dann sind alle drei OH-Gruppen jedes Glucosemoleküls in der Kette mit Essigsäure verestert. Dieses Triacetat wird auch Primäracetat genannt. Aus diesem Triacetat werden jedoch fast nur Fotofilme hergestellt.

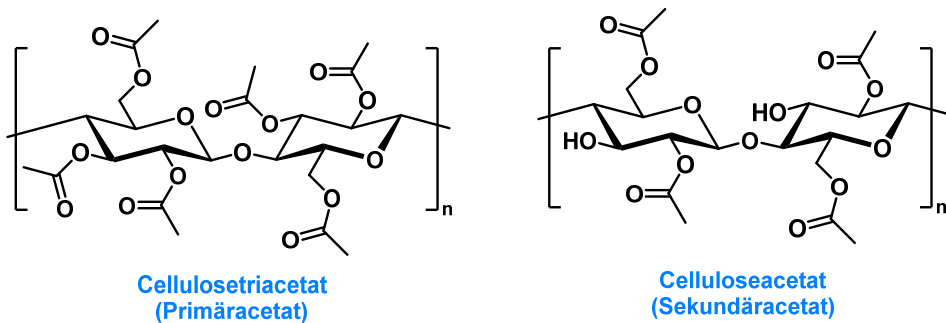


Abbildung 4: Strukturen von Primäracetat (links) und Sekundäracetat (rechts)

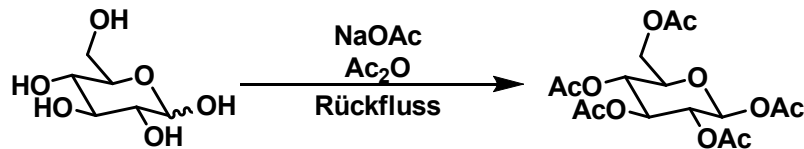
Da aber für die meisten Anwendungen das Cellulose triacetat wegen seiner begrenzten Löslichkeit und schlechten Weichmacherverträglichkeit ungünstig ist, wird durch Wasserzugabe eine partielle Verseifung des Cellulose triacetats vorgenommen. Dabei wird ein Teil der Acetatgruppen wieder entfernt, so dass an jedem Glucosemolekül nur noch ca. zwei Acetatgruppen sitzen. Mit dem Veresterungsgrad verändert sich die Viskosität der Celluloseacetat-Typen (je höher der Veresterungsgrad, desto höher die Viskosität), wodurch sich ein breites Spektrum an Eigenschaften und Produkten erreichen lässt. Dazu gehören z.B. Elektroisolierfolien, Fasern für textile Zwecke, Zigarettenfilter oder niedrigviskose Zusatzstoffe für Klebstoffe.

1.2.3 Acetylierte Stärke

Auch aus Stärke können durch partielles Acetylieren der OH-Gruppen thermoplastische, biologisch abbaubare Kunststoffe gewonnen werden. Ester der Stärke finden auch Verwendung in der Lebensmittelindustrie. Stärkeacetat wird durch Umsetzung von Stärke mit Essigsäureanhydrid hergestellt. Da bei dieser Reaktion nicht alle Hydroxygruppen reagieren, entstehen Gemische mit unterschiedlich hohem Substitutionsgrad. Auch der Substitutionsgrad der einzelnen Stärkebausteine innerhalb eines Polymers kann unterschiedlich hoch ausfallen. Dadurch entstehen Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften. Stärkeacetate dienen als Verdickungsmittel, Stabilisator oder Trägerstoffe. Sie werden zur Stabilisierung von Tiefkühlprodukten und Milcherzeugnissen verwendet und finden außerdem Anwendung bei der Produktion von Saucen, Suppen, Backwaren und Süßwaren. Dabei wird die acetylierte Stärke häufig nur als modifizierte Stärke deklariert

2 Versuche

2.1 Versuch 1: Synthese von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-β-D-glucopyranose (β-D-Glucosepentaacetat)



(Gefahr)-Stoff	Piktogramme	H-/EUH-Sätze	P-Sätze
Glucose	-	-	-
Natriumacetat (wasserfrei)	-	-	-
Essigsäureanhydrid	Gefahr 	H226, H302, H331, H314, H335	P210, P260, P260, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P312
Ethanol	Gefahr 	H225, H319	P210, P240, P305+P351+P338, P403+P233
Essigsäureisoamylester (Isoamylacetat)	Gefahr 	H226, EUH066	P210, P233, P240, P241, P242, P243
Essigsäureisobutylester (Isobutylacetat)	Gefahr 	H226, EUH066	P210
Pentaacetyl-β-D-glucose (β-D-glucosepentaacetat)	-	-	-

TRGS 500	Schutzbrille	Schutzhandschuhe	Abzug	geschlossenes System	Lüftungsmaßnahmen	Brandschutzmaßnahmen	weitere Maßnahmen
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	

Stoff	M (g/mol)	n [mol]	m (g)	Vol [ml]
Glucose(wasserfrei) ¹	180,16	0,020	3,60	-
Natriumacetat (wasserfrei)	82,03	0,024	2,00	-
Essigsäureanhydrid (Ac ₂ O, d = 1,08 g/ml)	102,09	0,317	32,4	30

Aufbau:

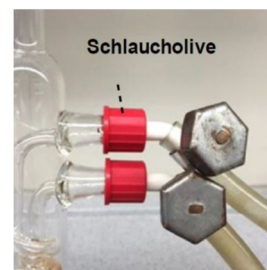
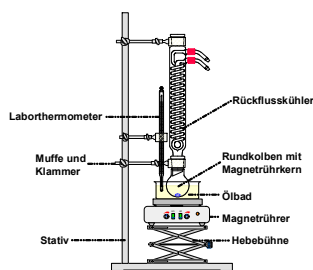


Abbildung 5: Rückflussapparatur

Durchführung:

- In einem 100 ml-Rundkolben mit Rührfisch werden 2,0 g wasserfreies Natriumacetat unter und 3,60 g Glucose n in 30 ml (32,4 g) Essigsäureanhydrid (Ac₂O, Siedepunkt 140 °C) suspendiert.
- Die Mischung wird erhitzt (Heizplatte auf der höchsten Stufe), bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird noch 15 min zum Rückfluss erhitzt.
- Nach Entfernen des Ölbades und ca. 10 min Abkühlen des Reaktionsansatzes, wird das Gemisch unter kräftigem Umrühren (Magnetrührer) in 100 ml Eiswasser (in einem 250 ml-Becherglas) gegossen.

¹ alternativ: Glucose-Monohydrat (M = 198,17 g/mol, m = 4,00 g)

- Der dabei ausfallende Niederschlag wird über eine Nutsche abfiltriert (siehe Abbildung 6) und mit dest. Wasser gewaschen

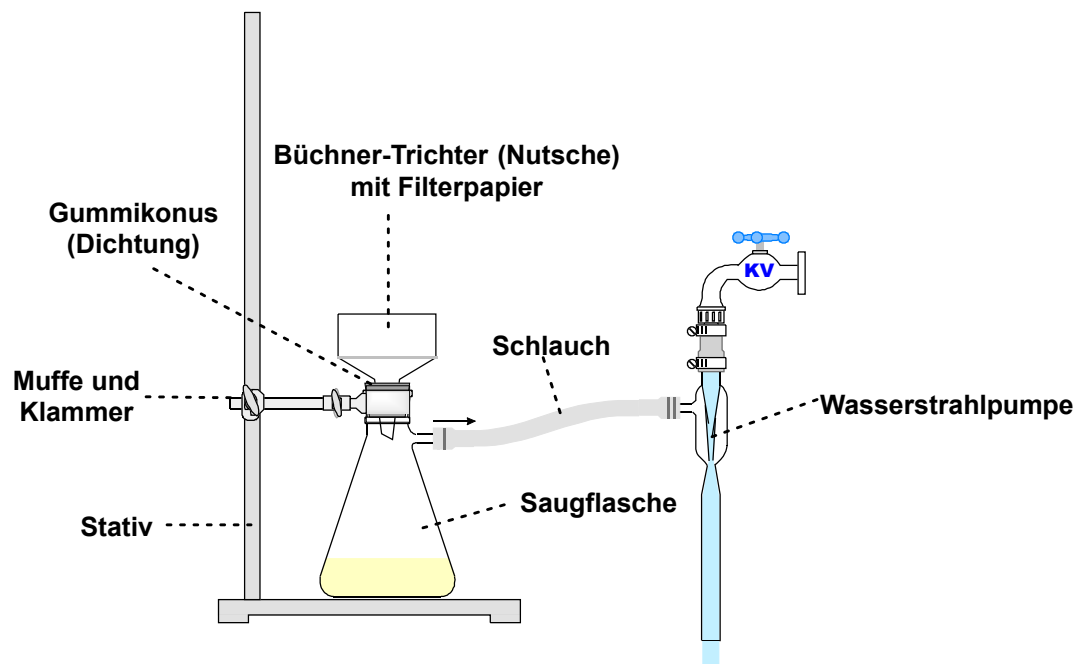


Abbildung 6: Aufbau Saugfiltration

Umkristallisieren

- Das Rohprodukt wird aus etwa 10 ml Ethanol umkristallisiert:
- Dazu wird der Feststoff zusammen mit einem Rührfisch und dem Ethanol und einen 100 ml-Kolben gegeben.
- Ein Rückflusskühler wird aufgesetzt und die Mischung zum Sieden erhitzt (Aufbau siehe Abbildung 5)
- Wenn sich der gesamte Feststoff gelöst hat, wird das Heizbad entfernt, sodass die Lösung abkühlen kann.
- Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle werden über eine Nutsche abfiltriert (Aufbau siehe Abbildung 6) Tipp, falls nichts ausfällt: Ankratzen der Gefäßwand mit einem Glasstab und Zugabe von Impfkristallen beschleunigen die Kristallisation!).

Dünnschichtchromatografie

- Die Identität des Produkts (der Produkte?) wird mittels Dünnschichtchromatografie geprüft (Kieselgel, **Laufmittel:** Essigsäureisoamylester: Essigsäureisobutylester 1: 1, **Detektion:** Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von 5% H_2SO_4 (konz.) in Ethanol und anschließendes Erwärmen mit Heißluftfön im Abzug).

Aussehen des Präparates:

- Wie viel Produkt (in g und mol) kann maximal entstehen (= theoretische Ausbeute)?

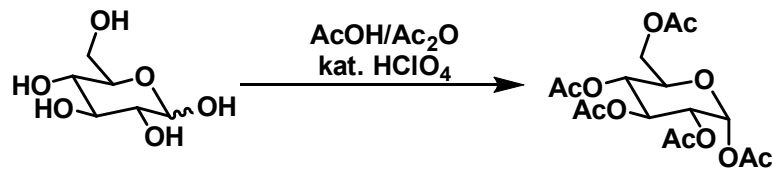
- Eigene Ausbeute in g und in % der Theorie:

$$\text{Ausbeute} = \frac{\text{tatsächliche Stoffmenge an Produkt}}{\text{theoretische Ausbeute an Produkt}} \times 100\%$$

Dünnschichtchromatografie:

- R_f -Wert des Ausgangsstoffes:
- R_f -Wert des Produktes:

2.2 Versuch 2: Synthese von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose (α -D-Glucosepentaacetat)



(Gefahr)-Stoff	Piktogramme	H-/EUH-Sätze	P-Sätze
Glucose	-	-	-
Natriumacetat (wasserfrei)	-	-	-
Essigsäureanhydrid	Gefahr 	H226, H302, H331, H314, H335	P210, P260, P260, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P312
Essigsäure	Gefahr 	H226, H314	P210, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338
Ethanol	Gefahr 	H225, H319	P210, P240, P305+P351+P338, P403+P233
Perchlorsäure (30% in Essigsäure)	Gefahr 	H271, H290, H302, H314, H373	P221, P280, P301+P330+P331,
Essigsäureisoamylester (Isoamylacetat)	Gefahr 	H226, EUH066	P210, P233, P240, P241, P242, P243
Essigsäureisobutylester (Isobutylacetat)	Gefahr 	H226, EUH066	P210
Pentaacetyl- α -D-glucose (α -D-glucosepentaacetat)	-	-	-

TRGS 500	Schutzbrille	Schutzhandschuhe	Abzug	geschlossenes System	Lüftungsmaßnahmen	Brandschutzmaßnahmen	weitere Maßnahmen
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	

Stoff	M (g/mol)	n [mol]	m (g)	Vol [ml]
Glucose(wasserfrei)	180,16	0,0167	3,00	-
Perchlorsäure (30% in Essigsäure)	82,03			5 Tropfen
Essigsäureanhydrid (Ac ₂ O, d = 1,08 g/ml)	102,09	0,317	32,4	12
Essigsäure	60,05	0,210	12,6	12

Achtung: Benutzen Sie Handschuhe, wenn Sie mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid arbeiten. Verständigen Sie die Laboraufsicht, falls Sie etwas verschüttet haben.

- Vermischen Sie 12 ml reine Essigsäure mit 12 ml Essigsäureanhydrid in einem 100 ml-Rundkolben mit Rührfisch und geben Sie 3,00 g Glucose zu. (Essigsäureanhydrid liegt im Überschuss vor.)
- Mit einer Pasteur-Pipette werden unter Rühren 5 Tropfen einer 30%igen HClO₄-Lösung (gelöst in Essigsäure) zugetropft und anschließend eine Rückflusskühler aufgesetzt.
- Nach der Zugabe des Katalysators kann sich die Lösung deutlich erwärmen. Lassen Sie die Mischung für 10 Minuten weiter rühren.
- Gießen Sie die Reaktionsmischung anschließend unter kräftigem Rühren in ein 250 ml-Becherglas mit 100 ml Wasser.
- Kratzen Sie mit dem Glasstab an der Wand des Becherglases um die Kristallisation zu erleichtern.
- Warten Sie 10 Minuten, bis die Kristallisation vollständig ist.
- Filtrieren Sie das Produkt anschließend über einen Büchner-Trichter und waschen Sie zweimal mit 10 ml Wasser.

Umkristallisieren

- Das Rohprodukt wird aus etwa 10 ml Ethanol umkristallisiert:
- Dazu wird der Feststoff zusammen mit einem Rührfisch und dem Ethanol und einen 100 ml-Kolben gegeben.
- Ein Rückflusskühler wird aufgesetzt und die Mischung zum Sieden erhitzt (Aufbau siehe Abbildung 5)
- Wenn sich der gesamte Feststoff gelöst hat, wird das Heizbad entfernt, sodass die Lösung abkühlen kann.

- Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle werden über eine Nutsche abfiltriert (Aufbau siehe Abbildung 6) Tipp, falls nichts ausfällt: Ankratzen der Gefäßwand mit einem Glasstab und Zugabe von Impfkristallen beschleunigen die Kristallisation!).

Dünnschichtchromatografie

- Die Identität des Produkts (der Produkte?) wird mittels Dünnschichtchromatografie geprüft (Kieselgel, Laufmittel: Essigsäureisoamylester: Essigsäureisobutylester 1: 1, Detektion: Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von 5% H_2SO_4 (konz.) in Ethanol und anschließendes Erwärmen mit Heißluftfön im Abzug).

Aussehen des Präparates:

- Wie viel Produkt (in g und mol) kann maximal entstehen (= theoretische Ausbeute)?

- Eigene Ausbeute in g und in % der Theorie:

$$\text{Ausbeute} = \frac{\text{tatsächliche Stoffmenge an Produkt}}{\text{theoretische Ausbeute an Produkt}} \times 100\%$$

Dünnschichtchromatografie:

- R_f -Wert des Ausgangsstoffes:
- R_f -Wert des Produktes:

2.3 Theorie: Dünnschichtchromatografie (DC)

Die Dünnschichtchromatografie (*engl.* thin layer chromatography, TLC) ist ein Verfahren der Flüssigchromatografie. Dabei hat man eine **Adorbensschicht (stationäre Phase)**, z. B. Kieselgel oder Aluminiumoxid) auf einem Träger, auf die ein zu trennendes Substanzgemisch (Analytgemisch) aufgetragen wird. Als Träger für die Adorbensschicht dienen oft Glas oder Aluminiumfolie. Als **mobile Phase** oder **Laufmittel** wird ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch benötigt.



Man trägt ein eine verdünnte (ca. 1–3%ige) Lösung des Substanzgemisches auf eine **DC-Platte** auf und stellt diese in eine **Chromatografiekammer**, die ein geeignetes Laufmittel enthält. Das Laufmittel wird in der DC allein durch **Kapillarkräfte** durch die Adorbensschicht bewegt und transportiert die Substanzen des Analytgemisches mit sich. Im Gegensatz zur Säulenchromatografie lässt sich hier die Fließgeschwindigkeit nicht ohne weiteres beeinflussen. Oftmals lässt man einen Standard oder eine Vergleichssubstanz mitlaufen, um die einzelnen Substanzflecken zu identifizieren.

Die Auftrennung erfolgt nach **Polarität** der einzelnen Komponenten des Substanzgemisches. Polare Substanzen haften stärker an der Adorbensschicht und wandern daher pro Zeiteinheit weniger weit als unpolare Substanzen.

Die Wahl des Laufmittels ist von besonderer Bedeutung, wenn es um die Qualität der Auftrennung geht. Hier ist die Polarität der entscheidende Faktor. Das Laufmittel muss polar genug sein, um die zu trennenden Substanzen vom Adorbens zu lösen (zu eluieren), darf aber nicht so polar sein, dass es sie so gut löst, dass sie mit der Laufmittelfront mitlaufen.

Bei der Laufmittelwahl hilft die **elutrope Reihe** (elutrope Reihe). Sie sortiert die gängigsten organischen Lösungsmittel nach ihrer **Elutionswirkung** bei der Chromatografie. Die Elutionswirkung ist die Fähigkeit des Lösungsmittels, eine Substanz mitlaufen zu lassen. Die Anordnung erfolgt empirisch und ist abhängig von der verwendeten stationären Phase. Für das gängigste Adsorbens in der Chromatografie, Kieselgel, ergibt sich daher folgende Reihe² (steigende Elutionswirkung):

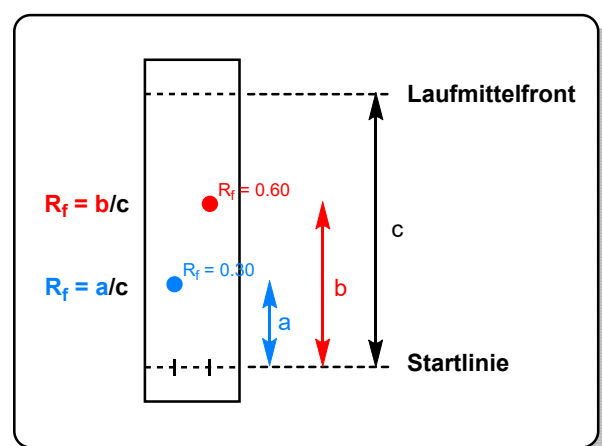
² http://de.wikipedia.org/wiki/Elutrope_Reihe

Tabelle 1: Elutrope Reihe für Kieselgel in aufsteigender Reihenfolge (steigende Elutionswirkung)

Substanz	Elutionskraft E^0	Substanz	Elutionskraft E^0
<i>n</i> -Pentan	0.00	Dioxan	0.43
<i>n</i> -Hexan	0.00	Tetrahydrofuran	0.48
Cyclohexan	0.03	<i>tert</i> -Butylmethylether	0.48
Cyclopentan	0.04	Essigsäureethylester	0.45
Tetrachlormethan	0.14	Dimethylsulfoxid	0.48
Diisopropylether	0.22	Acetonitril	0.5
Toluol	0.22	Pyridin	0.55
Benzol	0.25	2-Propanol	0.60
Diethylether	0.29	Ethanol	0.68
Dichlormethan	0.30	Methanol	0.73
Chloroform	0.31	Essigsäure	
Aceton	0.43	Wasser	

Aus der Liste kann man entnehmen, dass eine polare Substanz auf einer Kieselgelsäule mit *n*-Hexan sehr langsam läuft, mit Methanol dagegen sehr schnell. Im Allgemeinen werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische (Lauf- oder Elutionsmittel) zur Trennung von Substanzen eingesetzt, die zu einer mäßig schnellen Laufgeschwindigkeit bei den interessantesten Probestoffen führen. Hohe Laufgeschwindigkeiten, entsprechend hohen R_f -Werten bei der Dünnschichtchromatografie, führen generell zu schlechten Trennergebnissen (R_f -Werte bei der DC größer als 0.5 oder 0.6).

Der R_f -Wert ist der **Retentionsfaktor**, der die relative Laufhöhe eines Substanzflecks in Bezug auf die Gesamtlauhöhe des Laufmittels angibt. Zur Bestimmung bildet man einfach den Quotienten aus der Entfernung des Substanzflecks von der Startlinie und der Entfernung der Laufmittelfront von der Startlinie.



Visualisierung/Auswertung der Chromatografie

Zur Auswertung eines Dünnschichtchromatogramms gibt es verschiedene Möglichkeiten. Nur gelegentlich sind die Substanzen, die man chromatografiert, farbig und lassen sich ohne Hilfsmittel auf dem DC wiederfinden. In der Regel hat man es mit farblosen Substanzen zu tun. Die meisten DC-Platten sind mit einem Fluoreszenzindikator beschichtet, der unter einer UV-Lampe bei 254 nm fluoresziert. Eine Substanz, die UV-Licht absorbiert, macht sich unter der UV-Lampe als dunkler Fleck auf leuchtendem Untergrund bemerkbar. Hat man keine UV-aktiven Substanzen, muss man auf Färbereagenzien zurückgreifen. Das sind meist Oxidationsmittel, die die Substanzen auf der Dünnschicht oxidieren und dabei die Farbe ändern und somit die Substanzflecken sichtbar machen. Für Diolen, wie sie im Laufe des Praktikums hergestellt werden, eignet sich z. B. basisches Kaliumpermanganat in Wasser sehr gut. Andere Möglichkeiten sind Anisaldehyd-Schwefelsäure, Vanillin (in EtOH/H₂SO₄), Cer-Molybdätophosphorsäure. Darüber hinaus gibt es einige Reagenzien, die mit speziellen funktionellen Gruppen unter Farbänderung reagieren. Ninhydrin wird zur Visualisierung von Aminen, insbesondere Aminosäuren, eingesetzt (Violett-färbung). Dinitrophenylhydrazon bildet mit Aldehyden und Ketonen ein sogenanntes Hydrazon, welches sich intensiv gelb färbt.

Dünnschichtchromatografie von Kümmelöl

Geräte

- Becherglas (100 ml)
- Kieselgelplatten
- DC-Kammer
- Messzylinder
- Heißluftpistole
- Kapillaren

Chemikalien

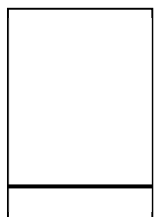
- Produkt aus Versuch
- Vergleichssubstanzen
- Essigsäureisoamylester
- Essigsäureisobutylester
- 5% Schwefeläure in Ethanol (Tauchreagenz)

Herstellen der Probelösungen

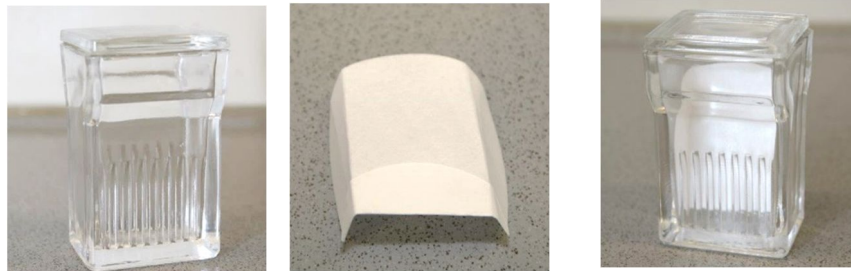
- In einem Gläschen wird eine Spatelspitze des Produkts in 2 mL Aceton (oder anderes Lösungsmittel, z.B. Laufmittel) gelöst.
- Man bereitet auf diese Weise noch weitere Proben der Vergleichssubstanzen vor.

Vorbereiten der Chromatografie

- Auf der DC-Platte wird vorsichtig (!) mit einem Bleistift eine Startlinie (ca. 1 cm parallel zum unteren Rand) gezogen.
- Als **Chromatografiekammer** dient eine Färbekammer nach Hellendahl, die sich aufgrund ihrer Größe und Form bestens als DC-Kammer eignet und daher auch in vielen Laboren verwendet wird.
- Die Chromatografiekammer sollte innen mit einem Stück Filterpapier ausgekleidet werden. Das sorgt für eine Sättigung der Atmosphäre in der Kammer mit Lösungsmitteldampf und verhindert das vorzeitige Verdampfen des Laufmittels von der DC-Platte. Das Filterpapier *muss* im Laufmittel stehen.

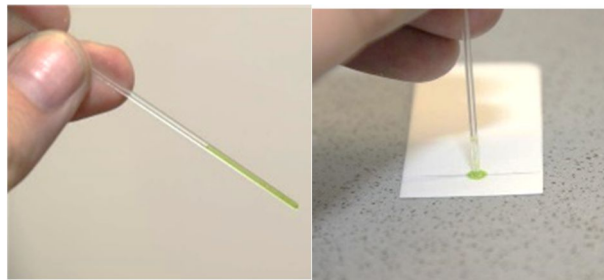


- Die DC-Kammer wird mit dem Laufmittel befüllt (Füllhöhe ca. 0.5 cm). Als Laufmittel dient ein Gemisch aus Essigsäureisoamylester und Essigsäureisobutylester im Verhältnis 1: 1.

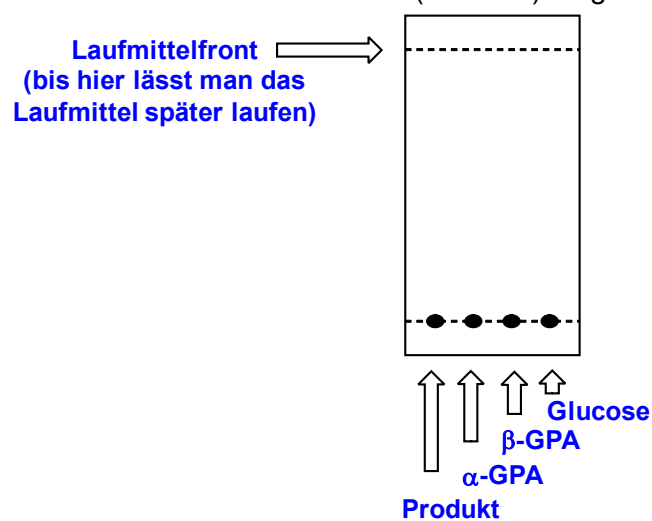


Chromatografie Kammer, gefaltetes Filterpapier, mit Filterpapier ausgekleidete Chromatografie Kammer (von links nach rechts)

- Mit einer Kapillare wird ein wenig von der Probelösung aufgenommen.
- Man hält die Kapillare senkrecht und tippt mit ihr ganz kurz so lange genau auf die Startlinie (immer an die gleiche Stelle etwa 1 cm vom Rand entfernt). Diesen Vorgang wiederholt man mehrfach, wobei darauf geachtet werden muss, dass sich der Substanzfleck nicht zu sehr ausdehnt. Bevor man mit der Kapillare erneut auftippt, sollte der Fleck getrocknet sein.

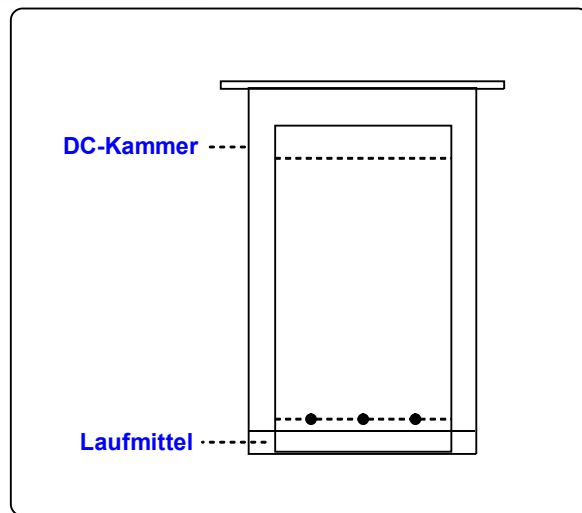
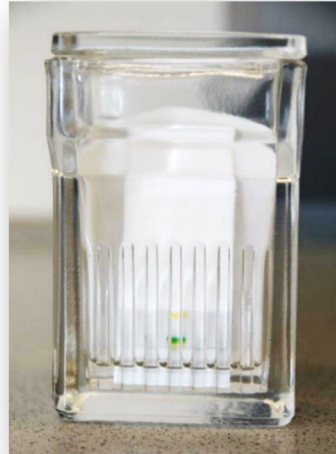


- Neben dem ersten Substanzfleck werden drei weitere Substanzflecken mit den Vergleichssubstanzen und dem Startmaterial (Glucose) aufgetragen.



Durchführen der Chromatografie:

- Die DC-Platte wird mit dem Bleistiftstrich nach unten, in die Chromatografie Kammer eingesetzt (linkes Bild) und die Kammer abgedeckt. Dabei dürfen die Substanzflecken auf keinen Fall in das Laufmittel eintauchen.



- Man lässt das Laufmittel die Platte hochlaufen, bis die Laufmittelfront etwa 0,5 cm vom oberen Rand der Platte entfernt ist. Dann nimmt man die Platte aus der Kammer und markiert mit Bleistift die Laufmittelfront (für die Bestimmung des R_f -Wertes).
- Man lässt die DC-Platte trocknen, taucht sie in eine Lösung von 5% Schwefelsäure in Ethanol und föhnt sie dann vorsichtig mit der Heißluftpistole (im Abzug!) an.

Auswertung:

2.4 Erzeugen eines Silberspiegels in einer Glas-Flasche

Hinweis: Bei dem Versuch wird Silbernitrat benötigt. Silbernitrat hinterlässt schwarze Flecken auf Haut und Textilien und die gehen nicht so einfach wieder weg! (auf der Haut in 2-3 Tagen; auf den Textilien nie! Zur Entfernung von Silberflecken auf säurefesten Oberflächen kann unter Einhaltung der Sicherheitsbestimmungen konz. Salpetersäure zum Einsatz kommen.)

Chemikalien:

Die Lösungen **A**, **B** und **C** sowie konzentriertes **Ammoniak** stehen bereit:


Lösung A: 50 g Silbernitrat in 2 Liter Wasser lösen (möglichst in einer braunen Schlißflasche im Dunkeln aufbewahren).


Lösung B: 90 g Kaliumhydroxid in 2 Liter Wasser lösen (Aufbewahrung in einer Flasche mit Gummistopfen oder Schraubdeckel).

Lösung C: die sog. „Aktivierungslösung“ wird aus zwei Teillösungen hergestellt, welche man jede für sich ansetzt und später zusammengibt!


- 80 g Traubenzucker (Glucose) in 800 ml Wasser lösen
- 100 ml 96%igen Ethanol und 3,5 ml konzentrierte Salpetersäure (D=1,42 g/ml)- Lösung C sollte vor Gebrauch mindestens einen Tag alt sein.

Gefahrstoffe		
Name	H- und P-Sätze	GHS-Symbol
Ammoniak (25%)	<p>H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/Gesichtsschutztragen H335 Kann die Atemwege reizen. H400 Sehr giftig für Wasserorganismen. P260: Dampf/Aerosol/Nebel nicht einatmen. P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/ Augenschutz tragen. P301+P330+P331: BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. P303+P361+P353: BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen oder duschen. P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>	 (Gefahr)

Silbernitrat (25g/L)	<p>H272: Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel. H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung. P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen. P220: Von Kleidung und anderen brennbaren Materialien fernhalten. P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen. P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen. P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P370+P378: Bei Brand: Löschpulver oder Trockensand zum Löschen verwenden. P308+P310: BEI Exposition oder falls betroffen: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p>	 (Achtung)
----------------------	---	--

Kaliumhydroxid-Lösung (45 g/L)	<p>H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. P301+P330+P331: BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P308+P310: BEI Exposition oder falls betroffen: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p>	 (Gefahr)
--------------------------------	---	--

Schutzmaßnahmen		
 Schutzbrille	 Schutzhandschuhe	

	<p>Entsorgung: Alle Flüssigkeiten vom Versilbern sowie das Spülwasser (2x) werden in dem Silberabfallkanister entsorgt. Feststoffe und Saugpapier werden in den Feststoffabfall entsorgt.</p>
---	--

Geräte:

300 ml Erlenmeyerkolben, Rührstäbchen, kleiner Magnetrührer, Glas-Flaschen (0,2 Liter), Pasteur-Pipette, 5 ml Eppendorfpipette; Gummistopfen, Handschuh

Anleitung (für 4 Flaschen):

- 1 Zuerst reinigt man die Flasche gut und spült sie mit destilliertem Wasser aus.
- 2 In einem 300ml-Erlenmeyerkolben legt man **60 ml von Lösung A** (AgNO_3) vor (großen Messzylinder benutzen).
- 3 Man rührt auf dem Magnetrührer und gibt tropfenweise (mit der Pasteur-Pipette) **konzentriertes Ammoniak** zu, bis der zunächst gebildete Niederschlag gerade wieder völlig verschwindet.
- 4 Nun gibt man unter Rühren **30 ml von Lösung B** (KOH) zu (kleinen Messzylinder verwenden). Dies ergibt eine dunkelbraune, fast schwarze Fällung.
- 5 Nun wird wieder so viel konzentrierten Ammoniak zugegeben (Pasteur-Pipette), bis der Niederschlag gerade eben verschwindet. Eine geringe Überdosierung von Ammoniak verzögert nur das Entstehen des Silberspiegels, ist aber nicht schädlich. Die so erhaltene Lösung kann sofort verwendet werden, kann aber auch bis zu einer Stunde stehen.
- 6 Von dieser Lösung füllt man je 20 ml (4 x 5 ml mit der Eppendorf-Pipette) in die Flaschen. Diese Lösung darf nicht aufgehoben werden! (Es setzt sich sonst ein explosiver Niederschlag von so genanntem **Knallsilber** ab, siehe weiter unten).

Verspiegeln:

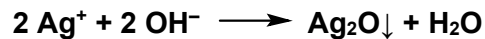
- 7 Man halte sich einen Gummistopfen bereit zum Verschließen der Flasche. Nun gibt man in die Flasche **2 ml der Lösung C** (Traubenzucker bzw. Glucose) zu (mit einer 5 ml Eppendorf-Pipette).
- 8 Handschuhe anziehen! Man verschließt die Flasche schnell mit einem Gummistopfen; hält sie waagrecht und dreht und schüttelt sie ständig in der Hand. Dabei ist darauf zu achten, dass der Gummistopfen immer von einem Finger gehalten wird und die Flasche mit der Öffnung in Richtung Labortisch geschüttelt wird. Der Fällungsvorgang beginnt sofort! Dauer ca. 5 Minuten, je nach Gegebenheiten (Temperatur, Ammoniakmenge).
- 9 Flascheninhalt im Ag-Abfall sammeln und nach dem Ausfällen die Flasche mit destilliertem Wasser spülen. Das Spülwasser gibt man auch in den Ag-Abfallbehälter.

Hintergrund:

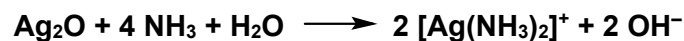
Silbernitrat zerfällt in wässriger Lösung vollständig in seine Ionen.



Ammoniak-Lösung reagiert alkalisch, so dass die Silberionen mit den Hydroxidionen Silberoxid bilden, was schwer löslich ist und als dunkler Niederschlag ausfällt.



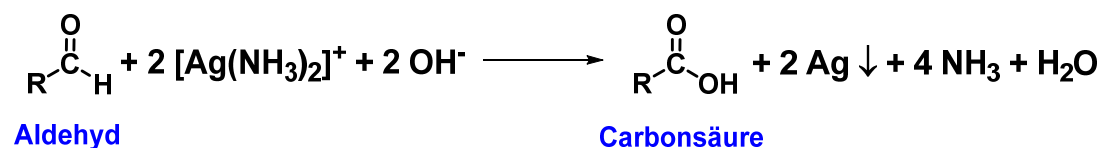
Dieser Niederschlag kann dann mit weiterer Ammoniak-Lösung in einen Silberdiammin-Komplex überführt werden, der wiederum in Lösung geht.



Die zugegebene Glucose reduziert anschließend die Ionen zu metallischem Silber, das sich an der Innenwand des Glasgefäßes absetzen kann. Die Glucose selbst wird zur Gluconsäure oxidiert.

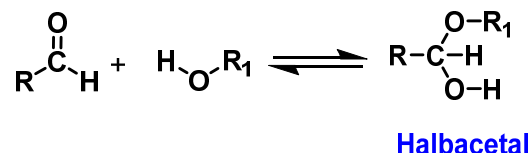
Diese hergestellte Mischung aus Ammoniak-Lösung, Kaliumhydroxid und Silbernitrat wird auch als **Tollens-Reagenz** bezeichnet. Es dient allgemein dazu, reduzierend wirkende Aldehyde zur entsprechenden Carbonsäure zu oxidieren und damit indirekt mit dem Silberspiegel nachzuweisen.

Allgemeine Gesamtreaktion:

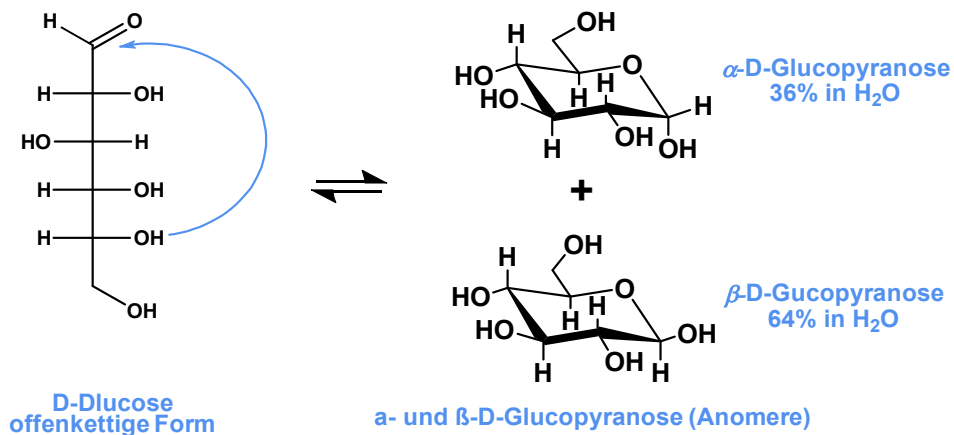


Mechanismus der Oxidation:

Ein Halbacetal entsteht durch die Reaktion eines Aldehyds mit einem Alkohol.



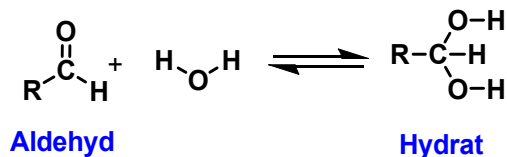
Traubenzucker liegt in wässriger Lösung zu über 99% als cyclisches Halbacetal vor.



In Gegenwart einer Säure wird

- 1.) das Gleichgewicht zum cyclischen Halbacetal nach links verschoben und
- 2.) die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung erhöht (H^+ -Katalyse).

In wässriger Lösung ist ein weiteres Gleichgewicht zu beachten:



Die Redoxreaktion mit den Silberionen ist am wahrscheinlichsten zwischen dem Hydrat $R-CH(OH)_2$ und Ag^+ . Das Silberion bildet mit dem $R-CH(OH)_2$ einen Komplex, in dem das Elektron auf das Silberion übertragen wird.

Warum scheidet sich das Silber an der Wand ab? Warum fällt es nicht wie jeder andere Niederschlag auf den Boden des Glases?

Das Glas besteht aus Silikaten. In den Silikaten sind die Siliciumatome über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Die Siliciumatome, die an der Oberfläche des Glases liegen sind mit OH-Gruppen abgesättigt. Diese OH-Gruppen sind in der Lage, Silberionen an sich zu binden. D.h. die Oberfläche ist „unsichtbar“ mit Ag^+ -Ionen bedeckt.

Der Traubenzucker (das Hydrat des Aldehyds, $R-CH(OH)_2$), koordiniert von der anderen Seite an das an der Oberfläche sitzende Ag^+ -Ion und überträgt das Elektron. Dadurch wird das Silberion an der Oberfläche zu metallischem Silber reduziert. Das Silber bleibt dann da, wo es ist, nämlich an der Oberfläche.

Die weiteren Atome wachsen dann an der Oberfläche weiter, bis eine dichte, metallisch glänzende Schicht entstanden ist.

