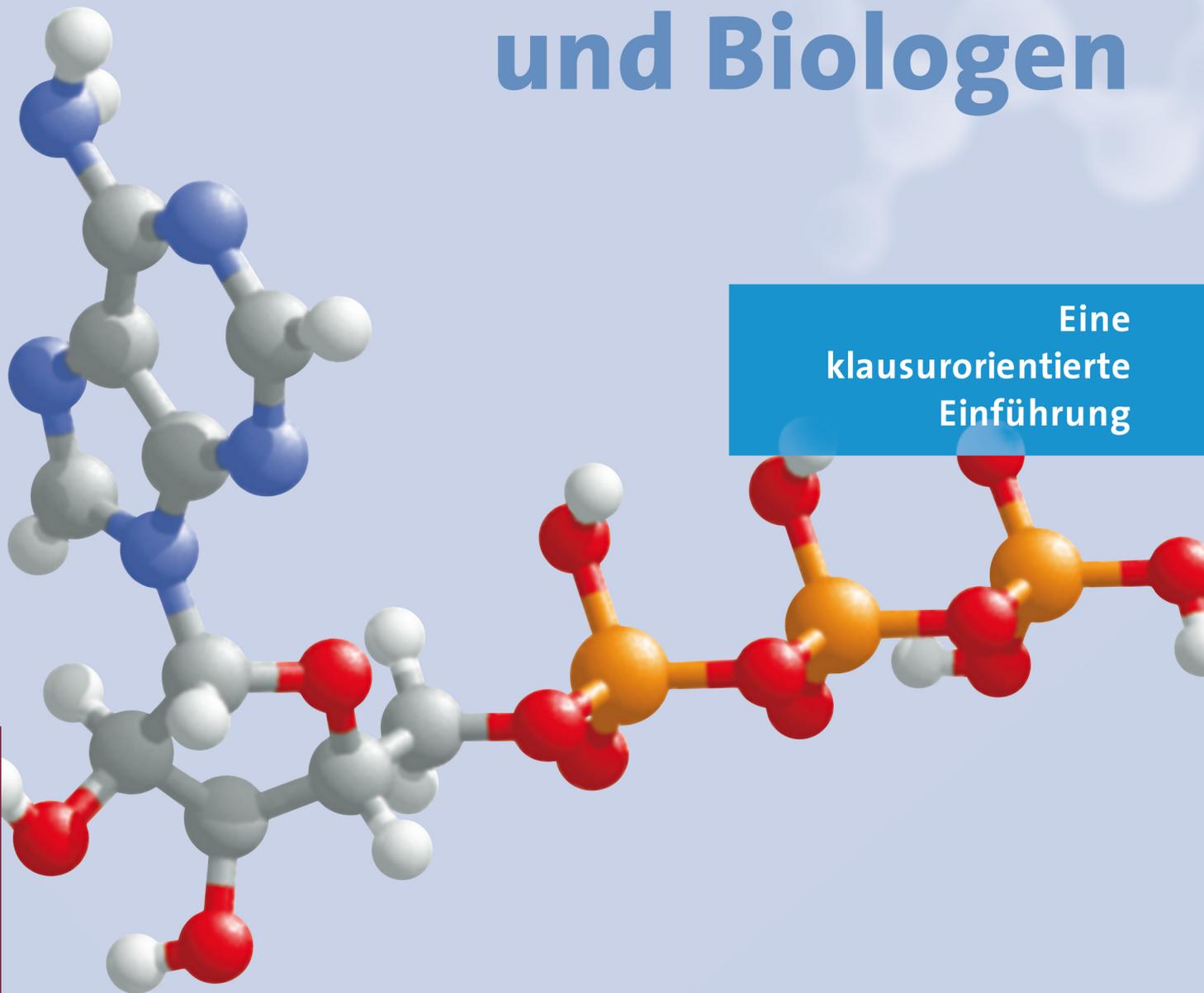


Wolfgramm · Rübke

Arbeitsbuch Biochemie für Mediziner und Biologen

Eine
klausurorientierte
Einführung



WVVG

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart

Wolfgramm · Rübke
Arbeitsbuch Biochemie für
Mediziner und Biologen

Arbeitsbuch Biochemie

für Mediziner und Biologen

Eine klausurorientierte Einführung

Von Udo Wolfgramm
und Dirk Röbbke, Köln



Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

ISBN 3-8047-2148-6

Ein Markenzeichen kann warenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende Schutzrechte fehlt.

Jede Verwertung des Werkes außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Übersetzung, Nachdruck, Mikroverfilmung oder vergleichbare Verfahren sowie für die Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen.

© 2005 Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Birkenwaldstraße 44, 70191 Stuttgart
Printed in Germany

Vorwort

In diesem Buch möchten wir allen Studierenden der Medizin und der Biologie eine Hilfestellung für Ihre Biochemieklausur geben. Im Wesentlichen besteht es immer aus zwei Teilen: Einer Einführung in das jeweilige Aufgabengebiet und dann aus Aufgaben zum betreffenden Thema. Denn wie jeder Student weiß – nur Übung macht den Schein! Die Aufgaben bestehen sowohl aus normalen Textaufgaben, als auch aus Multiple-Choice-Aufgaben. Beachten Sie, dass wir nicht zu jeder Aufgabe eine Referenz in der Einführung stehen haben. Schließlich handelt es sich hier um ein Arbeitsbuch, nicht um ein Lehrbuch. Wir wollen Sie damit auch animieren, ein Lehrbuch zur Hand zu nehmen. Ansonsten wünschen wir ihnen viel Glück bei den anstehenden Klausuren!

Köln im April 2004

Udo Wolfgramm

Dirk Röbbke

Inhalt

Kapitel 1	Chemie des Wassers	7
	Massenwirkungsgesetz	7
	pH-Wert von Säuren und Basen	8
	Puffergleichung	10
	Titrationsen	13
	Die Wechselwirkung des Wassers mit anderen Molekülen	13
	Aufgaben zur Chemie des Wassers	15
	Aufgaben Multiple Choice	17
	Lösungen zur Chemie des Wassers	19
	Lösungen Multiple Choice	24
Kapitel 2	Biochemische Methoden	25
	Photometrie	25
	Elektrophorese	28
	SDS-Gelelektrophorese	29
	Gelfiltration	31
	Dialyse	31
	Ionenaustauscher	31
	Sequenzanalyse	32
	Szintigraphie	35
	Aufgaben zur Photometrie	40
	Aufgaben zu Ionenaustauscher und Elektrophorese	42
	Aufgaben zur Sequenzanalyse	43
	Aufgaben zur Szintigraphie	45
	Aufgaben zu enzymatischen Methoden	47
	Aufgaben Multiple Choice	47
	Lösungen zur Photometrie	50
	Lösungen zu Ionenaustauscher und Elektrophorese	53
	Lösungen zur Sequenzanalyse	54
	Lösungen zur Szintigraphie	57
	Lösungen zu enzymatischen Methoden	60
	Lösungen Multiple Choice	60
Kapitel 3	Zelle	62
	Aufgaben zur Zelle	64
	Aufgaben Multiple Choice	64
	Lösungen zur Zelle	68
	Lösungen Multiple Choice	68
Kapitel 4	Aminosäuren und Proteine	70
	Chemie der Aminosäuren	70
	Peptidbildung	75
	Proteine	76
	Stoffwechsel der Aminosäuren	78
	Aufgaben zur Chemie der Aminosäuren	83
	Aufgaben zur Struktur globulärer Proteine	85
	Aufgaben zur Struktur fibrillärer Proteine	87
	Aufgaben zum Stoffwechsel der Aminosäuren	88

	Aufgaben Multiple Choice	89
	Lösungen zur Chemie der Aminosäuren	92
	Lösungen zur Struktur globulärer Proteine	95
	Lösungen zur Struktur fibrillärer Proteine	97
	Lösungen zum Stoffwechsel der Aminosäuren	98
	Lösungen Multiple Choice	99
Kapitel 5	Enzymkinetik	100
	Reaktionskinetik	101
	Aufbau eines Enzyms	106
	Enzymatische Reaktionen mit Allosterie	106
	Kooperative Regulation	107
	Aufgaben zur Enzymkinetik	108
	Aufgaben Multiple Choice	112
	Lösungen zur Enzymkinetik	115
	Lösungen Multiple Choice	121
Kapitel 6	Vitamine	123
	Hydrophile Vitamine	123
	Hydrophobe Vitamine	127
	Aufgaben Multiple Choice	129
	Lösungen Multiple Choice	132
Kapitel 7	Bioenergetik	134
	Freie Energie nach Gibbs	134
	Redoxreaktionen	137
	Aufgaben zur Bioenergetik	141
	Aufgaben Multiple Choice	143
	Lösungen zur Bioenergetik	146
	Lösungen Multiple Choice	149
Kapitel 8	Zuckerstoffwechsel	151
	Glykolyse	152
	Pentosephosphatweg	154
	Gluconeogenese	155
	Glykogenstoffwechsel	157
	Regulation	158
	Diabetes mellitus	160
	Aufgaben zum Zuckerstoffwechsel	161
	Aufgaben Multiple Choice	164
	Lösungen zum Zuckerstoffwechsel	168
	Lösungen Multiple Choice	172
Kapitel 9	Fettstoffwechsel	174
	Fettsäureabbau	174
	Fettsäuresynthese	176
	Membranen	178
	Arachidonsäure	178
	Steroide	179

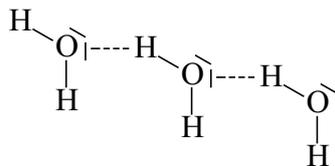
Aufgaben zum Fettstoffwechsel	180
Aufgaben Multiple Choice	182
Lösungen zum Fettstoffwechsel	187
Lösungen Multiple Choice	189
Kapitel 10 Membranen	191
Aufgaben zu Membranen	194
Aufgaben Multiple Choice	195
Lösungen zu Membranen	200
Lösungen Multiple Choice	201
Kapitel 11 Energiegewinnung	202
Citratzyklus	202
Atmungskette	203
Aufgaben zum Citratzyklus	207
Aufgaben zur Atmungskette	208
Aufgaben Multiple Choice	209
Lösungen zum Citratzyklus	213
Lösungen zur Atmungskette	214
Lösungen Multiple Choice	216
Kapitel 12 Hormone	217
Nebennierenhormone	217
Schilddrüsenhormone	219
Pankreashormone	219
Eicosanoide	220
Aufgaben zu Hormonen	221
Aufgaben Multiple Choice	222
Lösungen zu Hormonen	227
Lösungen Multiple Choice	228
Kapitel 13 Verdauung	230
Aufgaben zur Verdauung	233
Aufgaben Multiple Choice	234
Lösungen zur Verdauung	236
Lösungen Multiple Choice	237
Kapitel 14 Blut	238
Zusammensetzung und Aufgaben	238
Sauerstofftransport	240
Transport des Kohlendioxids	243
Blutgerinnung	244
Aufgaben zu Blut	245
Aufgaben Multiple Choice	248
Lösungen zu Blut	251
Lösungen Multiple Choice	255
Kapitel 15 DNA	257
Chemie der Basen	257
Chemie der Zucker	258

Struktur der DNA	259
Struktur der RNA	261
Replikation	262
Transkription	265
Translation	267
Aufgaben zur DNA	270
Aufgaben Multiple Choice	275
Lösungen zur DNA	281
Lösungen Multiple Choice	287

Chemie des Wassers

Allgemeines

Die Chemie des Wassers wird unmittelbar durch seine Struktur bedingt. Es handelt sich um ein gewinkeltes Molekül mit einer stark polaren Bindung. Es kann daher Wasserstoffbrücken bilden. Denken Sie daran: Zur Bildung einer Wasserstoffbrücke benötigen Sie ein Wasserstoffatom, das an einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom gebunden ist und dass mit einem freien Elektronenpaar eines anderen Stickstoff- oder Sauerstoffatoms wechselwirken kann.



Alle Eigenschaften des Wassers resultieren daraus:

- hoher Schmelz- und Siedepunkt,
- gute Löslichkeit polarer Substanzen,
- hohe Oberflächenspannung.

Substanzen, die sich aufgrund Ihrer starken Polarität oder ihrer Ladung (Kation, Anion) gut in Wasser lösen, werden als hydrophil bezeichnet. Stoffe, die sich nur sehr schlecht in Wasser lösen als hydrophob oder wegen Ihrer dann immer vorhandenen Fettlöslichkeit als lipophil. Der Begriff der amphiphilen Substanzen wird erst im Kapitel 10 Membranen näher erläutert.

Massenwirkungsgesetz

Bei chemischen Reaktionen bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Edukten (Ausgangsstoffen) und den Produkten aus. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte genauso groß ist wie die Bildungsgeschwindigkeit der Edukte. Man kann zeigen, dass für eine beliebige Reaktion Folgendes gilt:



$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Auf die Lage des Gleichgewichts kann durch Konzentrationsänderungen, Wärmeänderungen oder auch Änderungen des Druckes Einfluss genommen werden. Wir betrachten jetzt hier Konzentrationsänderungen:

1. Zugabe einer Komponente verschiebt die Lage des Gleichgewichts immer auf die andere Seite. z.B.: Zufuhr von A bewirkt eine Verschiebung nach rechts.
2. Verringerung einer Komponente verschiebt die Lage des Gleichgewichts immer auf die gleiche Seite. z.B.: Verringerung von B bewirkt eine Verschiebung nach links.

Bei Reaktionen wird auch Energie, meist in Form von Wärme, umgesetzt. Diese Energie wird Enthalpie genannt und wird mit H abgekürzt.

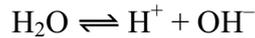
Reaktionen, bei denen Wärme freigesetzt wird, nennt man exotherm. Wird Energie verbraucht, handelt es sich um eine endotherme Reaktion. Wichtige Beispiele exothermer Reaktionen sind: Neutralisationen und die Reaktion starker Säuren oder Basen mit Wasser. Ein Beispiel für eine endotherme Reaktion ist die Umsetzung schwacher Säuren oder Basen mit Wasser. Die Lage des Gleichgewichts lässt sich auch durch Temperaturänderungen beeinflussen. Hierzu können Sie bei einer exothermen Reaktion die Wärme als Produkt auffassen; bei einer endothermen Reaktion als Edukt. Damit können Sie die gleichen Regeln wie bei den Komponenten anwenden.

Auch der Druck kann bei Reaktionen, bei denen einer oder mehrere Reaktionspartner gasförmig vorliegen, die Lage des Gleichgewichts beeinflussen. Nähere Informationen hierzu finden Sie z.B. im „Arbeitsbuch Chemie für Mediziner“.

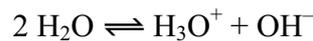
Alle diese „Zwänge“ folgen dem Prinzip des kleinsten Zwangs (Le Chatelier). Die Konstante K im Massenwirkungsgesetz ist selbst temperaturabhängig.

Dissoziation von Wasser

Wasser unterliegt im geringen Maße einer Eigendissoziation. Das bedeutet ein Zerfall in Ionen.



Oder genauer:



Für das Massenwirkungsgesetz gilt:

$$K_s = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Das Gleichgewicht für diese Reaktion liegt bei Raumtemperatur auf der Eduktseite, sodass man die Konzentration des Wassers als konstant ansehen kann. Von 10 Millionen Wassermolekülen zerfällt eines in Ionen. Daher gilt Folgendes:

$$K_s \times [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \frac{[\text{mol}^2]}{[\text{l}^2]}$$

Dies ist das Ionenprodukt des Wassers bei Raumtemperatur.

Im Wasser gilt:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/l} \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Aus historischen und praktischen Gründen verwendet man jedoch meist den negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, der pH-Wert genannt wird.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{und} \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Aus dem Ionenprodukt lässt sich Folgendes herleiten: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Bedenken Sie, dass aufgrund der logarithmischen Skala eine pH-Wertänderung um eins nach unten eine Verzehnfachung der H^+ -Konzentration bedeutet. Der pH-Wert des Blutes beträgt 7,4; der pH-Wert des Magens um 1,5. Die Differenz sind etwa sechs Zehnerpotenzen, das heißt, die H^+ -Konzentration ist im Magen eine Million mal größer als im Blut.

Ist der pH-Wert einer Lösung < 7 bezeichnet man die Lösung als sauer, ist er > 7 als basisch.

pH-Wert von Säuren und Basen

Stoffe, die den pH-Wert einer Lösung erniedrigen, nennt man Säuren, im umgekehrten Fall spricht man von Basen. Die Säure-Base-Theorie von Brønsted ist Grundlage für die pH-Wert-Berechnung. Um das Thema zu vertiefen, verweisen wir auf ein gutes Chemiebuch.

Säuren und Basen lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen:

1. Starke Säuren und Basen

Der pH-Wert einer starken Säure lässt sich aus der Konzentration leicht bestimmen, da man davon ausgeht, dass die Säure zu 100 % dissoziiert vorliegt. Für starke Basen gilt Analoges. Daher gelten folgende Rechenformeln:

$$\text{pH} = -\log(c_s \times w)$$

$$\text{pOH} = -\log(c_b \times w)$$

Bekannte starke Säuren sind: HCl Salzsäure, HNO_3 Salpetersäure, H_2SO_4 Schwefelsäure

Bekannte starke Basen sind: NaOH Natronlauge, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Calciumhydroxid

Rechenbeispiele:

- a) Berechnen Sie den pH-Wert einer 2 %igen Schwefelsäure.

MG = 98 g/mol; d = 1,02 g/ml

Zuerst muss die Konzentration der Schwefelsäure ermittelt werden. Beachten Sie, dass sich die Prozentangabe auf Gewichtsprozent bezieht. Die Umrechnung lässt sich leicht mittels eines Dreisatzes bewältigen. 2 g Säure sind in 100 g Lösung enthalten.

Dividiert man die Masse der Säure durch ihr Molekulargewicht und die Masse der Lösung durch ihre Dichte, erhält man die Beziehung Stoffmenge der Säure in ml Lösung.

$$\frac{m(\text{Säure})}{MG} \text{ entspricht } \frac{m(\text{Lösungsmittel})}{d}$$

$$\frac{2\text{g}}{98\text{g/mol}} \text{ Schwefelsäure in } \frac{100\text{g}}{1,02\text{g/ml}} \text{ Lösung}$$

$$0,0204 \text{ mol Schwefelsäure in } 98,04 \text{ ml Lösung}$$

Aus diesen Angaben lässt sich leicht die Konzentration ermitteln.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,0204 \text{ mol}}{0,09804 \text{ l}} = 0,208 \text{ mol/l}$$

Schwefelsäure, H_2SO_4 ist eine starke, zweiprotonige Säure. Es gilt:

$$\text{pH} = -\log(0,208 \times 2) = 0,38$$

Der pH-Wert beträgt 0,38.

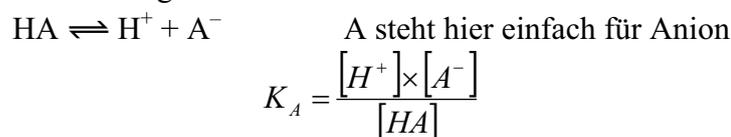
- b) Eine Lösung hat den pH-Wert von 3,5. Wie groß ist die H^+ -Konzentration?
Setzen Sie einfach in die Formel für den pH-Wert ein:

$$3,5 = -\log[\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3,5} = 3,16 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Die Wasserstoffionenkonzentration beträgt $3,16 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

2. Schwache Säuren und Basen

Bei schwachen Säuren und Basen muss man einen Ansatz über das Massenwirkungsgesetz machen, da sie nur wenig dissoziiert sind.



Der Index A bei der Konstante K steht für acid (Säure). Häufig finden Sie auch K_S . Da die Biochemie stark angelsächsisch geprägt ist, haben wir uns für K_A entschieden.

Nach Umformen und Vereinfachen erhält man:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log c_{\text{HA}})$$

Der $\text{p}K_A$ -Wert ist der negative Logarithmus des K_A -Werts. Er ist ein Maß für die Säurestärke. Je kleiner der $\text{p}K_A$ -Wert ist, desto stärker ist die Säure, das heißt je besser ist sie dissoziiert.

Für schwache Basen lässt sich Analoges herleiten:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \log c_{\text{BOH}})$$

Zu jeder Säure existiert eine dazugehörige so genannte korrespondierende Base. Solche korrespondierenden Säure-Base-Paare unterscheiden sich um ein H^+ -Ion. Für ein schwaches korrespondierendes Säure-Base-Paar gilt folgende Beziehung:

$$pK_A + pK_B = 14$$

Für die Berechnung der pH-Werte von Salzlösungen können Sie auch die Formeln für schwache Säuren und Basen verwenden. Genaueres entnehmen Sie einem Chemiebuch. Mittelstarke Säuren und Basen sind für die weiteren Betrachtungen nicht relevant und werden daher nicht behandelt.

Rechenbeispiel:

Berechnen Sie den pH-Wert einer 3 %igen Essigsäure.

$K_A = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $d = 1,01 \text{ g/ml}$, $MG = 60 \text{ g/mol}$

Die Konzentration wird genauso bestimmt wie in der Aufgabe mit der starken Säure.

$$\frac{3 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} \text{ Essigsäure in } \frac{100 \text{ g}}{1,01 \text{ g/ml}} \text{ Lösung}$$

$$0,05 \text{ mol Essigsäure in } 99,01 \text{ ml Lösung}$$

Aus diesen Angaben lässt sich leicht die Konzentration ermitteln.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,05 \text{ mol}}{0,09901 \text{ l}} = 0,505 \text{ mol/l}$$

Dann wird aus dem K_A -Wert der pK_A -Wert ermittelt. Die Berechnung erfolgt analog zur Definition des pH-Wertes.

$$pK_A = -\log(K_A) = -\log(1,7 \times 10^{-5}) = 4,77$$

Abschließend werden alle Angaben in die Formel für die schwache Säure eingesetzt.

$$pH = \frac{1}{2}(4,77 - \log 0,505) = 2,53$$

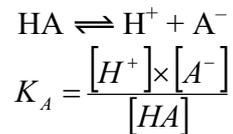
Der pH-Wert der Essigsäure beträgt 2,53.

Puffergleichung

Puffer spielen bei fast allen biochemischen Vorgängen eine wichtige Rolle. Sie dienen dazu, den pH-Wert konstant zu halten oder einen bestimmten pH-Wert zu erstellen. Ein Puffer besteht aus einem schwachen korrespondierenden Säure-Base-Paar. In der nachfolgenden Tabelle können Sie einige Beispiele zu Puffersystemen und dem pH-Bereich, indem sie die größte Wirksamkeit (maximale Pufferkapazität) haben, sehen.

Name	Korresp. Säure	Korresp. Base	Pufferbereich
Glycin/HCl	Gly^+	Gly^0	1,1 – 3,5
Essigsäure/Acetat	CH_3COOH	CH_3COO^-	3,6 – 5,6
Dihydrogenphosphat/ Hydrogenphosphat	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	5,0 – 8,0
Kohlensäure/ Hydrogencarbonat	$\text{CO}_2 (\text{H}_2\text{CO}_3)$	HCO_3^-	5,0 – 8,0
TRIS/HCl	Tris^+	Tris^0	7,2 – 9,0
Ammoniak/ Ammonium	NH_4^+	NH_3	8,0 – 10,5
Glycin/NaOH	Gly^0	Gly^-	8,5 – 12,9

Das Puffersystem Kohlensäure/Hydrogencarbonat ist das wichtigste Puffersystem im Blut. Der pH-Wert wird hierdurch auf 7,4 gehalten. In einem Puffersystem stehen die beiden Komponenten in folgender Beziehung:



Die logarithmische Form nennt man Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Im Prinzip kommt es bei einem Puffer nur auf das Verhältnis der beiden Komponenten zueinander an. Zugaben von Säure oder Base verschieben also lediglich das Verhältnis der Komponenten. Solange das schwache korrespondierende Säure-Base-Paar vorhanden ist, gibt es eine Pufferwirkung.

Rechenbeispiele:

- a) Wie viel ml einer 90 %igen Essigsäure und wie viel g Natriumacetat benötigen Sie, um einen Liter eines 2 molaren Acetatpuffers mit einem pH-Wert von 5 herzustellen?
 $\text{p}K_A = 4,77$; $\text{MG} = 60 \text{ g/mol}$; $d = 1,05 \text{ g/ml}$; $\text{MG} (\text{Natriumacetat}) = 82 \text{ g/mol}$
 Der Puffer ist hier als Summe seiner Komponenten angegeben. Zusammen mit der Puffergleichung führt das auf ein Gleichungssystem mit zwei Unbekannten hinaus. Beachten Sie, dass es sinnvoll ist, die Stoffmenge in die Summengleichung einzusetzen. Hierdurch wird das jeweils angegebene Volumen berücksichtigt.

$$n = c \times V = 2 \text{ mol/l} \times 1 \text{ l} = 2 \text{ mol}$$

$$\text{HOAc} + \text{NaOAc} = 2 \text{ mol}$$

$$5 = 4,77 + \log \frac{\text{NaOAc}}{\text{HOAc}}$$

Am einfachsten ist es die Puffergleichung nach HOAc aufzulösen und anschließend in die erste Gleichung einzusetzen.

$$0,23 = \log \frac{\text{NaOAc}}{\text{HOAc}} \Rightarrow 10^{0,23} = \frac{\text{NaOAc}}{\text{HOAc}} \Rightarrow \text{NaOAc} = 1,698 \times \text{HOAc}$$

$$\text{HOAc} + 1,698 \times \text{HOAc} = 2 \text{ mol} \Rightarrow \text{HOAc} = \frac{2 \text{ mol}}{2,698} = 0,741 \text{ mol}$$

NaOAc lässt sich leicht aus der ersten Gleichung ermitteln und beträgt 1,259 mol.

Noch ein kleiner Tipp: An diesem Zwischenergebnis lässt sich die Rechnung grob kontrollieren. Wenn der pH-Wert über dem pK-Wert liegt, ist mehr Base als Säure im Puffer vorhanden. Ist er niedriger, ist es umgekehrt. Bei Gleichstand liegt ein äquimolarer Puffer vor. Säure und Base stehen im Verhältnis 1:1. Nun muss nur noch die Masse von Natriumacetat und das Volumen der Essigsäure bestimmt werden.

Masse: $m = n \times \text{MG} = 1,258 \text{ mol} \times 82 \text{ g/mol} = 103,1 \text{ g}$

Volumen:

$$\frac{90 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} \text{ Essigsäure in } \frac{100 \text{ g}}{1,05 \text{ g/ml}} \text{ Lösung}$$

$$1,5 \text{ mol Essigsäure in } 95,24 \text{ ml Lösung}$$

$$0,741 \text{ mol in } x \text{ ml Lösung}$$

$$\Rightarrow x = \frac{0,741 \text{ mol} \times 95,24 \text{ ml}}{1,5 \text{ mol}} = 47,05 \text{ ml}$$

Für den Puffer werden 47,05 ml Essigsäure und 103,1 g Natriumacetat benötigt.

- b) Wie viel ml einer 90 %igen Essigsäure und wie viel g NaOH benötigen Sie, um 2 Liter eines 3 M Acetatpuffers mit pH 5,8 herzustellen?

$pK_A = 4,77$, $MG = 60 \text{ g/mol}$, $d = 1,05 \text{ g/ml}$; $MG (\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$

Auch hier stellen Sie ein Gleichungssystem auf. Auch hier wird der Summengleichung nicht die Konzentration, sondern die Stoffmenge eingesetzt.

$$n = c \times V = 3 \text{ mol/l} \times 2 \text{ l} = 6 \text{ mol}$$

$$\text{HOAc} + \text{NaOAc} = 6 \text{ mol}$$

$$5,8 = 4,77 + \log \frac{\text{NaOAc}}{\text{HOAc}}$$

Wieder die Puffergleichung nach HOAc auflösen und anschließend in die erste Gleichung einsetzen.

$$1,03 = \log \frac{\text{NaOAc}}{\text{HOAc}} \Rightarrow 10^{1,03} = \frac{\text{NaOAc}}{\text{HOAc}} \Rightarrow \text{NaOAc} = 10,72 \times \text{HOAc}$$

$$\text{HOAc} + 10,72 \times \text{HOAc} = 6 \text{ mol} \Rightarrow \text{HOAc} = \frac{6 \text{ mol}}{11,72} = 0,51 \text{ mol}$$

NaOAc lässt sich leicht aus der ersten Gleichung ermitteln und beträgt 5,49 mol.

Bei dieser Aufgabe entsteht der Puffer erst durch eine Reaktion. Es muss also eine Bilanz erstellt werden.

Bilanzgleichung:

	HOAc	+	NaOH	→	NaOAc	+	H ₂ O
VR:	6 mol		5,49 mol		0 mol		0 mol
NR:	0,51 mol		0 mol		5,49 mol		5,49 mol

Was wir berechnet haben, ist der Zustand nach der Reaktion (NR). Um den Puffer herzustellen, müssen die Stoffmengen vor der Reaktion (VR) bekannt sein. Sie müssen den Puffer daher zurückrechnen. Die Menge von NaOH entspricht der Stoffmenge der Base des Puffers. Essigsäure entspricht der Gesamtmenge beider Pufferkomponenten.

Berechnung der Masse und des Volumens:

NaOH: $m = n \times MG = 5,49 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 219,6 \text{ g}$

Essigsäure:

$$\frac{90 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} \text{ Essigsäure in } \frac{100 \text{ g}}{1,05 \text{ g/ml}} \text{ Lösung}$$

$$1,5 \text{ mol Essigsäure in } 95,24 \text{ ml Lösung}$$

$$6 \text{ mol} \quad \text{in } x \text{ ml Lösung}$$

$$\Rightarrow x = \frac{6 \text{ mol} \times 95,24 \text{ ml}}{1,5 \text{ mol}} = 381 \text{ ml}$$

Es werden 381 ml Essigsäure und 219,6 g NaOH benötigt.

Titrationen

Titrationen dienen zur Konzentrationsbestimmung von Lösungen. Sehr häufig sind Säure-Base-Titrationen, auf die wir uns in diesem Kapitel beschränken wollen. Redox- und komplexometrische Titrationen können Sie Ihrem Übungsheft zum biochemischen Praktikum entnehmen. Die unbekannte Stoffmenge oder Konzentration errechnet sich aus dem Verbrauch einer Lösung bekannter Konzentration. Der Äquivalenzpunkt ist durch eine Farbänderung oder durch so genannte Indikatoren erkennbar. Indikatoren sind Farbstoffe, die im Verlauf einer Reaktion eine Farbänderung durchlaufen. Es gilt folgende einfache Beziehung:

$$c_1 \times V_1 \times w_1 = c_2 \times V_2 \times w_2$$

Der Buchstabe *w* steht für die Wertigkeit, das heißt hier die Zahl der dissoziierbaren Protonen oder Hydroxidionen.

Rechenbeispiel:

Welche Konzentration haben 24 ml Schwefelsäure (H_2SO_4), wenn zur Neutralisation 15 ml 0,4 M NaOH benötigt werden?

Setzen Sie einfach in obige Formel ein und lösen nach der unbekannt Konzentration auf. Beachten Sie, dass Schwefelsäure zweiwertig ist.

$$c_1 \times 24 \text{ ml} \times 2 = 0,4 \text{ mol/l} \times 15 \text{ ml} \times 1$$

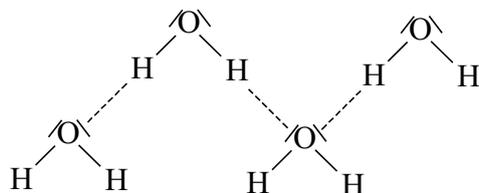
$$c_1 = \frac{0,4 \text{ mol/l} \times 15 \text{ ml} \times 1}{24 \text{ ml} \times 2} = 0,125 \text{ mol/l}$$

Die Schwefelsäure ist 0,125 M. Weitere Beispiele zu diesem Thema finden Sie im „Arbeitsbuch Chemie für Mediziner“.

Die Wechselwirkung des Wassers mit anderen Molekülen

Wasserstoffbrückenbindungen

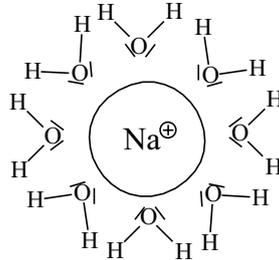
Wasserstoffbrückenbindungen gehören zu den intermolekularen Wechselwirkungen. Sie treten immer dann auf, wenn ein Wasserstoffatom kovalent an ein Nichtmetall hoher Elektronegativität (N, O) gebunden ist. Wasser ist durch H-Brücken stark vernetzt. Die Tatsache, dass es bei Raumtemperatur flüssig ist, ist eine Folge der Wasserstoffbrücken.



Für Proteine, DNA und andere Makromoleküle ist die Wasserstoffbrücke ein sehr wichtiges strukturbestimmendes Element. Lesen Sie hierzu die Kapitel 4 Aminosäure und Proteine und das Kapitel 15 DNA.

Ion-Dipol-Wechselwirkung

Wasser ist als starker Dipol in der Lage, Ionen zu solvatisieren, das heißt mit einer Hydrathülle aus Wassermolekülen zu umgeben. Gelöste Ionen sind in H_2O daher nie „nackt“ zu finden.



Im gezeigten Beispiel ist ein Natrium-Kation solvatisiert worden. Die Hydrathülle besteht aus mehreren übereinander liegenden Wasserschichten, die sich aber nicht anschaulich visualisieren lassen. Größere Ionen haben aber nicht unbedingt größere Hydrathüllen. Z. B. ist die Hydrathülle des Kaliums kleiner als die des Natriums, obwohl das Kaliumkation größer als das Natriumkation ist. Auch in Wasser gelöste Proteine sind mit einer Hydrathülle umgeben. Fügt man eine Salzlösung hoher Konzentration hinzu, so entziehen die eingebrachten Ionen dem Protein die Hydrathülle. Die Folge ist, dass das Protein nicht mehr löslich ist und ausfällt. Diesen Vorgang bezeichnet man als Aussalzen (Kapitel 3 Aminosäuren und Proteine).

Aufgaben zur Chemie des Wassers

A 1.01 Wie verändert sich nach dem Massenwirkungsgesetz bei folgender Reaktion $A + B \rightleftharpoons C + D$ das Verhältnis von $[C]/[A]$, wenn $[D]$ verringert wird und $[B]$ unverändert bleibt?

Wie verändert sich K , wenn B vollständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird?

A 1.02 Die folgenden drei Reaktionen haben unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 und K_3 . Es gilt: $K_1 > K_2 > K_3$.



a) Welches Produkt liegt im Verhältnis zum Edukt in der höchsten Konzentration vor?

b) Welches Produkt liegt im Verhältnis zum Edukt in der niedrigsten Konzentration vor?

A 1.03 Wasserstoffbrückenbindungen sind schwach und können durch thermische Energie gebrochen werden, sie tragen dennoch zur Spezifität der Interaktionen zwischen Makromolekülen bei. Nennen Sie ein Beispiel.

A 1.04 Wieso ist Wasser ein hervorragendes Lösungsmittel für Ionen?

A 1.05 Beschreiben Sie kurz die Struktur von Eis.

A 1.06 Was haben van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken gemeinsam?

A 1.07 Bei der Reaktion: $A + B \rightleftharpoons C + D$ wird D selektiv in einer Folgereaktion verbraucht. Wie wird dadurch die Konzentration von C beeinflusst?

A 1.08 In welcher Form liegen H^+ -Ionen im wässrigen Lösungsmittel vor?

A 1.09 Berechnen Sie das Ionenprodukt des Wassers, wenn die Dissoziationskonstante K bei $25^\circ C$ $1,8 \times 10^{-16}$ beträgt und ein Liter Wasser $55,5$ Mol enthält. Wie kann man aus dem Ionenprodukt den pH-Wert des Wassers herleiten?

A 1.10 a) Wie ist der pH-Wert definiert?

b) Wie groß ist der pH-Wert in reinem Wasser?

c) Wie groß ist das Verhältnis zwischen H^+ und OH^- in reinem Wasser?

A 1.11 Wie viele Wasserstoffionen gibt es in einem Liter reinen Wasser?
($N = 6,022 \times 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$)

A 1.12 a) Magensaft hat einen pH-Wert von 1,8. Berechnen Sie die H^+ -Konzentration.

b) Sie haben eine H^+ -Konzentration von $10^{-7,4} \text{ Mol/l}$. Berechnen Sie den pH-Wert.

A 1.13 Welche Eigenschaften muss eine Substanz haben, um als pH-Indikator zu dienen?

A 1.14 a) Definieren Sie den pK_S -Wert (auch pK_a -Wert genannt).

b) In welchen Bereichen der Titrationskurve einer schwachen Säure stellen Sie eine Pufferwirkung fest?

A 1.15 Berechnen Sie:

- Die H^+ -Konzentration, den pH-Wert, den pOH-Wert und die OH^- -Konzentration einer 0,1 M HCl-Lösung,
- den pH-Wert einer 0,1 M H_2SO_4 -Lösung und
- den pH-Wert einer 0,1 M Essigsäure ($pK_S = 4,77$).

A 1.16 Berechnen Sie folgende pH-Werte:

- 0,5 M Salzsäure, 1 M Natronlauge
- 5 %igen (Gew. %) Essigsäure (Aceto Balsamico),
 $K_a = 1,7 \times 10^{-5}$ Mol/l, $d = 1,02$ g/ml, MG = 60 g/mol

A 1.17 Berechnen Sie die Normalität einer KOH-Lösung, wenn bei der Titration von 20 ml Lauge 10 ml einer 20 %igen Schwefelsäure verbraucht werden.
Dichte $H_2SO_4 = 1,1$ g/ml; MG = 98 g/mol

A 1.18 a) Sie haben 10 ml einer Valinlösung mit 10 ml 30 %iger Formaldehydlösung versetzt und nach 10 min mit 15 ml 0,1 N NaOH bis zum Umschlag von Phenolphthalein titriert. Wie hoch ist die Valinkonzentration in g/l (MG 117,1 g/Mol)?
b) Hätten Sie ohne Formaldehydzugabe mehr oder weniger NaOH zum Erreichen des Umschlagpunktes von Phenolphthalein benötigt?

A 1.19 Wie viel ml einer 0,2 N Schwefelsäure werden benötigt, um 10 g NaOH; MG 40 g/Mol zu neutralisieren?

A 1.20 Wie verändert sich die H_2CO_3 -Konzentration, wenn der Partialdruck von CO_2 erniedrigt wird?

A 1.21 Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für folgende Reaktion in der logarithmischen Form: Säure \rightleftharpoons Base + H^+
Welchen Namen hat die logarithmische Form?

A 1.22 Welche der folgenden Substanzen können eine physiologische Pufferwirkung ausüben: Schwefelsäure; Phosphorsäure; Ammoniak; Natronlauge; Kohlensäure; Glycin; Histidin?

A 1.23 Wie kann eine schwache Base eine Pufferwirkung ausüben?

A 1.24 Wie viel ml einer 90 %igen Essigsäure und wie viel g Kaliumacetat benötigen Sie, um 2 l eines 5 M Kaliumacetatpuffers mit einem pH von 5,3 herzustellen?
(Essigsäure: $pK_a = 4,7$; MG = 60 g/Mol; $d = 1,05$ g/ml; Kaliumacetat: MG = 98 g/Mol)

A 1.25 Wie viel ml 96 %ige Essigsäure (Gew. %) und wie viel ml einer 10 M Natronlauge benötigen Sie, um 0,5 l eines 3 M Acetatpuffers mit pH 4,8 herzustellen?
(pK_S HOAc: 4,7 ; MG HOAc: 60 g/Mol; Dichte HOAc: 1,06 g/ml)

A 1.26 Wie viel g Glycin (zwitterionische Form) und wie viel ml 10 %ige (Gew. %) Natronlauge benötigen Sie, um 2 l eines 1 M Glycinpuffers mit pH 9 herzustellen?
(pK_{S2} Glycin: 9,6. MG Glycin: 75 g/Mol, MG NaOH: 40 g/Mol, Dichte der Natronlauge: 1,11 g/ml)

- A 1.27 Wie viel ml 33 %ige (Gew. %) Salzsäure und wie viel g Tris-Base benötigen Sie, um 2 l eines 1 M Tris-Puffers mit pH 8,3 herzustellen?
(MG Tris-Base 121 g/Mol, $pK_S = 9$; Dichte Salzsäure 1,16 g/ml, MG(HCl): 36,5g/Mol)
- A 1.28 Divalente Kationen sind an vielen biochemischen und physiologischen Reaktionen beteiligt. Wodurch können Sie diese Reaktionen in vitro (z.B. in einer Blutprobe) unterdrücken?

Aufgaben Multiple Choice zur Chemie des Wassers

- A 1.29 Durch Mischen von Lösungen der nachfolgenden Substanzen lässt sich eine Pufferlösung mit einem pH-Wert von 5,0 herstellen ($pK_S(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$):

- 1: Essigsäure und Natriumacetat
- 2: Essigsäure und Natronlauge
- 3: Salzsäure und Natriumacetat
- 4: Salzsäure und Natronlauge

- A: nur 1, 2 und 3 sind richtig
 B: nur 1 und 3 sind richtig
 C: nur 2 und 4 sind richtig
 D: nur 4 ist richtig
 E: alle sind richtig

- A 1.30 In wässrigen Lösungen, die nur ein korrespondierendes Säure-Base-Paar enthalten, ist die Pufferkapazität nur vom Konzentrationsverhältnis Säure/korrespondierende Base abhängig, weil der pH-Wert einer Pufferlösung nur vom Konzentrationsverhältnis Säure/korrespondierende Base abhängig ist.

Antwort	Aussage 1	Aussage 2	Verknüpfung
A	richtig	richtig	richtig
B	richtig	richtig	falsch
C	richtig	falsch	-
D	falsch	richtig	-
E	falsch	falsch	-

- A 1.31 Um welchen Betrag ändert sich der pH-Wert eines 0,5 molaren Phosphatpuffers ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-} = 1$; $pK_2 = 7$; $\text{pH} = 7$) beim Verdünnen mit Wasser um den Faktor 5?
 A: 5
 B: 2
 C: 0,5
 D: 0,2
 E: gar nicht

A 1.32 Wie stark ändert sich der pH-Wert eines Hydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers mit einer HCO_3^- -Konzentration von 24 mmol/l, einer CO_2 -Konzentration von 1,2 mmol/l und einem pH-Wert von 7,4 wenn man den CO_2 -Partialdruck über der Lösung verdoppelt? Der pH-Wert:

A: steigt auf pH 7,7

B: ändert sich nicht

C: sinkt auf 7,1

D: sinkt auf 6,7

E: sinkt auf 6,4

A 1.33 Welche Aussagen zu Säuren/Basen und Puffern sind richtig?

1: Der pH-Wert ist gleich dem Logarithmus der OH^- -Ionen Konzentration.

2: Die Summe von pH-Wert und pOH-Wert einer verdünnten wässrigen Lösung ist gleich 0.

3: Die Summe von pH-Wert und pOH-Wert einer verdünnten wässrigen Lösung ist gleich 7.

4: Das Formation ist die konjugierte Base der Ameisensäure.

A: nur 1, 2 und 3 sind richtig

B: nur 1 und 3 sind richtig

C: nur 2 und 4 sind richtig

D: nur 4 ist richtig

E: alle sind richtig

A 1.34 Kohlendioxid wird bei 25 °C in Wasser eingeleitet, bis die Lösung ca. 0,01 molar ist. Der pK_s -Wert beträgt 6,4. Welche Aussage trifft nicht zu?

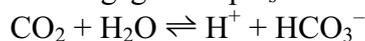
A: Kohlendioxid ist überwiegend physikalisch gelöst.

B: Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser ist bei gegebener Temperatur vom Druck abhängig.

C: Kohlendioxid liegt vorwiegend als undissoziierte Kohlensäure vor, entsprechend der Gleichung: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

D: Der pH-Wert der Lösung beträgt etwa 4,2.

E: Der angegebene pK_s -Wert ergibt sich aus dem Gleichgewicht:



A 1.35 Welche Aufgaben zu Säuren/Basen und Puffersystemen sind richtig?

1: Der pH-Wert ist definiert als negativer Logarithmus der H^+ -Ionen-Konzentration.

2: Der pK -Wert ist definiert als negativer Logarithmus der Dissoziationskonstante.

3: Für stark verdünnte wässrige Lösungen bezieht man die Konzentration des Wassers in die Dissoziationskonstante mit ein.

4: Ein Puffer puffert optimal im Bereich seines pK -Wertes.

A: nur 1, 2 und 3 sind richtig

B: nur 1 und 3 sind richtig

C: nur 2 und 4 sind richtig

D: nur 4 ist richtig

E: alle sind richtig

Lösungen zur Chemie des Wassers

L 1.01 $[C]/[A]$ wird größer, K bleibt gleich.

L 1.02 a) B b) F

L 1.03 Basenpaare in der DNA

L 1.04 Wasser ist ein starker Dipol (gewinkelte Struktur, hohe Elektronegativitäts-Differenz), der durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit Ionen wechselwirken kann.

L 1.05 Über Wasserstoffbrücken gebildete kristalline Struktur des H_2O .

L 1.06 Intermolekulare Wechselwirkung, die einen Dipol voraussetzen.

L 1.07 Die Konzentration an C wird erhöht.

L 1.08 H_3O^+

L 1.09 Setzen Sie in das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation von Wasser ein:

$$1,8 \times 10^{-16} \text{ mol/l} = \frac{[H^+] \times [OH^-]}{55,5 \text{ mol/l}} \Rightarrow [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

In Wasser gilt $[H^+] = [OH^-] \rightarrow \text{pH} = \text{pOH}$

Das Ionenprodukt des Wassers lautet: $[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$

Da in Wasser $\text{pH} = \text{pOH}$ kann man einsetzen: $\rightarrow \text{pH} + \text{pH} = 14 \rightarrow 2 \text{ pH} = 14 \quad \text{pH} = 7$

L 1.10 a) $\text{pH} = -\log[H_3O^+]$ b) $\text{pH} = 7$ c) $[H^+] = [OH^-]$

L 1.11 Die Konzentration an H^+ beträgt 10^{-7} mol/l . Nach Multiplikation mit der Avogadro-Konstante ergeben sich $6,022 \times 10^{16}$ Wasserstoffionen pro Liter.

L 1.12 a) Einsetzen in die Formel für den pH-Wert:

$$1,8 = -\log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-1,8} = 0,0158 \text{ M} \quad c = 0,0158 \text{ M}$$

b) Einsetzen in die Formel für den pH-Wert: $\text{pH} = -\log 10^{-7,4} = 7,4$

L 1.13 Die Substanz muss eine schwache Säure sein, die pH-Wert-abhängig die Farbe ändert.

L 1.14 a) Negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstante einer Säure.

b) Eine pH-Einheit um den pK_s -Wert.

L 1.15 Salzsäure ist eine starke Säure:

- $[H^+] = 0,1 \text{ mol/l}$; $\text{pH} = -\log 0,1 = 1$; $[OH^-] = 10^{-13} \text{ mol/l}$; $\text{pOH} = 13$

Auch Schwefelsäure ist eine starke Säure und außerdem zweiwertig:

- $\text{pH} = -\log(0,1 \times 2) = 0,7$

Für die Essigsäure verwenden Sie die Formel für die schwache Säure:

$$- pH = \frac{1}{2}(4,77 - \log 0,1) = 2,885$$

L 1.16 Verwenden Sie wie in L 1.15 die Formel für die starke Säure:

$$- pH = -\log 0,5 = 0,3$$

Natronlauge ist eine starke Base:

$$- pOH = -\log 1 = 0 \Rightarrow pH = 14 - 0 = 14$$

Bei der Essigsäure müssen Sie in zwei Nebenrechnungen erst die Konzentration und den pK_A -Wert ermitteln. Die so gewonnenen Werte setzen Sie in die Formel für die schwache Säure ein:

$$\frac{5 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} \text{ Essigsäure in } \frac{100 \text{ g}}{1,02 \text{ g/ml}} \text{ Lösung}$$

$$0,083 \text{ mol Essigsäure in } 98,04 \text{ ml Lösung}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,083 \text{ mol}}{0,09804 \text{ l}} = 0,847 \text{ mol/l}$$

$$pK_A = -\log(K_A) = -\log(1,7 \times 10^{-5}) = 4,77$$

$$pH = \frac{1}{2}(4,77 - \log 0,847) = 2,42$$

L 1.17 Hier handelt es sich um eine Neutralisation, bei der die Normalität gesucht ist. Die Normalität ist ein Konzentrationsmaß, das die Wertigkeit berücksichtigt. Im Falle der Natronlauge ($w = 1$) entspricht dies der Konzentration.

Zuerst muss die Konzentration der Schwefelsäure ermittelt werden.

$$\frac{20 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} \text{ Schwefelsäure in } \frac{100 \text{ g}}{1,1 \text{ g/ml}} \text{ Lösung} \quad c = \frac{n}{V} = \frac{0,204 \text{ mol}}{0,0909 \text{ l}} = 2,24 \text{ mol/l}$$

$$0,204 \text{ mol Schwefelsäure in } 90,91 \text{ ml Lösung}$$

Dann verwenden Sie die Neutralisationsformel:

$$c_1 \times 20 \text{ ml} \times 1 = 2,24 \text{ mol/l} \times 10 \text{ ml} \times 2$$

$$c_1 = \frac{2,24 \text{ mol/l} \times 10 \text{ ml} \times 2}{20 \text{ ml} \times 1} = 2,24 \text{ mol/l}$$

Die Natronlauge ist 2,24 normal.

L 1.18 a) Auch in diesem Fall handelt es sich um eine Titration. Das zugesetzte Formaldehyd dient zur Blockierung der Aminogruppe des Valins, sodass eine einfache Titration des nunmehr einwertigen Valins erfolgen kann.

$$c_1 \times 10 \text{ ml} \times 1 = 0,1 \text{ mol/l} \times 15 \text{ ml} \times 1$$

$$c_1 = \frac{0,1 \text{ mol/l} \times 15 \text{ ml} \times 1}{10 \text{ ml} \times 1} = 0,15 \text{ mol/l}$$

Berechnung der Grammkonzentration:

$$c_g = c \times MG = 0,15 \text{ mol/l} \times 117,1 \text{ g/mol} = 17,565 \text{ g/l}$$

b) Wenn man die Titration im Säuern startet, natürlich mehr, da die Aminogruppe auch ein Proton abgeben kann.

L 1.19 Für Schwefelsäure ist die Normalität angegeben. Daher ist die Wertigkeit 1. Für die Natronlauge wird zuerst die Stoffmenge ermittelt.

$$n = \frac{m}{MG} = \frac{10 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0,25 \text{ mol}$$

Dann setzen Sie in die Neutralisationsformel ein.

$$0,2 \text{ mol/l} \times V_1 \times 1 = 0,25 \text{ mol} \times 1 \Rightarrow V_1 = \frac{0,25 \text{ mol}}{0,2 \text{ mol/l}} = 1,25 \text{ l} \Rightarrow 1250 \text{ ml}$$

L 1.20 Wird verringert, da sich das Gleichgewicht in Richtung CO_2 (Gas) verschiebt.

$$\text{L 1.21 } \text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]} \quad \text{Henderson- Hasselbalch- Gleichung}$$

L 1.22 Kohlensäure und Histidin bei pH 7,4 (im Harn zusätzlich Ammoniakpuffer).

L 1.23 Indem man die Base mit ihrer korrespondierenden Säure versetzt oder diese korrespondierende Säure durch die Protonierung mit einem Protonendonator (einer anderen Säure) bildet.

L 1.24 Stellen Sie ein Gleichungssystem auf:

$$n = c \times V = 5 \text{ mol/l} \times 2 \text{ l} = 10 \text{ mol}$$

$$\text{HOAc} + \text{KOAc} = 10 \text{ mol} \quad 5,3 = 4,7 + \log \frac{\text{KOAc}}{\text{HOAc}}$$

Lösen Sie die Puffergleichung nach HOAc auf und setzen anschließend in die erste Gleichung ein.

$$0,6 = \log \frac{\text{KOAc}}{\text{HOAc}} \Rightarrow 10^{0,6} = \frac{\text{KOAc}}{\text{HOAc}} \Rightarrow \text{KOAc} = 3,98 \times \text{HOAc}$$

$$\text{HOAc} + 3,98 \times \text{HOAc} = 10 \text{ mol} \Rightarrow \text{HOAc} = \frac{10 \text{ mol}}{4,98} = 2 \text{ mol}$$

KOAc lässt sich leicht aus der ersten Gleichung ermitteln und beträgt 8 mol. Nun müssen nur noch die Masse von Kaliumacetat und das Volumen der Essigsäure bestimmt werden.

$$\text{Masse: } m = n \times MG = 8 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 784 \text{ g}$$

Volumen:

$$\frac{90 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} \text{ Essigsäure in } \frac{100 \text{ g}}{1,05 \text{ g/ml}} \text{ Lösung}$$

$$1,5 \text{ mol Essigsäure in } 94,24 \text{ ml Lösung}$$

$$2 \text{ mol} \quad \text{in } x \text{ ml Lösung}$$

$$\Rightarrow x = \frac{2 \text{ mol} \times 94,24 \text{ ml}}{1,5 \text{ mol}} = 127 \text{ ml}$$

Es werden 127 ml 90 %ige Essigsäure und 784 g Kaliumacetat benötigt.

L 1.25 Auch hier wird ein Gleichungssystem aufgestellt.

$$n = c \times V = 3 \text{ mol/l} \times 0,5 \text{ l} = 3 \text{ mol}$$

$$\text{HOAc} + \text{NaOAc} = 3 \text{ mol}$$

$$4,8 = 4,7 + \log \frac{\text{NaOAc}}{\text{HOAc}}$$

In der Puffergleichung nach HOAc auflösen und anschließend in die erste Gleichung einsetzen.

$$0,1 = \log \frac{\text{NaOAc}}{\text{HOAc}} \Rightarrow 10^{0,1} = \frac{\text{NaOAc}}{\text{HOAc}} \Rightarrow \text{NaOAc} = 1,259 \times \text{HOAc}$$

$$\text{HOAc} + 1,259 \times \text{HOAc} = 1,5 \text{ mol} \Rightarrow \text{HOAc} = \frac{1,5 \text{ mol}}{2,259} = 0,664 \text{ mol}$$

NaOAc lässt sich leicht aus der ersten Gleichung ermitteln und beträgt 0,836 mol. Bei dieser Aufgabe entsteht der Puffer erst durch eine Reaktion. Es muss also eine Bilanz erstellt werden.

Bilanzgleichung:

	HOAc	+	NaOH	→	NaOAc	+	H ₂ O
VR:	1,5 mol		0,836 mol		0 mol		0 mol
NR:	0,664 mol		0 mol		0,836 mol		0,836 mol

Aus den Angaben vor der Reaktion lassen sich die benötigten Mengen errechnen.

$$\text{NaOH: } V = \frac{n}{c} = \frac{0,836 \text{ mol}}{10 \text{ mol/l}} = 0,0836 \text{ l} \Rightarrow V = 83,6 \text{ ml}$$

Essigsäure:

$$\begin{aligned} & \frac{96 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} \text{ Essigsäure in } \frac{100 \text{ g}}{1,06 \text{ g/ml}} \text{ Lösung} \\ & 1,6 \text{ mol Essigsäure in } 94,33 \text{ ml Lösung} \\ & 1,5 \text{ mol} \quad \quad \quad \text{in } x \text{ ml Lösung} \\ \Rightarrow & x = \frac{1,5 \text{ mol} \times 94,33 \text{ ml}}{1,6 \text{ mol}} = 88,4 \text{ ml} \end{aligned}$$

Es werden 83,6 ml NaOH und 88,4 ml 96 %ige Essigsäure benötigt.

L 1.26 Glycin kann zwei Puffersysteme bilden. Beim verlangten pH-Wert besteht das Puffersystem aus den Komponenten Gly⁰/Gly⁻. Ansonsten gehen Sie wie bei L 1.25 vor.

$$n = c \times V = 1 \text{ mol/l} \times 2 \text{ l} = 2 \text{ mol}$$

$$\text{Gly}^0 + \text{Gly}^- = 2 \text{ mol}$$

$$9 = 9,6 + \log \frac{\text{Gly}^-}{\text{Gly}^0}$$

In der Puffergleichung nach Gly⁰ auflösen und anschließend in die erste Gleichung einsetzen.

$$-0,6 = \log \frac{\text{Gly}^-}{\text{Gly}^0} \Rightarrow 10^{-0,6} = \frac{\text{Gly}^-}{\text{Gly}^0} \Rightarrow \text{Gly}^- = 0,251 \times \text{Gly}^0$$

$$\text{Gly}^0 + 0,251 \times \text{Gly}^0 = 2 \text{ mol} \Rightarrow \text{Gly}^0 = \frac{2 \text{ mol}}{1,251} = 1,6 \text{ mol}$$

Gly^- erhält man nach Einsetzen aus der ersten Gleichung: $\text{Gly}^- = 0,4 \text{ mol}$.

Bilanzgleichung:

$$\text{Gly}^0 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Gly}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$$

VR:	2 mol		0,4 mol		0 mol		0 mol		0 mol
NR:	1,6 mol		0 mol		0,4 mol		0,4 mol		0,4 mol

Masse Glycin: $m = n \times MG = 2 \text{ mol} \times 75 \text{ g/mol} = 150 \text{ g}$

Volumen NaOH:

$$\frac{10 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} \text{ NaOH in } \frac{100 \text{ g}}{1,11 \text{ g/ml}} \text{ Lösung}$$

$$0,25 \text{ mol NaOH in } 90,09 \text{ ml Lösung}$$

$$0,4 \text{ mol} \quad \text{in } x \text{ ml Lösung}$$

$$\Rightarrow x = \frac{0,4 \text{ mol} \times 90,09 \text{ ml}}{0,25 \text{ mol}} = 144 \text{ ml}$$

Es werden 150 g Glycin und 144 ml NaOH benötigt.

L 1.27 Beim Tris-Puffer sind es die Komponenten Tris^0 und Tris^+ die Sie benötigen.

Gleichungssystem: $n = c \times V = 1 \text{ mol/l} \times 2 \text{ l} = 2 \text{ mol}$

$$\text{Tris}^0 + \text{Tris}^+ = 2 \text{ mol}$$

$$8,3 = 9 + \log \frac{\text{Tris}^0}{\text{Tris}^+}$$

In der Puffergleichung nach Tris^0 auflösen und anschließend in die erste Gleichung einsetzen.

$$-0,7 = \log \frac{\text{Tris}^0}{\text{Tris}^+} \Rightarrow 10^{-0,7} = \frac{\text{Tris}^0}{\text{Tris}^+} \Rightarrow \text{Tris}^0 = 0,2 \times \text{Tris}^+$$

$$\text{Tris}^+ + 0,2 \times \text{Tris}^+ = 2 \text{ mol} \Rightarrow \text{Tris}^+ = \frac{2 \text{ mol}}{1,2} = 1,67 \text{ mol}$$

Tris^0 erhält man nach Einsetzen aus der ersten Gleichung: $\text{Tris}^0 = 0,33 \text{ mol}$.

Bilanzgleichung:

$$\text{Tris}^0 + \text{HCl} \rightarrow \text{Tris}^+ + \text{Cl}^-$$

VR:	2 mol		1,67 mol		0 mol		0 mol
NR:	0,33 mol		0 mol		1,67 mol		1,67 mol

Masse Trisbase: $m = n \times MG = 2 \text{ mol} \times 121 \text{ g/mol} = 242 \text{ g}$

Volumen HCl:

$$\frac{33 \text{ g}}{36,5 \text{ g/mol}} \text{ HCl in } \frac{100 \text{ g}}{1,16 \text{ g/ml}} \text{ Lösung}$$

$$0,904 \text{ mol HCl in } 86,2 \text{ ml Lösung}$$

$$1,67 \text{ mol} \quad \text{in } x \text{ ml Lösung}$$

$$\Rightarrow x = \frac{1,67 \text{ mol} \times 86,2 \text{ ml}}{0,904 \text{ mol}} = 159,2 \text{ ml}$$

Es werden 242 g Tris-Base und 159,2 ml 33 %ige HCl benötigt.

L 1.28 Mit EDTA oder Citrat wird z.B. Ca^{2+} komplexiert.

Lösungen Multiple Choice zur Chemie des Wassers

L 1.29 Lösung A

L 1.30 Lösung D

L 1.31 Lösung E

L 1.32 Lösung C

L 1.33 Lösung D

L 1.34 Lösung E

L 1.35 Lösung E

Biochemische Methoden

Um biochemische Prozesse zu beobachten und zu untersuchen, gibt es viele Möglichkeiten. Einige wichtige Methoden werden im Folgenden beschrieben.

Photometrie

Mithilfe der *Photometrie* lassen sich Konzentration bzw. Konzentrationsänderungen bestimmen. Die Photometrie ist ein sehr empfindliches Verfahren, mit dem sehr kleine Konzentrationen sicher erfassbar sind. Dazu wird eine Probe von monochromatischem Licht, das ist Licht einer bestimmten Wellenlänge durchstrahlt. Dabei kommt es zu einer Abschwächung der Intensität durch Absorption. Die Absorption ist abhängig von der Schichtdicke und der Konzentration der Lösung. Durch einen differentiellen Ansatz kann man zeigen:

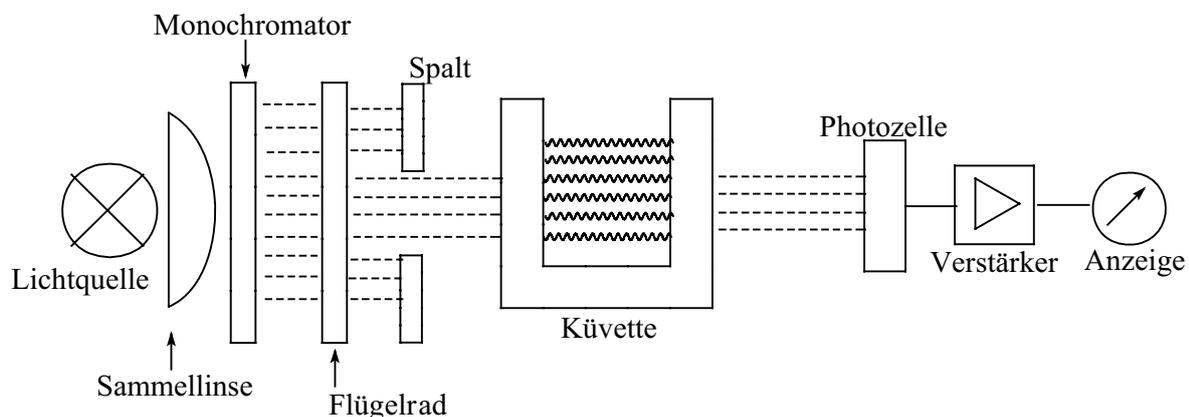
$$\log \frac{I_0}{I} = \text{Absorption}$$

Hierbei ist I_0 die eingestrahlte Lichtintensität (100 %) und I die Restintensität. Die Absorption ist der Konzentration c und der Schichtdicke d proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist eine Stoffkonstante und wird als molarer Extinktionskoeffizient ε angegeben. Es gilt:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times c \times d$$

Diese Gleichung wird als *Lambert-Beer'sches Gesetz* bezeichnet.

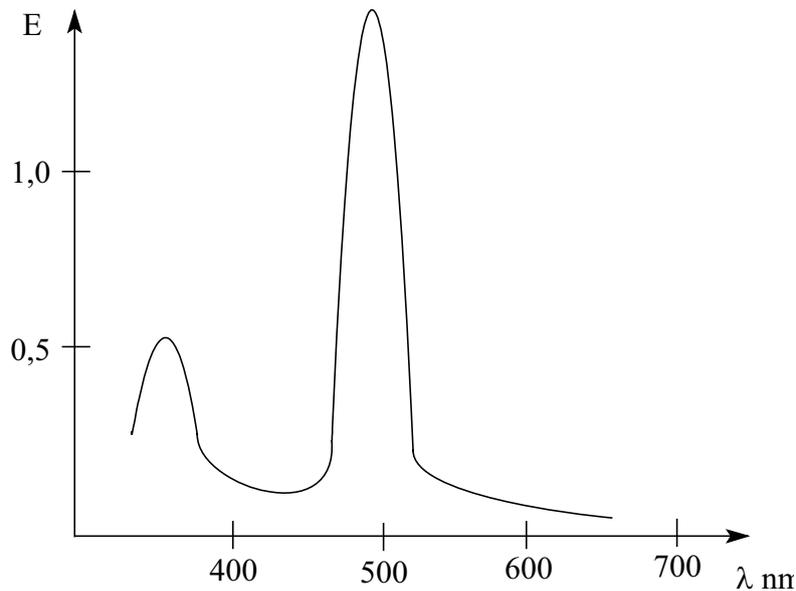
Schematische Darstellung eines Photometers:



Kurze Erläuterung:

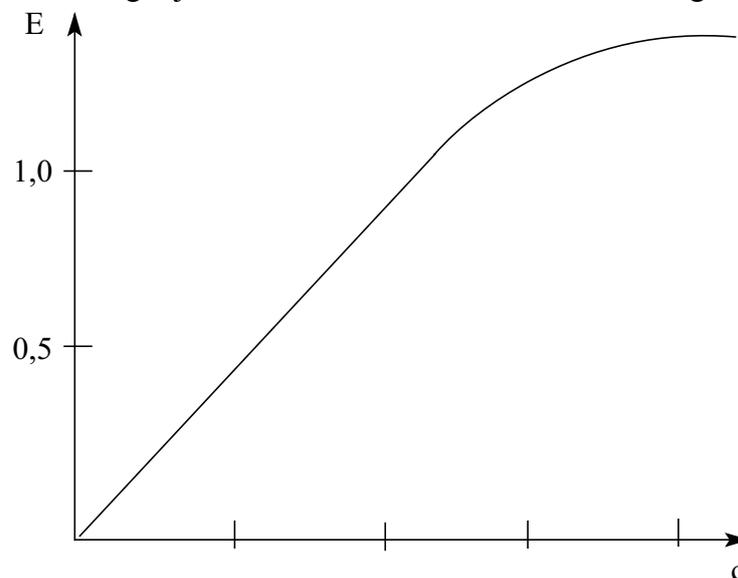
Als Lichtquelle dient eine Wolfram- oder Quecksilberdampfampe. Das Licht wird mit der Sammellinse parallel durch den Monochromator geleitet, dadurch erhält man Licht einer bestimmten Wellenlänge. Das Flügelrad dient zum Zerhacken des Lichtstrahls in kurze Pulse, die durch einen Wechselstromverstärker verstärkt werden. Dadurch werden Störungen durch äußeres Licht erfassbar und subtrahiert. Nach Durchtritt durch den Spalt trifft das Licht auf die Küvette, die die Probelösung enthält. Das Restlicht trifft auf eine Photozelle, wird verstärkt und zur Anzeige gebracht.

Um einen Stoff photometrisch bestimmen zu können, muss die Wellenlänge des Lichts bekannt sein bei der ein Absorptionsmaximum vorliegt.



Im oben stehenden Diagramm befindet sich das Absorptionsmaximum bei 500 nm. Das heißt, Messungen sollten bei Licht dieser Wellenlänge erfolgen.

Zur Konzentrationsbestimmung benötigt man entweder einen Standard oder man muss eine Eichgerade aufstellen, bei der die Extinktion gegen die Konzentration aufgetragen wird. Das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt jedoch nur im linearen Bereich der Eichgerade.



Bei Messungen sind Trübungen und Bläschen zu vermeiden, da hierdurch das Licht stärker gestreut bzw. reflektiert wird und damit eine zu hohe Konzentration vorgetäuscht wird. Im Falle von Blutserum können Spuren von Fibrin zu Trübungen führen.

Ein Rechenbeispiel:

Bei einer photometrischen Bestimmung werden 4 ml einer Proteinlösung mit 8 ml Wasser verdünnt. 1,5 ml dieser Lösung werden mit dem Biuret-Reagenz versetzt und ergeben eine Extinktion von 0,40. 2 ml einer Standardproteinlösung mit der Konzentration 5 mg/ml ergeben mit dem gleichen Volumen Biuret-Reagenz eine Extinktion von 0,25. Welche Konzentration in mg/ml hat die unbekannte Proteinlösung?

Als erstes muss der Verdünnungsfaktor ermittelt werden: $Vd = \frac{V_{gesamt}}{V_{betrachtet}} = \frac{4\text{ ml} + 8\text{ ml}}{4\text{ ml}} = 3$

Danach kann man durch Anwendung eines Dreisatzes zu folgender Formel kommen:

$$c_{\text{Probe}} = \frac{E_P}{E_{St}} \times \frac{V_{St}}{V_P} \times c_{St} \times \frac{Vd_P}{Vd_{St}}$$

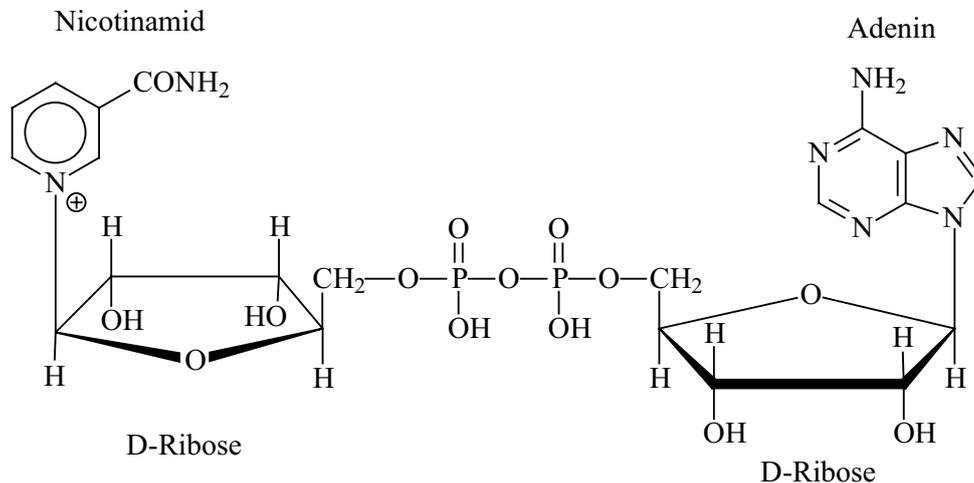
Beachten Sie, dass P für Probe und St für Standard steht. In diesem Beispiel wurde der Standard nicht verdünnt, daher kann man ihn gleich 1 setzen.

$$c_{\text{Probe}} = \frac{0,40}{0,25} \times \frac{2\text{ ml}}{1,5\text{ ml}} \times 5\text{ mg/ml} \times \frac{3}{1} = 32\text{ mg/ml}$$

Die Proteinlösung hat eine Konzentration von 32 mg/ml.

Der optische Test

Beim optischen Test macht man sich die Eigenschaft einer Substanz zunutze, die in oxidierter bzw. reduzierter Form eine unterschiedliche Extinktion zeigt. Dabei handelt es sich um das Pyridinderivat NADH (Nicotinamidadenindinucleotid):



NADH ist ein wichtiges Coenzym und wirkt als Oxidoreduktase. Das heißt, es kann reversibel Wasserstoff aufnehmen. Die oxidierte Form NAD⁺ besitzt ein Extinktionsmaximum bei 270 nm. Die reduzierte Form NADH besitzt zwei Maxima: 270 nm und 340 nm. Falls Messungen bei 340 nm durchgeführt werden, lässt sich so der Verbrauch oder auch der Umsatz einer Reaktion bestimmen. Da viele biochemische Prozesse Redoxreaktionen sind, ist der optische Test mit NADH sehr wichtig für die quantitative Analyse.

