

Von Seefahrern und Schildläusen- Naturstoffe im Alltag

1. Zur Einführung

1.1 Vitamin C

Mit dem 15. Jahrhundert begannen die großen Seefahrernationen Spanien, Portugal und England, die Weltmeere und ferne Kontinente zu erkunden. Die oft wochenlangen Überfahrten auf hoher See brachten große Verluste unter den Seeleuten mit sich: Sie fielen einer Krankheit namens Skorbut zum Opfer. Sie äußerte sich durch Muskelschwäche, Neigung zu Infektionskrankheiten, Zahnfleischbluten, Zahnausfall, Herzschwäche und führte schließlich zum Tod. Ihre Ursache blieb lange Zeit rätselhaft, bis man fand, dass die Symptome des Skorbutus beim Verzehr von frischem Obst und Gemüse, insbesondere Zitronen und Orangen schnell abklingen und schließlich verschwinden.

Mitte des 18. Jahrhunderts wurde die ursächliche Beziehung zwischen dem Auftreten, bzw. der Heilung des Skorbutus und der Ernährung eindeutig gezeigt. Auf den Schiffen wurden nunmehr Gemüsegärten angelegt oder Sauerkraut und Citrusfrüchte mitgeführt.

Die Wissenschaft konnte erst Anfang des 20. Jahrhunderts das „antiskorbutische Prinzip“ - seit 1920 Vitamin C genannt -, d.h. den Wirkstoff isolieren und 1933 im chemischen Labor synthetisieren. Ein biologischer Test führte dabei zu entscheidenden Fortschritten: Labor-Meerschweinchen, die einseitig ernährt wurden zeigten Skorbut-Symptome. Konnte dieser Meerschweinchen-Skorbut mit aus Pflanzen isolierten Extrakten geheilt werden, so mussten diese das Vitamin C enthalten. Das Vitamin C wurde so gefunden. Es handelt sich um einen weißen Feststoff, der in Wasser sauer reagiert (Ascorbinsäure ist ein anderer Name für Vitamin C). Heute wird er durch eine Kombination biotechnologischer und chemischer Methoden in großindustriellem Maßstab hergestellt.

Übrigens: Die Meerschweinchen waren ein echter Glückstreffer! Außer den Affen und Menschen, sind nur noch ganz wenige Tierarten eben auch das Meerschweinchen-nicht in der Lage, Vitamin C selbst herzustellen!



Abbildung 1: Aus Zitronen kann man Vitamin C und Zitronensäure gewinnen. Zitronensäure ist in Entkalkern und Brausetabletten enthalten.

Wie kann nun das Vitamin C Skorbut heilen, bzw. wie kommt es durch das Fehlen von Vitamin C zu der Krankheit?

Zahnfleischbluten und Lockerung der Zähne ist eines der ersten typischen Symptome der Mangelkrankung. Genauer betrachtet ist die Ursache dafür eine Lockerung des Bindegewebes, das seinerseits Kollagen zum Hauptbestandteil hat. Kollagen ist ein sehr großes, kabelartiges Protein, in das für die Stabilität eine bestimmte Aminosäure, das Hydroxy-Prolin, eingebaut werden muss. Das Enzym für die Synthese dieser Aminosäure benötigt das Vitamin C. Fehlt es, so wird kein Hydroxy-Prolin mehr gebildet und das Kollagen und damit das Bindegewebe wird instabil.

Das Vitamin C wird vom tierischen Körper auch noch als Reduktionsmittel (Elektronenlieferant für biochemische Reaktionen) gebraucht und dabei von der reduzierten Ascorbinsäure-Form zur oxidierten Dehydroascorbinsäure umgewandelt.

Abbildung 2 zeigt diese Reaktion. Sie ist gleichsam die Grundlage für die quantitative Vitamin C –Bestimmung mit dem Farbstoff Dichlorphenol-Indophenol.

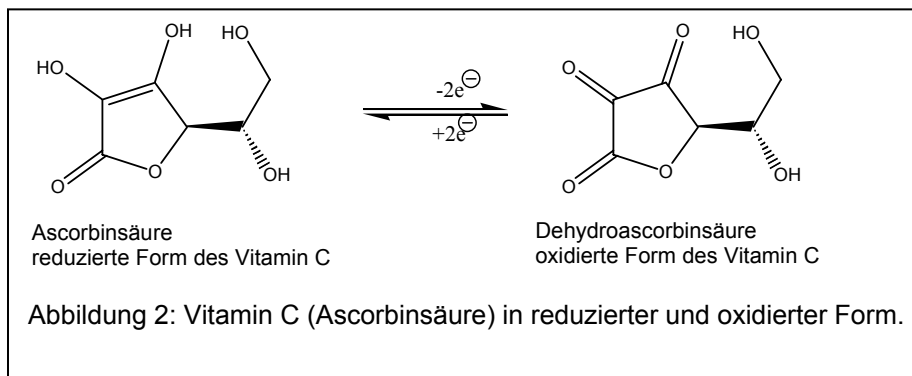


Abbildung 3 : Bei der quantitativen Bestimmung von Vitamin C.

Im Praktikum werden die reduzierenden Eigenschaften von Vitamin C gezeigt (**Versuch 2.1.1**) und eine Mengenbestimmung in der Zitrone durchgeführt (**Versuch 2.1.2**).

Vitamine werden beim Kochen teilweise zerstört. Man sollte Gemüse daher schonend zubereiten. In **Versuch 2.1.2** wird der Vitamin C-Gehalt einer Lösung vor und nach dem Kochen bestimmt.

1.2 Zitronen

Die große Bedeutung der Zitronen (Citrusfrüchte im allgemeinen) als Vitamin C-Lieferant haben wir schon kennengelernt. Zitronen enthalten aber auch noch einen weiteren wichtigen Naturstoff, die Zitronensäure, die ihren sauren Geschmack ausmacht.

Die Zitronensäure wurde von Carl Wilhelm Scheele 1784 aus Zitronensaft isoliert. Er nutzte dabei den Umstand aus, dass das Calcium-Salz (Calciumcitrat) der Säure in Wasser nur schwerlöslich ist und sich daher ausfällen lässt. Außerdem kann man aus dem Calciumcitrat mit Schwefelsäure oder einem Ionentauscher die reine Zitronensäure gewinnen. In den **Versuchen 2.2.1/2** wird mit dieser Methode Zitronensäure isoliert.

Zitronensäure wird heute in großen Mengen biotechnologisch hergestellt. Man verwendet sie in Limonaden, Futtermitteln, Entkalkern für Kaffeemaschinen und Brausetabletten (und für viele weitere Zwecke). Die beiden letzten Anwendungen basieren auf der sauren Reaktion der Zitronensäure mit Wasser, womit sich Carbonate (Kalk ist Calciumcarbonat) auflösen lassen. So funktioniert auch eine Brausetablette: Man mischt beispielsweise Kaliumcarbonat und Zitronensäure als trockene Pulver und presst sie in Tablettenform. Beim Kontakt mit Wasser entsteht eine saure Zitronensäurelösung, die das Carbonat zu Wasser und Kohlenstoffdioxid, das unter Schäumen entweicht, zersetzt.

Eine interessante Anwendung von Fruchtsäuren, wie Äpfel- und Zitronensäure findet man in Batterien: Sie bilden Elektrolytlösungen, die die chemischen Reaktionen an den Batterieelektroden vermitteln. Das wird in **Versuch 2.2.4** gezeigt (siehe **Abbildung 4**).



Abbildung 4: Die Zitronenbatterie mit einer Kupfer- und einer Zinkelektrode als Plus- bzw. Minuspol.

1.3 Farbstoffe

1.3.1 Die Schildlaus im Lippenstift

Das Färben von Kleidungsstücken hat in der menschlichen Kultur schon seit Jahrtausenden eine Rolle gespielt. Purpurfarbene Gewänder waren schon 1500 v. Chr. bei den Hethitern die Kleidung der Könige und in der römischen Antike den Reichen und Mächtigen vorbehalten. Der Purpur wird von Purpurschnecken als Sekret abgesondert, und man brauchte 10000 Tiere zur Gewinnung von einem Gramm Farbstoff! Neben dem Purpur aus Schnecken wurden bald Schildläuse als Quelle für Farbstoffe entdeckt. Der Kardinalspurpur wurde aus der Kermes-Laus gewonnen. In der Neuen Welt wurde und wird die Cochenille-Schildlaus zur Rotfärbung von Textilien benutzt (**Versuch 3.2.3**). Der aus diesen Tieren extrahierte Farbstoff kommt heute in Lippenstiften und als Lebensmittelfarbe zur Anwendung.

1.3.2 Pflanzenfarbstoffe

Pflanzen sind ebenfalls Farbstofflieferanten. Bekannteste Beispiele sind der Indigo (blau), Krapp (rot) und Henna (rotbraun). Indigo wurde in Europa aus dem Färberwaid, in Afrika aus *Lonchocarpus cyanescens* und in Asien aus der Indigopflanze gewonnen.

Die Küpenfärberei mit Indigo war ein geheimnisumranktes Handwerk, bei der man „sein blaues Wunder erleben“ konnte:

Als „Küpen“ hat man früher große offene Fässer, in denen die Färbung vorbereitet wurde, bezeichnet. Damit der Indigo auf die Stofffasern aufziehen kann, muss er in seine schwach-gelbliche Leukoform gebracht werden. Früher benutzte man dazu

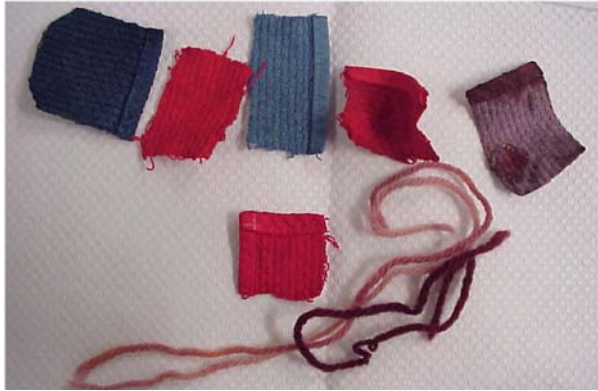


Abbildung 5: Baumwollstoff mit Indigo (Blau), Kongorot (helles Rot) und Cochenille-Schildlaus gefärbt.

Urin, heute Dithionit und Natronlauge. Das zuerst blaue Pulver löst sich in der Mischung und es entsteht eine klare gelblich-weiße Lösung. In diese Küpe wird dann das Baumwollstück gehängt und gekocht. Anschließend lässt man es an der Luft liegen oder hängt es auf („Verhängen“), wobei es sich Blau färbt.

Dieses „Wunder“ ist chemisch gesehen die Oxidation des Leukoindigo zum unlöslichen blauen Indigo mittels Luftsauerstoff. In **Versuch 3.2.2** wird eine Färbung mit Indigo durchgeführt.

Ein weiteres Färbeverfahren ist die Beizenfärberei, bei der die zu

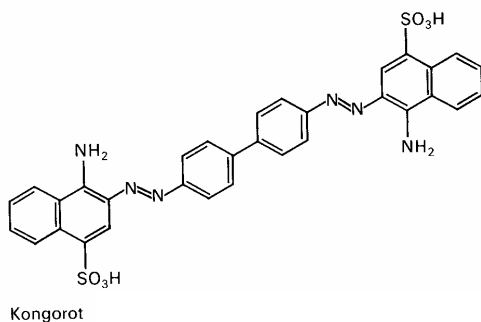
färbenden Stoffe durch Erhitzen mit einer Metallsalzlösung (z.B. Alaun) vorbehandelt werden müssen.

Dabei entstehen schwerlösliche Metallhydroxide, die auf den Fasern haften. Die Farbstoffe bilden mit diesen Hydroxiden Bindungen aus und bleiben so am Stoff haften. Färbungen mit Krappwurzel und Cochenille-Schildlaus werden so durchgeführt (**Versuch 3.2.3**).

1.3.3 Synthetische Farbstoffe

Pflanzen und Tiere waren lange Zeit die einzige Farbstoffquelle. Erst im 19. Jahrhundert gelang es, Farbstoffe im Labor und später im industriellen Maßstab herzustellen. Neben der Entwicklung von Methoden zur Indigo-Synthese war die Entdeckung einer neuen Klasse (inzwischen eine unter vielen) von Farbstoffen, den Azofarbstoffen ein Durchbruch.

Chemisch gesehen sind Azofarbstoffe aus einer *Kupplungskomponente* und einer *Diazokomponente* aufgebaut. Beide Komponenten enthalten einen (oder mehrere) aromatischen Ring (das sind die Sechsecke in den Formeln) und verschiedene Substituenten (z.B. die OH-Gruppe oder die Sulfonsäure-Gruppe mit dem Schwefelatom); vgl. **Abbildung 6**. Die vielen verschiedenen Farben (Methylorange, Methylrot, Kongorot, Alizarinorange, ...) erhält man, indem man die Substituenten an den Ringen oder die Ringsysteme selbst verändert.



Kongorot

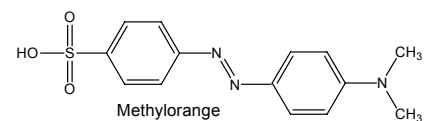


Abbildung 6: Kongorot und Methylorange, zwei Azofarbstoffe.

Bei der Herstellung der Farbstoffe wird zuerst ein positiv geladenes Diazoniumion synthetisiert und dieses dann an die zweite Komponente angekuppelt. Die dabei entstehende, namensgebende Azogruppe ist für die Farbigkeit wichtig. Azofarbstoffe werden zur Färbung von Stoffen, als Indikatoren usw. verwendet.

Im Praktikum wird Methylorange, ein Indikator für die Säure-Base-Titration hergestellt (**Versuch 3.1**). In saurer Lösung bis $\text{pH} = 3$ ist Methylorange rot gefärbt, ab $\text{pH} = 5$ orangefarben.

Mit Kongorot (ein weiterer Azofarbstoff, auch als Säure-Base-Indikator verwendbar) wird eine Direktfärbung durchgeführt (**Versuch 3.2.1**). Direktfarbstoffe ziehen direkt auf die zu färbende Faser auf, so dass eine Vorbehandlung der Stoffe nicht mehr nötig ist.

2. Die Experimente-von Gero Greiner



2.1 Vitamin C

2.1.1 Reduzierende Eigenschaften von Vitamin C

Geräte:

Reagenzglas

Chemikalien:

Silbernitratlösung; Fehlinglösung; Jod; Ascorbinsäure(= Vitamin C)

Durchführung:

Man gibt je eine Spatelspitze Ascorbinsäure in drei Reagenzgläser. In das erste Reagenzglas gibt man Silbernitratlösung, in das zweite Fehlinglösung und in das dritte Jod.

2.1.2 Bestimmung von Vitamin C durch Titration

Geräte:

Bunsenbrenner; Dreifuß; Becherglas (200 mL); Bürette am Stativ; Messzylinder (20 mL); 2 Erlenmeyerkolben (100 mL); Magnetrührer

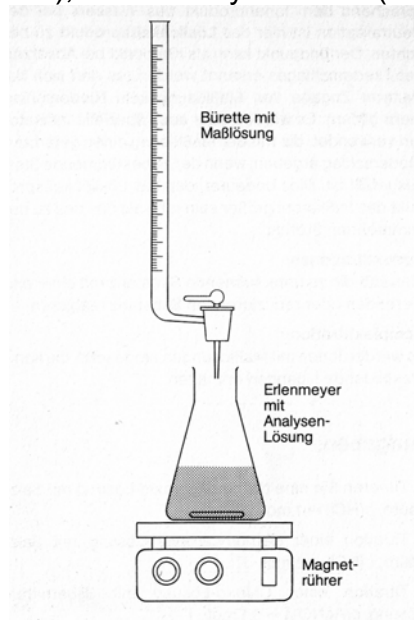


Abbildung 7: Versuchsaufbau zur quantitativen Vitamin C-Bestimmung.

Chemikalien:

Ascorbinsäure; Kupfersulfat; DCPIP (giftig); Ortophosphorsäure (ätzend)

Durchführung:

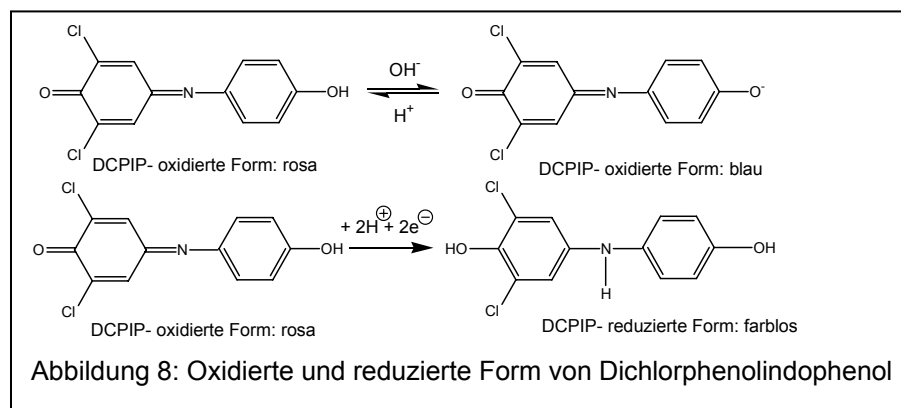
Man wiegt 1 mg Ascorbinsäure ab, löst dieses in 10 mL Orthophosphorsäure und 20 mL dest. Wasser. Man titriert unter Rühren mit DCPIP-Lösung, bis die einfallenden blauen Tropfen nicht mehr entfärbt werden, sondern eine blasse Rosafärbung mindestens 30 s zu sehen ist (zum besseren Erkennen ein weißes Blatt hinter den Erlenmeyerkolben stellen).

In einem zweiten Experiment wird eine wie oben angesetzte Lösung gekocht und nach dem Abkühlen ebenfalls titriert. Vergleiche die Ergebnisse!

Auswertung:

Zur Auswertung der Titration wird der Flüssigkeitsstand in der Bürette vor und nach der Titration notiert. Mit der Vorgabe, dass 1 cm³ DCPIP-Lösung 0,102 mg Vitamin C ergibt, und dem verbrauchten Volumen kann nun die Menge an Vitamin C berechnet werden.

Versuche mit Hilfe der Strukturformeln in Abbildung 8 zu erklären, was bei der Titration geschieht!



2.2 Zitronensäure und Citrat

2.2.1 Herstellung von Calciumcitrat aus Zitronensaft

Geräte:

Erlenmeyerkolben; Glastrichter; Gasbrenner; Dreifuß

Chemikalien:

Zitronensaft; Calciumcarbonat

Durchführung:

Zu Beginn des Versuches muss zuerst Zitronensaft aus frischen Zitronen gewonnen werden. Der Saft wird abfiltriert und in einen Erlenmeyerkolben gegeben.

Man erwärmt und fügt eine Spatelspitze Calciumcarbonat hinzu. Das wird wiederholt, bis keine weitere Schaumentwicklung auftritt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag.

2.2.2 Gewinnung von reiner Zitronensäure aus dem Calciumcitrat

Geräte:

Messzylinder (25 mL); Becherglas (100 mL); Magnetrührer; Saugflasche; Wasserstrahlpumpe; Büchnertrichter; Kristallisierschale

Chemikalien:

Calciumcitrat; 0,1 M Salzsäure, stark saurer Kationenaustauscher

Durchführung:

Der Kationenaustauscher wird etwa 10 min in 0,1 M Salzsäure regeneriert, abfiltriert und mit Wasser gründlich gewaschen. Das hergestellte Calciumcitrat wird mit 10 mL Wasser und 10 mL Aufschlämmung eines Kationenaustauschers in ein Becherglas gegeben. Man rührt das Gemisch bis das Calciumcitrat aufgelöst ist (ca. 10 min). Anschließend wird der Kationenaustauscher abfiltriert, die Lösung in eine Kristallisierschale gegeben und bis zur Trockne vorsichtig eingedampft.

2.2.3 Dünnschichtchromatographische Analyse von Zitronensaft

Geräte:

Kapillaren, 2 DC-Kammern, Sprühflasche, kleines Becherglas

Chemikalien:

Zitronensaft, Zitronensäure, Vitamin C, Äpfelsäure, Bromthymolblaulösung, DC-Platte (Kieselgel), Laufmittelgemisch: n-Butanol/Ameisensäure/Wasser (75:15:10) (entzündlich und gesundheitsschädlich), konzentrierte Ammoniaklösung (ätzend)

Durchführung:

Es werden mit den Kapillaren Proben von Zitronensaft, Zitronensäure, Vitamin C und Äpfelsäure auf die DC-Platte gebracht. Zwischen den Proben, dem unteren Rand und den Seitenrändern der DC-Platte mindestens 1 cm Abstand halten. Nachdem die Proben getrocknet sind, wird die DC-Platte in die Kammer mit dem Laufmittelgemisch gestellt. **Dabei dürfen die Proben nicht in das Laufmittel eintauchen!** Ist die Laufmittelfront noch ca. 2 cm vom oberen Rand der DC-Platte entfernt, wird sie aus der Kammer genommen und bei 60 °C im Trockenschrank für 30 min. getrocknet. Dann wird die DC-Platte mit Bromthymolblaulösung besprüht. Nun wird ein mit konzentrierte Ammoniaklösung gefülltes Becherglas in die zweite DC-Kammer gestellt. Die noch feuchte DC-Platte wird solange dazugestellt, bis die Färbung der Platte nach blau umschlägt.

2.2.4 Energie aus einer Zitrone und Äpfeln

Geräte:

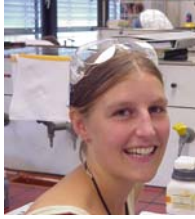
Voltmeter; 2 Bechergläser (200 mL); Kabel für das Voltmeter; Kupferblech; Zinkblech; Krokodilklemmen

Zitrone; Apfel

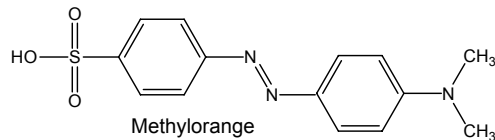
Durchführung:

Man steckt das Kupfer- und das Zinkblech in die Zitrone (Apfel), verbindet mit den Krokodilklemmen und schließt das Voltmeter an.

3. Die Experimente - von Katrin Städele und Stefanie Melcher

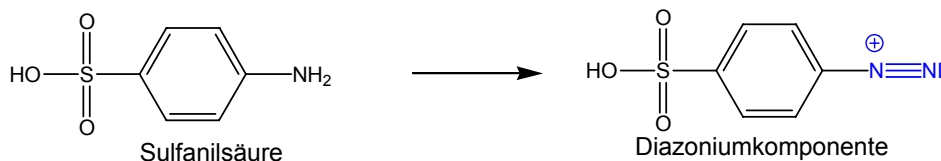


3.1 Synthese von Methylorange



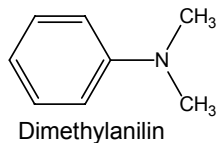
Herstellung der Diazokomponente

In einem 50 mL Becherglas werden 1,0 g Sulfanilsäure in 3 mL 2 M Natronlauge gelöst (Lösung I). Dazu gibt man eine Lösung von 0,4 g Natriumnitrit in 5 mL Wasser (Lösung II). Man stellt in ein Eisbad und gibt 3 mL 2 M Salzsäure hinzu (Lösung III). Dabei stellt man das Becherglas zuerst mit einem Rührfisch auf einen Magnetrührer und mischt Lösung I und Lösung II. Danach stellt man das Becherglas mit dem Gemisch in eine Glaswanne mit Eiswasser (auch auf dem Rührer) und gibt Lösung III dazu.



Kupplungsreaktion

In das auf dem Eisbad befindliche Gemisch gibt man jetzt 0,6 g Dimethylanilin in 5 mL 3% Salzsäure (Lösung IV) und danach soviel 5% Natronlauge bis das Gemisch alkalisch reagiert (mit einem Glasstab tropft man auf ein Universalindikatorpapier etwas der Lösungs- Blaufärbung =alkalisch). Jetzt fällt auch der Farbstoff aus.



Reinigung des Farbstoffs

Man filtriert das Reaktionsgemisch. Im Filter bleibt der Farbstoff zurück. Der Farbstoff wird jetzt in wenig (!) heißem Wasser gelöst und auf Eis gestellt. Dabei fällt der Farbstoff wieder aus und Verunreinigungen bleiben im Wasser gelöst. Dieses Verfahren wird häufig zur Reinigung von Syntheseprodukten benutzt; man nennt den Vorgang „Umkristallisieren“. Man kann den Farbstoff nun durch Filtration wieder isolieren und dann an der Luft trocknen.

Bevor der Versuch beginnt, müssen alle Lösungen hergestellt werden! Handschuhe tragen! Vorsicht mit dem Dimethylanilin, unter dem Abzug arbeiten! Wenn der Farbstoff fertig ist, sorgfältig damit umgehen, da eventuelle Flecken auf der Kleidung kaum mehr zu beseitigen sind!

3.2 Färbungen

3.2.1 Färbung mit Kongorot

Man gibt 200 mg Kongorot in 100 mL Wasser, kocht kurz auf und hält die Temperatur dann auf 60-70 °C. In diese Lösung gibt man die Baumwolle und 15 g Natriumchlorid und 0,5 Natriumcarbonat. Man erhitzt 20 min weiter und spült danach die Baumwolle mit kaltem Wasser aus.

3.2.2 Küpenfärbung mit Indigo

0,5 g Indigo, 1 g Natriumhydroxid und 1 g Natriumdithionit werden in 20-30 mL Wasser gelöst und auf einem Wasserbad auf 70 °C erwärmt. Die zunächst blaue Lösung wird zunehmend heller und schließlich gelblich-farblos. In diese Küpe gibt man ein Baumwollstück und erhitzt bis zum Sieden. Nach ca. 5 min wird es herausgenommen und auf eine Leine gehängt.

3.2.3 Beizenfärbung mit Cochenille

Beize

Eine 10 %-ige (w/V) Alaun (Kaliumaluminiumsulfat)-Lösung in Wasser dient als Beize. Darin werden die Baumwollstücke oder Wollfäden 5 min gekocht. Man nimmt sie heraus, spült sie kurz unter fließendem Wasser, drückt auf einem Stück Papier aus und gibt sie in die Färbeflotte.

Färbeflotte

1-2 Spatel Schildläuse werden im Mörser zerrieben, das Pulver in 50 mL Wasser kurz aufgekocht und die Temperatur dieser Färbeflotte auf ca. 70 °C gehalten. Die gebeizten Stoffproben werden 10-20 min in die Flotte gehängt, kurz abgespült und getrocknet.

Diese Vorschrift lässt sich auch für die Färbung mit Krappwurzel verwenden.