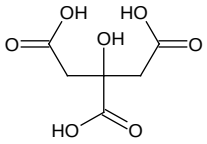
Philipps- Universität Marburg
FB 15 Chemie
Organisch-Chemisches Grundpraktikum für das Lehramt
Christian Lego
Leitung: Herr Dr. Reiß
Datum: 14.07.09
SS 09

Gruppe 11 – vorgegebener Versuch

Isolierung der Citronensäure

Strukturformel:



Citronensäure

Zeitbedarf:

Vorbereitung: 15 min
Versuchsdurchführung: 65 min
Nachbereitung 10 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summen-formel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahren-symbole	Schuleinsatz (HessGiss)
Citronen-säure-Lösung (w = 1 %)	$C_6H_8O_7$	10 mL	36	26	Xi	S 1
Nimm-2-Bonbons ®	-	2 Stück	-	-	-	S 1
Sprite ®	-	15 mL	-	-	-	S 1
Ammoniak-Lösung (w = 25 %)	$NH_3 \cdot aq$	wenige mL	34-50	26-36/37/39-45-61	C, N	S 1 (*)
Calciumdichlorid-Lösung (w = 10%)	$CaCl_2 \cdot aq$	6 mL	-	-	-	S 1
konz. Schwefelsäure	H_2SO_4	3 mL	35	26-30-45	C	S 1

(*) Eine Ersatzstoffprüfung ist wichtig.

Geräte und Materialien:

- Mörser mit Pistill
- Magnetrührer mit Rührfisch
- Weithals Erlenmeyerkolben (250 mL)
- Glastrichter
- 3 x Faltenfilter
- Spritze (2 mL) mit Kanüle
- Spatel
- 3 x Uhrgläschen
- 4 x Becherglas (100 mL)
- Tropfpipette mit Pipettenhütchen
- pH-Papier

Versuchsaufbau:

Abb. 1: Sprite-Flasche ®, Nimm-2-Bonbons ® und Mörser mit Pistill.

Abb. 2: Vorbereitetes Becherglas mit Rührfisch und Analysesubstanz.

Abb. 3: Erlenmeyerkolben mit Faltenfilter

Versuchsdurchführung:

Ansätzen der Probenlösungen:

Zwei Nimm-2-Bonbons ® werden gemörsert und durch Umrühren in 20 mL entionisiertem Wasser in einem 100 mL Becherglas gelöst. Anschließend werden etwa 15 mL Sprite ® in ein weiteres 100 mL Becherglas gegeben. Zur Entfernung der Kohlensäure werden die 15 mL Sprite ® mit Hilfe des Magnetrührers abgekocht. Als Kontrolllösung wird zusätzlich ein Ansatz mit einer 1 %-igen Citronensäure-Lösung angefertigt.

Isolierung der Cirtonensäure:

Je 10 mL der Probenlösung werden bis zur alkalischen Reaktion mit Ammoniak-Lösung versetzt. Der pH-Wert wird mit pH-Papier überprüft. Anschließend werden ca. 2 mL einer 10 %-igen Calciumdichlorid-Lösung zu den Probenlösungen gegeben und diese bis zum Sieden erhitzt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus.

Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, auf dem Filterpapier getrocknet und mit Hilfe eines Spatels auf ein Uhrgläschen gegeben. Zuletzt wird der Niederschlag mit einigen Tropfen einer konzentrierten Schwefelsäure versetzt und einige Tage stehen gelassen.

Beobachtungen:

(I) *Nimm-2-Bonbon-Lösung* ®:

Vor dem Erhitzen und nach Zugabe des Ammoniaks lag eine klare gelbe Lösung vor. Mit zunehmender Hitze trübte sich die Lösung. Bis das Gemisch zu sieden begann fiel ein heller, leicht orange gefärbter Niederschlag aus, der leicht abfiltriert werden konnte.

(II) *Sprite* ®:

Vor dem Erhitzen und nach der Zugabe des Ammoniaks lag eine klare, farblose Flüssigkeit vor. Mit zunehmender Hitze trübte sich die Lösung. Bis das Gemisch zu sieden begann fiel ein weißer Niederschlag aus, der leicht abfiltriert werden konnte.

(III) *Citronensäure-Lösung*:

Vor dem Erhitzen und nach der Zugabe des Ammoniaks lag eine klare, farblose Flüssigkeit vor. Mit zunehmender Hitze trübte sich die Lösung. Bis das Gemisch zu sieden begann fiel ein weißer Niederschlag aus, der leicht abfiltriert werden konnte.

Nach Zugabe der konz. Schwefelsäure begannen sich alle Niederschläge langsam zu lösen. (II) und (III) lösten sich unter lautem Zischen, sobald der Niederschlag mit der Säure in Kontakt gekommen war. Dagegen ging (I) lautlos in Lösung. Alle Niederschläge wurden nicht sofort vollständig gelöst. Während sich in (III) eine klare Lösung bildete, färbten sich die Lösungen in (I) und (II) leicht bräunlich.

3 Tage nach Zugabe der konz. Schwefelsäure lagen in (I) und (II) schwarz gefärbte Lösungen vor. In (III) konnte eine klare Lösung beobachtet werden. In allen drei Lösungen konnten kleine weiße Punkte eines Niederschlages beobachtet werden. (vgl. Abb. 6)

Abb. 4: Gebildeter weißer Niederschlag der Sprite-Lösung ® nach dem Erhitzen.

Abb. 5: Abfiltrierte, getrocknete Niederschläge [1 ≡ (III), 2 ≡ (I), 3 ≡ (II)].

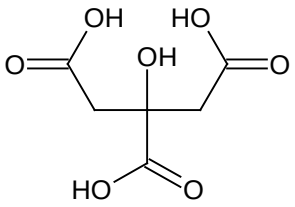
Abb. 6: Mit konz. Schwefelsäure versetzte Niederschläge nach 3 Tagen [1 ≡ (III), 2 ≡ (I), 3 ≡ (II)].

<u>Entsorgung:</u>

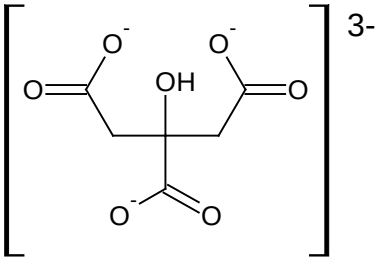
Die gesammelten Filtrate wurden neutralisiert und in den Ausguss gegeben. Die Filterpapiere wurden trocken in der Feststofftonne entsorgt. Der Inhalt der Uhrgläschen wurde mit etwas Wasser in ein Becherglas gespült, neutralisiert und ebenfalls in den Ausguss gegeben.

Fachliche Analyse:

Eine Hydroxycarbonsäure besitzt neben der Hydroxy-Gruppe am Carbonyl-Kohlenstoff-Atom eine weitere α-ständige Hydroxy-Gruppe. Viele Hydroxycarbonsäuren kommen in der Natur vor und spielen eine wichtige Rolle bei biochemischen Prozessen. Dies gilt unter anderem auch für die Citronensäure, die in Form des Citrats am Citronensäurecyclus beteiligt ist.



Citronensäure



Citrat

Beim Citronensäurecyclus handelt es sich um einen Kreislauf biochemischer Prozesse, bei dem Fette, Zucker und Aminosäuren zu Kohlenstoffdioxid und Adenosintriphosphat (ATP), dem Energieträger des Körpers, umgesetzt werden. Dieser Kreislauf wird allgemeiner auch als Zellatmung bezeichnet.

Eine Technische Anwendung findet Citronensäure aufgrund ihrer Kalklösenden Wirkung in Reinigungsmitteln. Hierbei ist sie eine Alternative zur geruchsintensiven Essigsäure.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Lebensmittelindustrie. Citronensäure ist die mit Abstand am häufigsten verwendete Genusssäure bei der Lebensmittelherstellung. Als Säuerungsmittel wird sie dabei nichtalkoholischen Erfrischungsgetränken, Fruchtsäften und -nektar, Konfitüren und Süßwaren zugesetzt. Citronensäure weist gute Komplexierungseigenschaften auf, die das Braunwerden von Obst verhindern können. Diese Eigenschaft wird häufig in Gastronomien sowie in der heimischen Küche genutzt.

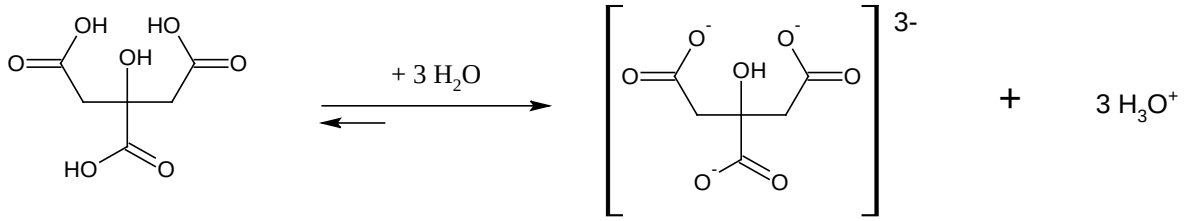
Die Isolation der Citronensäure aus Lebensmitteln ist über die Bildung eines schwerlöslichen Salzes möglich. Im betrachteten Experiment wurde die Cirtonensäure aus dem nichtalkoholischen Erfrischungsgetränk „Sprite ®“ und aus den Bonbons der Marke „Nimm-2 ®“ isoliert. Um die Säure über die Salzbildung isolieren zu können, muss sie in gelöster Form vorliegen. Dazu wurden die Bonbons in entionisiertem Wasser gelöst.

Um den störenden Einfluss der Kohlensäure, die im verwendeten Erfrischungsgetränk enthalten ist zu minimieren, wurde dieses bis zum Sieden erhitzt. Das Gas CO_2, welches für die Kohlensäurebildung verantwortlich ist, löst sich exotherm unter der Bildung einer Solvathülle in Wasser.

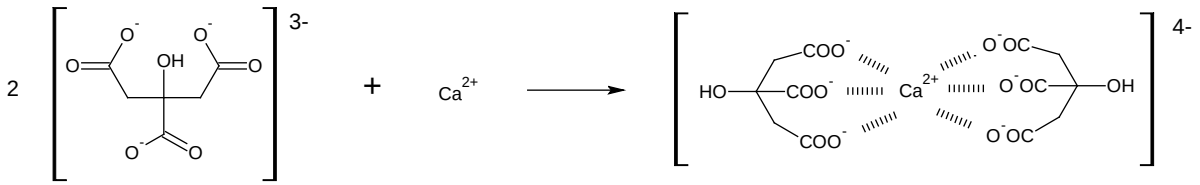
$$CO_{2\,(g)} \xrightleftharpoons{+\,x\,H_2O} CO_{2_{(aq)}} \qquad \Delta H < 0$$

Durch die Temperaturerhöhung der Lösung wird dem System Energie zugeführt. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs reagiert das System durch die Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Eduktseite. Das CO_2 wechselt vom gelösten Zustand in die Gasphase und entweicht damit aus der Lösung.

In den so vorbereiteten wässrigen Lösungen ist die Citronensäure stark verdünnt und liegt fast vollständig in dissoziierter Form vor.



Werden die Proben nun mit einer Calciumdichlorid-Lösung versetzt, so kommt es zur Komplexbildung mit dem Säureanion. Bei dem gebildeten Calcium-dicitrato-Komplex handelt es sich um einen Chelat-Komplex.



Calcium-dicitrato-Komplex

Dieser Komplex ist jedoch nicht hitzebeständig. Wird die Lösung bis zum sieden erwärmt, so bildetet sich anstelle des Chelat-Komplexes das Kristallgitter des schwerlöslichen Salzes Tricalciumdicitrat. Zwecks Vereinfachung wird das dreifach negative geladene Säureanion mit der Bezeichnung „Cit“ für „Citrat“ abgekürzt. Bei der betrachteten Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion.

$$[Ca(Cit)_2]^{4-}_{(aq)} + 2\,Ca^{2+}_{(aq)} \underset{}{\overset{100\ °C}{\rightleftharpoons}} Ca_3Cit_{2\,(s)} \downarrow$$

Die Temperaturerhöhung hat dabei gleich zwei Effekte. Einerseits führt sie zur Auflösung der Chelat-Komplexe, andererseits setzt sie die Löslichkeit des Tricalciumdicitrats herab. Das betrachtete Salz löst sich exotherm in Wasser (Rückreaktion). Durch die Erwärmung der Lösung wird dem System Energie zugeführt. Wie schon im Falle des CO_2 betrachtet wurde, reagiert das System nach dem Prinzip von Le Chatelier mit einer Verschiebung des Gleichgewichtes auf die rechte Seite. Durch die so herabgesetzte Löslichkeit des Salzes fällt es als kristalliner Festkörper aus und kann damit leicht abfiltriert werden.

Wird das Citrat mit einer stark deprotonierenden Säure, wie z. B. der Schwefelsäure versetzt, so bildetet sich durch Protonierung des Citrats freie Citronensäure. Als zweites Produkt

schlägt sich weißes, kristallines Calciumsulfat nieder, indem ein freies Ca^{2+}-Ion mit einem SO_4^{2-}-Ion der Schwefelsäure reagiert. Die Reaktion mit der Schwefelsäure verläuft sehr heftig, so dass es zum Zischen kommt sobald das Salz mit der Säure versetzt wird.

$$Ca_3Cit_2 + 6H^+ \longrightarrow 3Ca^{2+} + 2H_3Cit = 3Ca^{2+} + C_6H_8O_7$$

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow CaSO_{4\,(s)} \downarrow$$

Nach mehreren Tagen Reaktionszeit wachsen somit kleine Calciumsulfat-Kristalle, die mit dem bloßen Auge beobachtet werden können. Da das aus den Lebensmitteln isolierte Tricalciumdicitrat Verunreinigungen mit Zuckern aufweist, färben sich diese Lösungen schwarz.

Die stark hygroskopische Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure führt zu einer Aufspaltung der Zucker in Wasser und elementareren Kohlenstoff. Der Zucker wird quasi verkohlt. Der komplizierte, aus vielen möglichen Einzelreaktionen stattfindende Prozess kann in der folgenden Gesamtreaktion zusammengefasst werden.

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} 12C + 11H_2O \qquad ; \Delta H << 0$$

<u>Methodisch-didaktische Analyse:</u>

1. Einordnung

Der Versuch kann wie folgt in die Themengebiete des hessischen Lehrplans (G8) eingebettet werden.

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	**Themengebiet**
7G.1	<u>Trennverfahren für Stoffgemische:</u> Homogene und heterogene Stoffsysteme; Labortechniken anwenden: Destillation, Filtration. Weitere Beispiele zur Auswahl: Abdampfen, Abscheiden, Extraktion, Chromatographie).
7G.1	*Fakultativ*: <u>Lösungen und Löslichkeit</u>; <u>Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit:</u> Gesättigte, ungesättigte, konzentrierte und verdünnte Lösungen; Graphen zur Löslichkeit; Versuche zur Kristallbildung.
8G.3	<u>Salze:</u> Die chemischen Eigenschaften von Salzen, beispielsweise Natriumchlorid, Calciumsalze, etc. untersuchen; Bedeutung im Alltag recherchieren.
9G.1	*Fakultativ*: <u>Eigenschaften molekularer Stoffe:</u> Struktur-Eigenschafts-Beziehungen: weitere Beispiele für permanente Dipole; Schmelztemperatur, Siedetemperatur, Löslichkeit, Lösemittel.
12G.1	<u>Prinzip vom Zwang:</u> Beeinflussung der Lage von Gleichgewichten durch Druck, Temperatur und Konzentration; Anwendungen des Prinzips vom Zwang in Natur, Technik und Industrie.
12G.2	<u>Nahrungsmittel:</u> Herstellung; Analyse; Struktur; Abbau im Organismus; Inhaltsstoffe; Zusatzstoffe; Konservierung; Beispiele: Bierbrauen; Joghurtherstellung, Milchverarbeitung, Fettgewinnung, gentechnisch erzeugte Lebensmittel.

2. Aufwand

Alle benötigten Geräte zählen zum Grundbestand einer Chemie Sammlung. Die benötigten Chemikalien sind sehr preiswert und werden zudem nur in kleinen Mengen benötigt. Dadurch fallen für den Versuch keine hohen Kosten an. Wird der Versuchsabschnitt des Langzeit-Versuchs nicht zur Durchführungsdauer dazugerechnet, so ist das Experiment innerhalb einer Doppelstunde durchführbar. Der Versuchsabschnitt des Langzeitversuchs verursacht keinen nennenswerten zusätzlichen Arbeitsaufwand. Hierbei werden die abfiltrierten Niederschläge mit wenig konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die Ansätze über mehrere Tage stehen gelassen. Insgesamt eignet sich das Experiment gut für den Einsatz in der Schule.

3. Durchführung

Der Versuch funktioniert sehr zuverlässig. Alle Effekte können auch aus größerer Entfernung noch wahrgenommen werden. Dennoch ist es Eindrucksvoller die Salzbildung aus der Nähe zu beobachten. Auch das Versetzen der Niederschläge mit konzentrierter Schwefelsäure sollte von den Schülern aus der Nähe beobachtet werden, da so das zischende Geräusch besser wahrgenommen werden kann. Alle verwendeten Chemikalien sind nach HessGiss für Schülerversuche ab der Sekundarstufe I freigegeben. Für die konzentrierte Ammoniak-Lösung ist eine Ersatzstoffprüfung erforderlich. Hierbei kann auch auf eine weniger stark konzentrierte Ammoniak-Lösung ausgewichen werden. Insgesamt eignet sich der Versuch damit gut für die Durchführung als Schülerexperiment.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: **Naturwissenschaften im Unterricht**, 1/ 08, Heft 103, S. 33.
- http://www.chemieunterricht.de/dc2/citrone/c_t6.htm; Zugriff: 27.07.09.
- http://www.lci-koeln.de/25_3.htm; Zugriff: 27.07.09.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, **Organische Chemie, Dritte Auflage,** Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- Charles E. Mortimer, Ulrich Müller, **Chemie, das Basiswissen der Chemie**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank,** 2009, Zugriff: 13.07.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.