

Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts

WS 08/09

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent: Beate Abé

Name: Sarah Henkel

Datum: 02.12.2008

Gruppe 7: Aldehyde und Carbonsäuren

Versuch: Citronensäure in nimm2[®]-Bonbons

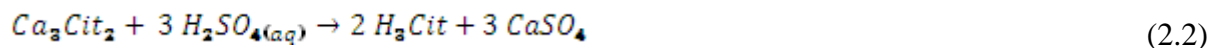
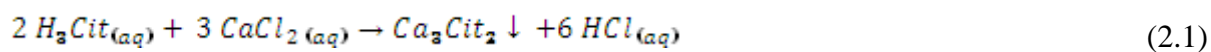
Zeitbedarf

Vorbereitung: 10 Minuten

Durchführung: mehrere Tage (mit DC), 2 Stunden 30 Minuten (ohne DC)

Nachbereitung: 10 Minuten

Reaktionsgleichung



Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Schuleinsatz
nimm2 [®] -Bonbons	5 Stück	-	-	-	S I
Wasser	Ca. 50 mL	-	-	-	S I
Citronensäure (w = 1%)	10 mL	36	26	Xi	S I
Citronensäure Mo- nohydrat-Lösung (c = 0,086 mol/L)	5 mL	36	26	Xi	S I
Konzentrierte Schwefelsäure	Wenige mL	35	26-30-45	C	S II
Calciumcarbonat	Spatelspitze	-	-	-	S I
Magnesiumpulver	Spatelspitze	15-17	2-7/8-43	F	S I
Zinkpulver	Spatelspitze	15-17	2-7/8-43	F	S I
Eisenpulver	Spatelspitze	11	-	F	S I
Calciumchlorid- Lösung (w = 10 %)	4 mL	36	2-22-24	Xi	S I
Ammoniak-Lösung (w = 25 %)	wenige mL	36/37/38	1/2-26- 36/37/39- 45-61	Xi	S I
Ethanolische Phe- nolphthalein-Lösung	Einige Tropfen	10	-	-	S I
Natronlauge (w = 1 %)	Ca. 25 mL	-	-	-	S I

Geräte

- Mörser mit Pistill
- Spatel
- 3 Bechergläser (50 mL)
- Becherglas (100 mL)
- 4 Reagenzgläser mit Reagenzglasständer

- Heizplatte
- pH-Papier
- Tropfpipette
- 2 Pipetten (10 mL)
- Eppendorf-Pipette (1-20 μ L)
- 2 Uhrgläser
- Büchnertrichter
- Filterpapier
- Saugflasche
- Membranpumpe oder Wasserstrahlpumpe
- DC-Trennkammer mit Deckel
- Messzylinder (50 mL)
- Zerstäuber für Chromatographie
- Fön
- Analysenwaage
- Bleistift
- Lineal

Aufbau



Abb. 1: In Lösung gebrachte nimm2[®]-Bonbons.

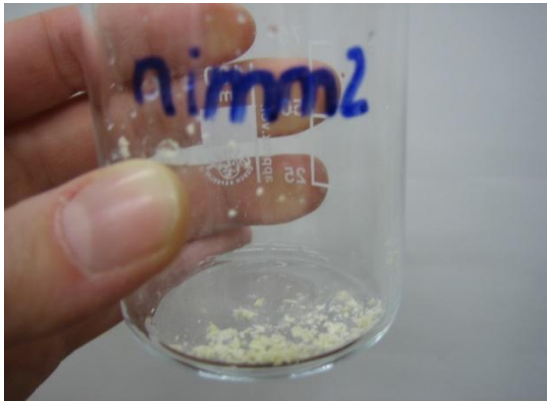


Abb. 2: Auskristallisierte Citronensäure.

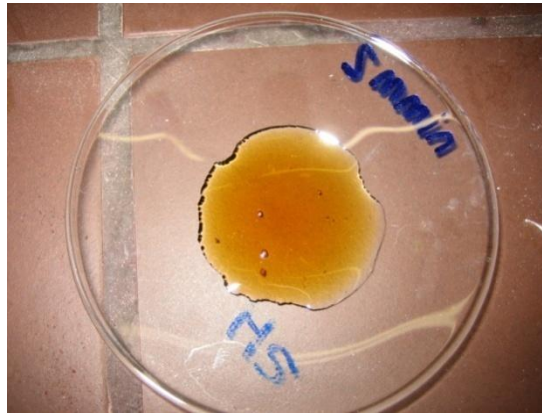


Abb. 3: In H_2SO_4 gelöste Kristalle.

Durchführung

Prüfung der sauren Eigenschaften von nimm2[®]-Bonbons

Zunächst werden 2 nimm2[®]-Bonbons gemörsert und in 20 mL Wasser gelöst. Dann wird mittels pH-Papier der pH-Wert der Lösung bestimmt. In vier Reagenzgläser werden jeweils 2 mL der Probenlösung gebracht. Dann wird in das erste Reagenzglas eine Spatelspitze Calciumcarbonat gegeben. In das zweite wird eine Spatelspitze Magnesiumpulver, in das dritte Zinkpulver und in das vierte Eisenpulver gegeben.

Isolierung der Citronensäure

Es werden wiederum 2 nimm2[®]-Bonbons gemörsert und in 20 mL Wasser gelöst. 10 mL der Probenlösung werden mit Ammoniak solange versetzt, bis die Mischung gerade alkalisch reagiert. Der pH-Wert wird mit pH-Papier überprüft. Dann werden 2 mL einer 10%igen Calciumchlorid-Lösung dazu gegeben und bis zum Sieden erhitzt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Parallel wird zur Kontrolle eine Blindprobe mit einer 1%igen Citronensäure-Lösung angesetzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und auf einem Uhrglas einige Tage stehen gelassen.

Identifizierung der isolierten Citronensäure

Als Laufmittel wird ein Gemisch aus n-Butanol, Ameisensäure und Wasser im Verhältnis 30:6:8 angesetzt. Um die Trennkammer abzusättigen, wird das Gemisch 30 Minuten vor der Durchführung der DC zu 0,5 cm Höhe in die Trennkammer gegeben und mit einem Deckel verschlossen.

Die bei der Isolierung gebildeten Kristalle werden dann in 1 mL Wasser gelöst und in ca. 1,5 cm Entfernung vom unteren Rand der Cellulose-Platte auf eine mit Bleistift gezogene

Startlinie aufgetragen (5 μL). Als Vergleich dient reine Citronensäure-Lösung (5 μL). Die Entfernung zu den seitlichen Rändern und untereinander soll ungefähr 2 cm betragen, damit eine saubere Auftrennung gewährleistet ist. Bevor die DC-Karte in die Trennkammer gestellt wird, müssen die Proben zunächst trocknen.

Beim Einbringen der Cellulose-Platte in die Trennkammer muss darauf geachtet werden, dass die Proben nicht mit dem Laufmittel in direkten Kontakt geraten. Das Laufmittel soll etwa 7 cm ansteigen, dann wird die Entwicklung beendet (60 – 90 Minuten).

Die Detektion findet mit einer Kaliumpermanganat-Lösung ($w = 1\%$) statt. Das Kaliumpermanganat wird von der Citronensäure zu farblosen Mangan(II)-Ionen reduziert, die als weiße Flecken auf braunem Hintergrund sichtbar werden sollen. Die Hintergrundfärbung entsteht durch die Reduktion von Kaliumpermanganat zu Braunstein an der Cellulose.

Bestimmung der Gesamtsäure in nimm2[®]-Bonbons

Zunächst muss wieder ein nimm2[®]-Bonbon (5,3 g) gemörsert werden. Es wird dann in 25 mL Wasser gelöst. Zu den 25 mL Probenlösung gibt man einige Tropfen Phenolphthalein als Indikator in einen Erlenmeyerkolben und titriert dann mit Natronlauge ($c = 0,1\text{ mol/L}$).

Beobachtung

Prüfung der sauren Eigenschaften von nimm2[®]-Bonbons

Das pH-Papier färbte sich rot und zeigte einen pH-Wert von etwa 3 an. Mit Calciumcarbonat und Magnesium kam es zu einer Gasentwicklung, die bei Zink und Eisen sehr minimal zu sehen war.

Isolierung der Citronensäure

Beim Erhitzen der alkalischen Lösung der nimm2[®]-Bonbons bis zum Sieden fiel ein weißer Feststoff aus. Dieser war in der gelben Lösung gut zu erkennen. Auch bei der Blindprobe mit reiner Citronensäure war die Bildung von weißen Kristallen zu sehen. Zum Lösen mit Schwefelsäure waren ca. 3 mL nötig. Nach einigen Tagen (etwa 1 Woche) waren kleine schwarze Kristalle zu erkennen.

Identifizierung der isolierten Citronensäure

Die DC wurde mit verstärktem Filterpapier durchgeführt. Die Fließdauer betrug etwa eine Stunde. Beim Detektieren fiel jedoch auf, dass das Papier fast vollständig braun wurde, sodass die DC letztendlich nicht funktioniert hat.

Bestimmung der Gesamtsäure in nimm2[®]-Bonbons

Für die Neutralisation der nimm2[®]-Bonbons werden 9,2 mL Natronlauge verbraucht. Die Neutralisation der reinen Citronensäure erforderte 13 mL Natronlauge.

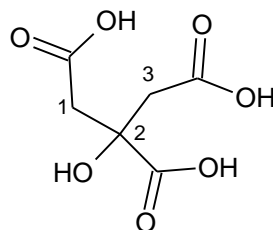
Entsorgung

Die Lösungen können neutral in den Abguss entsorgt werden. Das Zink- und das Eisenpulver werden abfiltriert und in die Feststofftonne entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Citronensäure ist in einer Vielzahl von Lebensmitteln enthalten. Sie kommt in zahlreichen Früchten als vorherrschende Säure vor, z.B. in Zitronen, Orangen, Ananas, Preisel-, Johannis- und Erdbeeren. Carl Wilhelm Scheele (1742 – 1786) entdeckte und isolierte in den Jahren 1769 – 1785 viele organische Säuren aus ihren natürlichen Vorkommen. Zu diesen Säuren gehörten neben der Citronensäure auch Wein-, Milch-, Äpfel- und Oxalsäure.

Sie gehört zur Klasse der organischen Hydroxy-Carbonsäuren. Der systematische Name der Citronensäure nach IUPAC ist 2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure. Die Strukturformel ist in Abbildung 4 zu sehen. Wie an der Strukturformel zu erkennen ist, besitzt die Citronensäure drei Carbonsäuregruppen, von denen jeweils ein Proton ab gespalten werden kann.



Citronensäure

Abb. 4: Strukturformel der Citronensäure.

Die Kristalle der Citronensäure sind rhombische Prismen, die leicht in Wasser löslich sind. Ihre Salze werden Citrate genannt, von denen das Calciumcitrat zu den wenigen Salzen gehört, die in heißem Wasser schlechter löslich sind, als in kaltem. In konzentrierter Schwefelsäure spaltet die Citronensäure Wasser und Kohlenstoffdioxid ab und bildet damit die Acetondicarbonensäure.

Die Citronensäure kommt in Margarine als Säuerungsmittel vor und ist auch in Gelierzucker und Milch enthalten. In kleinen Mengen kommt sie sogar im Blut und im Harn vor und ist ein bedeutendes Zwischenprodukt im Stoffwechsel. Sie wird vielen Lebensmitteln als Konservierungsstoff beigelegt, der völlig unschädlich ist. Lebensmittel, die mit Citronensäure versetzt sind, erhalten die Bezeichnung E330 für Citronensäure als Zusatzstoff. Weiterhin wird sie auch in Reinigungsmitteln zum Entkalken eingesetzt. In Blutkonserven verhindert sie die Blutgerinnung und in der Textilindustrie kann sie zum Entfärben von Tintenflecken genutzt werden.

Prüfung der sauren Eigenschaften von nimm2®-Bonbons

Unedle Metalle reagieren mit Säuren unter Wasserstoffentwicklung. In den Gleichungen (1.1) bis (1.4) ist das Versuchsergebnis verdeutlicht. Im Versuch war eine Gasentwicklung bei Calciumcarbonat und Magnesiumpulver ganz deutlich sichtbar. Beim Calciumcarbonat wurde durch die Behandlung mit Säure Kohlenstoffdioxid frei, während bei Magnesiumpulver Wasserstoff gebildet wurde.

Bei den beiden anderen unedlen Metallen Zink und Eisen war nur eine ganz schwache Wasserstoffentwicklung sichtbar. Um diese zu verstärken, müsste eine stärkere Säure eingesetzt werden, damit die Reduktion des Wasserstoffs deutlicher zu sehen ist.

Isolierung der Citronensäure

Mit Calciumchlorid bildet die Citronensäure im Heißen schwerlösliches Calciumcitrat. Dieses ist eines der wenigen Salze, die im heißen Zustand der Lösung schlechter löslich sind als im kalten. Da nur die Citronensäure zu solchen schwerlöslichen Salzen mit Calcium-Ionen führt, ist eine Selektion sehr gut möglich und die Citronensäure kann durch Auskristallisieren von Calciumcitrat isoliert werden. Als Nebenprodukt entsteht Salzsäure, die sich aus den von der Citronensäure abgespaltenen Protonen und den Chlorid-Ionen bildet.

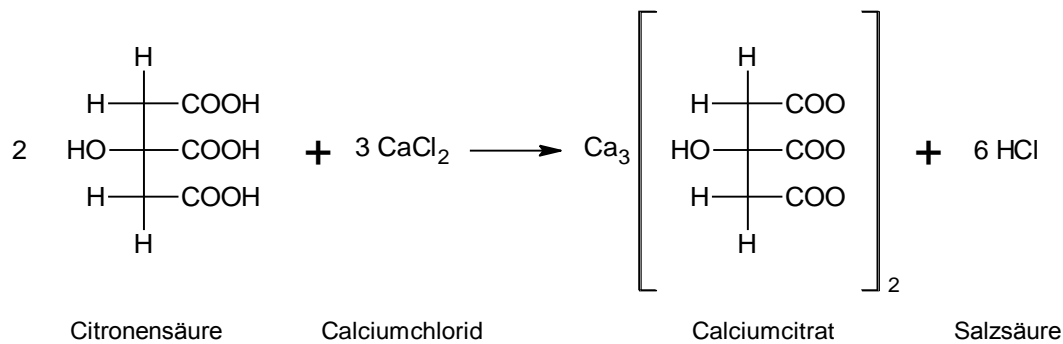


Abb. 5: Bildung von kristallinem Calciumcitrat.

Beim darauffolgenden Lösen des Calciumcitrats wird konzentrierte Schwefelsäure verwendet. Dabei bilden sich wieder Citronensäure und Calciumsulfat. Durch diese Methode bekommt man die zuvor gefällte Citronensäure wieder in Lösung, um anschließend in der DC damit weiterzuarbeiten. Die Reaktion findet durch Protonieren des Citrat-Ions statt. Gleichzeitig bildet das Anion der Schwefelsäure (Sulfat) mit dem Calcium-Ion das Calciumsulfat.

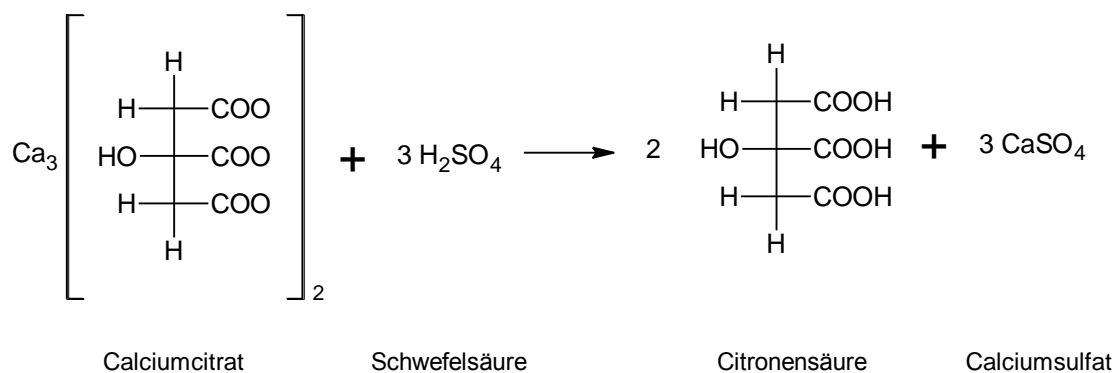


Abb. 6: Rückbildung der Citronensäure aus Calciumcitrat mit Schwefelsäure.

Beim längeren Stehenlassen kristallisiert wiederum Citrat aus.

Identifizierung der isolierten Citronensäure

Das auskristallisierte Citrat lässt sich gut in Wasser lösen und kann dann auf die DC-Platte aufgetragen werden. Bei der Detektion mit Kaliumpermanganat soll es zu einer Reaktion der Cellulose-Platte mit dem Kaliumpermanganat kommen. An diesen Stellen bildet sich MnO_2 , was an der Braunfärbung der Platte sichtbar wird.

Anhand der Laufhöhe sollte die aus den nimm2[®]-Bonbons isolierte Citronensäure mit der reinen verglichen werden. Es sollte sichergestellt werden, dass es sich bei der in den Bonbons enthaltenen Säure wirklich um Citronensäure handelt.

Bestimmung der Gesamtsäure in nimm2®-Bonbons

Bei der Titration **der reinen Citronensäure** waren 13 mL Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) notwendig, um 5 mL Säure ($w = 18,047 \text{ g/L}$) zu neutralisieren. Daraus ergibt sich, dass 1 mL Natronlauge 6,9 mg Citronensäure entspricht.

Rechnung:
$$\frac{5 \text{ mL}}{13 \text{ mL}} = 0,385$$
$$0,385 \cdot 18,047 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 6,9 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 6,9 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$$

6,9 mg Citronensäure-Monohydrat entsprechen 6,3 mg reiner Citronensäure. Dies berechnet sich mithilfe der Molmassenanteile.

$$M(\text{Citronensäure-Monohydrat}) = 210,1402 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Citronensäure}) = 192,125 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Wasser}) = 18,0152 \text{ g/mol}$$

Der prozentuale Anteil von Citronensäure in Citronensäure-Monohydrat ist: 91,43 %.

Rechnung:
$$\frac{192,125 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{210,1402 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,9143$$

Die genaue Masse an Citronensäure ergibt sich dann über Multiplikation der zuvor bestimmten 6,9 mg mit den 91,43 %.

Rechnung:
$$6,9 \text{ mg} \cdot 0,9143 = 6,3 \text{ mg}$$

Bei der Bestimmung der **Gesamtsäure in den nimm2®-Bonbons** wurden 9,2 mL Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) für 25 mL nimm2®-Bonbon-Lösung verbraucht.

Rechnung:
$$\frac{25 \text{ mL}}{9,2 \text{ mL}} = 2,72$$
$$2,72 \cdot 18,047 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 49 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 49 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$$

Nach obiger Rechnung ergibt sich daraus ein Anteil von 44,84 mg Citronensäure pro 1 mL Natronlauge.

Da ein Bonbon 5,3 g wiegt, macht das einen Massenanteil von 0,85 %.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung

Dieser Versuch wurde zum Thema Carbonsäuren durchgeführt, das in der Jahrgangsstufe 11 sowohl im Leistungskurs als auch im Grundkurs durchgeführt wird. In diesem Versuch ist an einem praktischen Beispiel der Zusammenhang zwischen Chemie und Alltag verdeutlicht. Die Schüler erfahren mehr zum Thema Carbonsäuren und lernen vor allem Lebensmittel kennen, in denen sich zum Beispiel Citronensäure befindet. Dinge, mit denen sie öfter zu tun haben, bekommen dadurch einen anderen Stellenwert oder werden auch mit neugelerntem Wissen, wie dem über Citronensäure oder Carbonsäuren allgemein, verknüpft.

Der Versuch kann jedoch auch im zweiten Halbjahr der Jahrgangsstufe 12 am Wahlthema angewandte Chemie durchgeführt werden. Dort würde er zum Thema Nahrungsmittel passen. Dort soll es um Inhaltsstoffe, Zusatzstoffe und auch die Konservierung gehen.

2 Aufwand

Der Aufwand für die einzelnen Versuchsteile ist relativ gering, doch eine Durchführung aller Versuchsteile würde für eine Schulstunde zu lang sein. Der materielle Aufwand dagegen ist relativ gering, da alle Materialien und Chemikalien außer nimm2[®]-Bonbons an der Schule vorhanden sind. Insofern ist die Ausstattung recht günstig, sodass auch Material für eine ganze Klasse benutzt werden kann.

3 Durchführung

Die Durchführung aller Versuchsteile ist wie gesagt im Unterricht sehr zeitaufwändig und kann nicht in einer Schulstunde bewältigt werden. Es bietet sich jedoch an, diese Versuchsreihe als Projekt im Projektunterricht oder in einer AG durchzuführen. Dieses Projekt würde über 1-2 Wochen laufen, da die Vorbereitung für die DC sehr lange dauert. Die ersten Kristalle sind frühestens nach 1 Woche sichtbar. Sollte man den Versuch dennoch im Unterricht einsetzen, wäre es sinnvoll, die Versuche unter den Schülern so zu verteilen, dass nicht jeder Schüler jeden Versuch machen muss. Nach den Versuchsdurchführungen kann dann ein Vor-

stellen der Versuche durch die Schüler erfolgen. Sie hätten sich somit ein Thema selbständig erarbeitet.

Der Versuch kann auch mit anderen citronensäurehaltigen Lebensmitteln durchgeführt werden. Benutzt man Sprite[®], so muss vor der Versuchsdurchführung die Kohlensäure durch Erhitzen bis zum Sieden entfernt werden.

Literatur

- [1] Naturwissenschaften im Unterricht. Chemie. 19/**2008** Nr. 103 Seite 31-35.
- [2] Soester Liste. Version 2.7.
- [3] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2008**.
- [4] Vollhardt, K. P. C. und Neil E Schore: Organische Chemie. Übersetzungs-Hrsg: Holger Butenschön. Vierte Auflage. WILEY-VCH. Weinheim **2005**.
- [5] Beyer, Walter: Lehrbuch der Organischen Chemie. 24., überarbeitete Auflage mit 155 Abbildungen und 24 Tabellen. S. Hirzel Verlag. Stuttgart **2004**.
- [6] Seilnacht, Thomas: Citronensäure. <http://www.seilnacht.com/Lexikon/Citronen.htm>. (**14.12.2008**).
- [7] Seilnacht, Thomas: Citronensäure. http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_citro.htm. (**14.12.2008**).