

Chemischer Regenbogen



Bildquelle: <http://www.bs-wiki.de/mediawiki/images/Chemie03.jpg>

Klassenstufe	Oberthemen	Unterthemen	Anforderungsniveau	Durchführungsniveau	Vorbereitung
Sek 1	Organik	Bromierung	•••	Demonstration 10 min	5 min

Dr. Evi Derouet-Hümbert

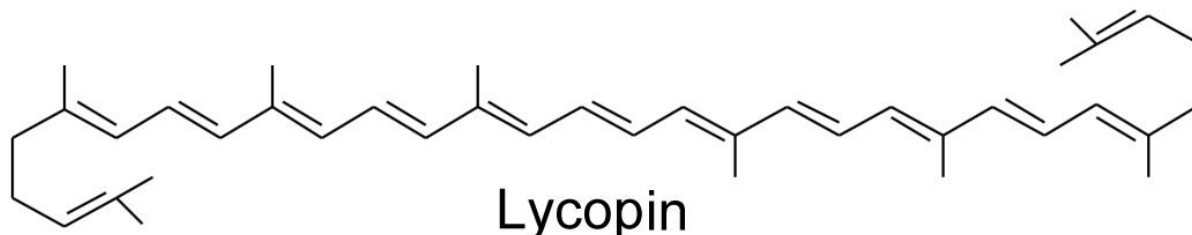
Aufgabenstellung

Wenn man Tomatensaft, mit Brom reagieren lässt, dann werden Doppelbindungen durch die Addition von Brom-Atomen in Einfachbindungen umgewandelt. Das geschieht nicht mit einem Mal, sondern allmählich. Demzufolge müsste eine Farbveränderung von rot über orange zu gelb zu erwarten sein, da ein kürzeres delokalisiertes Elektronensystem energiereichere, also kurzwelligere elektromagnetische Strahlung absorbiert. Tatsächlich beobachtet man neben der Gelbfärbung aber auch Farbveränderungen zu grün, lila und orange.^[1]

Woran liegt das? ...

Hintergrund

Die rote Farbe des Tomatensaftes beruht vor allem auf den Farbstoff Lycopin, einem zur Klasse der Carotinoide gehörendem Farbstoff. Auffällig sind die 11 konjugierten Doppelbindungen im Lycopin-Molekül, diese Doppelbindungen sind verantwortlich für die Absorption von grünem Licht der Wellenlänge 460 bis 530 nm, so dass der Farbstoff dem menschlichen Auge rot erscheint.^[2]



Lycopin (abgeleitet von dem wissenschaftlichen Namen *Solanum lycopersicum*: "Tomate") gehört zur Klasse der Carotinoide – jene sekundäre Pflanzenstoffe (bioaktive Substanzen, die keine lebenserhaltende nährnde Funktion haben, sondern sich durch ihre gesundheitsfördernden Wirkungen auszeichnen – "anutritive Inhaltsstoffe"), die als lipophile (fettlösliche) Pigmentfarbstoffe für die gelbe, orange und rötliche Farbe zahlreicher Pflanzen verantwortlich sind.^[2]

Entsprechend ihrer chemischen Struktur lassen sich die Carotinoide in Carotine, die aus Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H) aufgebaut sind – Hydrocarbone –, und Xanthophylle, die neben C- und H-Atomen zusätzlich Sauerstoff (O) enthalten – substituierte Hydrocarbone –, unterteilen. Lycopin wird zu den Carotinen gezählt und weist die Summenformel $C_{40}H_{56}$ auf. Ebenso stellen Alpha-Carotin und Beta-Carotin Carotine dar, während Lutein, Zeaxanthin und Beta-Cryptoxanthin der Gruppe der sauerstoffhaltigen Xanthophylle angehören.^[3]

Lycopin ist ein lineares, acyclisches Polyen und gehört zu den ungesättigten Carotinoiden. Es hat 13 Doppelbindungen, davon liegen 11 konjugiert vor. Methylgruppen liegen an der Positionen 1, 5, 9, 13 sowie gespiegelt an 1', 5', 9' sowie 13' vor. Die vielen konjugierten Doppelbindungen verleihen Lycopin eine rubinrote Farbe. In Hexan beträgt das Absorptionsmaximum 472 nm.^[5] Wegen seines stark hydrophoben Charakters ist Lycopin in Wasser, Ethanol oder Methanol nahezu unlöslich, dagegen gut in Chloroform, Benzol, Hexan, Aceton oder in anderen organischen Lösungsmitteln.^[4]

Lycopin ist licht-, wärme-, sauerstoff- und säureempfindlich. Metallionen wie Cu(II) oder Fe(III) katalysieren seine Oxidation.^[5]

Materialien und Ausrüstung

Für jeden Schüler oder jede Gruppe:

- ◆ Standzylinder, 100 mL
- ◆ Messpipetten
- ◆ Messzylinder, 100 mL
- ◆ Waage
- ◆ Spatel
- ◆ Schutzbrille
- ◆ Schutzhandschuhe
- ◆ Glasstab
- ◆ Heizrührer
- ◆ Magnetstäbchen
- ◆ Bechergläser, 3
- ◆ Gasflasche mit Verschluss
- ◆ Kommerziell erhältlicher Tomatensaft
- ◆ Bromwasser (gesättigt) T+ = sehr giftig, C = ätzend
- ◆ R26-35-50 / S(1/2)-7/9-26-45-61

Sicherheit

Fügen Sie diese wichtigen Sicherheitsvorkehrungen zu Ihren normalen Laborverfahren hinzu:

Achtung: Bromdämpfe sind äußerst giftig. Sie dürfen auf keinen Fall eingeatmet werden! Zudem darf Bromwasser nicht auf die Haut gelangen, da es schnell das Hautgewebe angreift. Der Versuch muss also unter einem gut funktionierendem Abzug oder im Freien durchgeführt werden. Das Tragen von Schutzkleidung, Schutzhandschuhen und Schutzbrille ist unerlässlich.



Vorbereitung

Zur Herstellung von gesättigtem Bromwasser gibt man 0,29ml Brom in die Glasflasche und löst es in 25ml dest. Wasser. Anschließend kräftig schütteln und ca. einen halben Tag stehen lassen.

Zur Herstellung einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung wiegt man in das 250ml Becherglas 21g Natriumthiosulfat ein und löst es in 100ml dest. Wasser.

Durchführung

In einen schmalen, hohen Standzylinder (200 ml) gibt man etwa 50 ml warmen, kommerziell erhältlichen Tomatensaft. Mit einer Pipette mit Peleusball gibt man vorsichtig 10-15 ml gesättigtes Bromwasser zum Tomatensaft. Danach rührt man kurz mit einem langen Glasstab vorsichtig und langsam das Bromwasser in den Tomatensaft ein. Der Regenbogeneffekt tritt in weniger als einer Minute ein und die Farben bleiben dann über Stunden erhalten.

Beobachtung

Der "Regenbogeneffekt" bzw. rote, gelbe, blaue und grüne Farberscheinungen treten nach wenigen Sekunden auf, wobei die Färbungen ca. 30 Minuten erhalten bleiben.

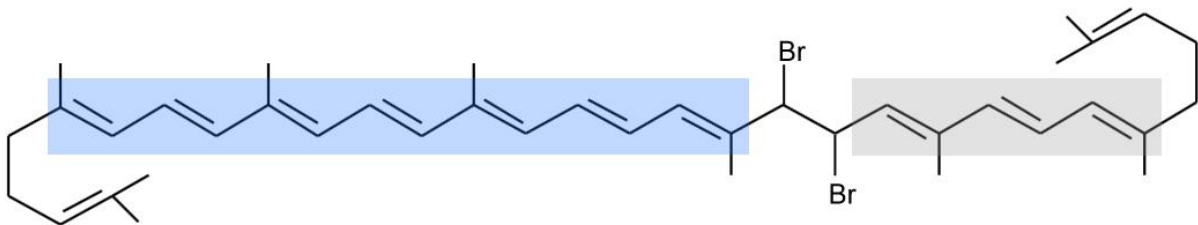
Erklärung (einfach)

Durch die Reaktion mit Brom in den Lipiden der Pflanzenmembran ist die Additionsreaktion stark verlangsamt und es treten farbige Zwischenstufen auf. Die unterschiedlichen Farben beruhen auf der unterschiedlichen Bromkonzentration in der Lösung. Die blaue Färbung kommt von einem pi-Komplex zwischen Brom und Lycopin bei geringer Bromkonzentration. Zum Boden des Standzylinders hin nimmt die Konzentration des Bromwassers immer weiter zu, denn das schwere Bromwasser diffundiert nach unten.

Die grüne Farbe ergibt sich dadurch, dass die Konzentration des gelbbraunen Bromwassers so hoch ist, dass es sich mit der blauen Farbe zu einem dunklen Grün vermischt. Wird die Konzentration des Bromwassers noch höher, tritt eine gelbe und schließlich eine orange Färbung auf. Die rote Farbe beruht auf Tomatensaft, der noch nicht mit Bromwasser reagiert hat.

Erklärung der chemischen Reaktion

Bei der Addition von Brom an eine C=C-Doppelbindung löst sich die Doppelbindung auf, und die pz-Orbitale verschwinden (Hybridisierungswechsel von sp^2 nach sp^3). Jede Doppelbindung, die sich durch die elektrophile Addition von Brom auflöst, unterbricht das System delokalisierter pi-Elektronen.



Ein Molekül des bromierten Tomatensafts

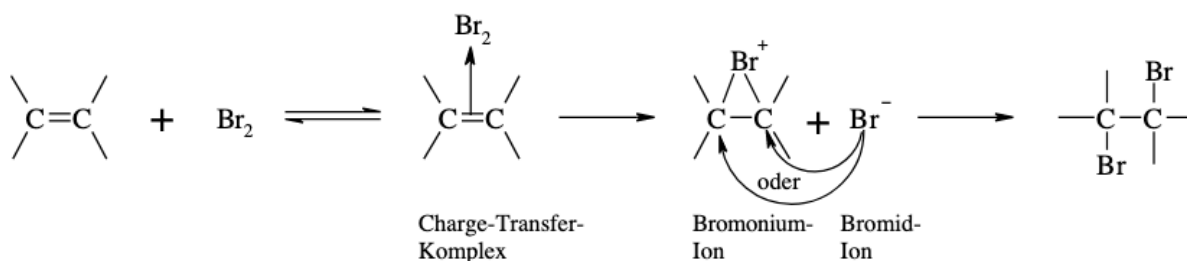
Wenn sich die beiden Brom-Atome so an das Lycopin-Molekül setzen, wie in der Abbildung oben gezeigt, dann wird das lange System delokalisierter Elektronen durch zwei kürzere ersetzt. Das linke System aus sieben konjugierten Doppelbindungen absorbiert dann zwar noch sichtbares Licht, aber Licht mit deutlich kürzerer Wellenlänge, also zum Beispiel nicht mehr Grün, sondern Blau, das Auge sieht dann die Komplementärfarbe Gelb. Das rechte System mit nur noch drei Doppelbindungen absorbiert noch kürzerwelliges Licht im nicht mehr sichtbaren UV-Bereich.

Manche Lycopin-Moleküle werden auch mehrfach bromiert und sind entsprechend schwerer als einfach bromierte oder nicht-behandelte Lycopin-Moleküle. Diese Moleküle sinken im Tomatensaft nach unten

und bewirken eine andere Farbe als die einfach- oder nichtbromierten Moleküle. So erklärt sich das Spektrum an Farben, das man erhält.

Erklärung (komplex) [6]

Die Länge des konjugierten p-Elektronensystems im Lycopon ist für seine Absorption in der blauen Region des sichtbaren Spektrums verantwortlich und damit auch für seine rote Farbe. Bei einer nucleophilen Addition an eine p-Doppelbindung verkürzt sich die Länge des konjugierten Doppelbindungssystems, was in einer Verkürzung der absorbierten Wellenlängen resultiert. Die Absorption verschiebt sich also in die Richtung des UV-Spektralbereiches und die Verbindung erscheint nun farblos. Dies geschieht, wenn man eine Lösung von Lycopon (in den meisten Solventien) mit Bromwasser versetzt. Wie entstehen dann aber die zu beobachtenden blauen und grünen Farben? Einen Hinweis gibt der Reaktionsmechanismus der nucleophilen Addition von Brom an eine p-Doppelbindung eines Alkens. Der nachstehende Reaktionsmechanismus ist stark vereinfacht.



Zuerst bildet das Brommolekül einen Charge-Transfer-Komplex (p-Komplex) mit einem Alken, aus welchem dann das Bromonium-Ion und ein Bromid-Ion entsteht. Durch Angriff des Bromid-Ions auf das Bromoniumion wird das Dibromalkan gebildet, d.h. die ursprünglich vorhandene C,C-Doppelbindung ist nun verschwunden. Diese Additionsreaktionen werden durch polare Strukturen, Licht und Glasoberflächen katalysiert.

Charge-Transfer-Wechselwirkungen erfolgen bei Bildung des Komplexes zwischen einem Molekül, welches dazu tendiert, ein Elektronendonator zu sein (hier das Alken) und einem Akzeptor-Molekül wie Brom. Absorbiert ein solcher Charge-Transfer-Komplex Licht, geht er in einen angeregten Zustand über, wobei ein p-Elektron vom Donor auf den Akzeptor übergeht.

Das Erscheinen einer neuen Absorptionsbande bei längerer Wellenlänge als der des Donors ist charakteristisch für solche Absorptionen. Wenn nun aber Moleküle immobilisiert sind und nahe zusammengehalten werden, wie dies hier bei Lycoponmolekülen in Lipidaggregaten der Zellmembran des Fruchtfleisches der Tomate der Fall ist, ist die Zersetzungsrates für die gebildeten Komplexe stark reduziert, das bedeutet der Charge-Transfer-Komplex weist eine ungewöhnlich lange Lebensdauer auf. Dies führt zum Vorherrschen der Charge-Transfer-Absorptionsbanden im vorliegenden Versuch. Da diese im roten Spektralbereich liegen, weist der Charge-Transfer-Komplex eine blaue Farbe auf.

Das Auftreten der Regenbogenfarben bei der Bromierung von Tomatensaft wird damit erklärt, dass die Reaktion in den Lipiden der Pflanzenmembranen der zerquetschten Tomaten, welche den Saft ausmachen, stattfindet. Die unterschiedlichen Farben beruhen auf der steigenden Bromkonzentration. So ergibt der Zusatz von 4 ml Bromwasser zu 20 ml Tomatensaft eine blaue Farbe.

Bei weiterem Zusatz von je 1 ml Bromwasser ändert sich die blaue Farbe über blaugrün nach grün und schließlich nach gelb.

In der blauen Schicht herrschen die Charge-Transfer-Komplexe vor. Dort, wo die grüne Farbe auftritt, ist die Konzentration des gelbbraunen Bromwassers so hoch, dass es sich mit der blauen Farbe zu einem dunklen Grün vermischt. Wird die Konzentration des Bromwassers noch höher, tritt eine gelbe Farbe und schließlich eine orange Farbe auf. Die rote Farbe beruht auf Tomatensaft, der noch nicht mit Bromwasser reagiert hat. Daher bleibt die rote Farbe des Lycopens sowohl an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule (das schwere Bromwasser diffundiert schnell in den Tomatensaft ein, daher keine Reaktion an der Oberfläche) als auch am Boden (das Bromwasser ist durch Reaktion mit dem Lycopin weitgehend aufgebraucht) erhalten.

Entsorgung

Man füllt den bromwasserhaltigen Tomatensaft unter dem Abzug in das 250ml Becherglas und gibt soviel gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung hinzu, bis die Bromfarbe (gelbbraun bzw. im Gemisch mit Tomatensaft grün, gelb und orange) in der Lösung verschwunden ist. Anschließend kann die Lösung ins Abwasser entsorgt werden.

Didaktischer Hinweis / Themen

- Beispiel einer Bromierungsreaktion
- Carotinoide und deren Vertreter
- Lebensmittelfarbstoffe

Quellen

[1] <https://chemiezauber.de/inhalt/q2/farbmittel-und-textilien/struktur-von-farbstoffmolekuelen/der-bathochrome-und-der-hypsochrome-effekt/427-farbverschiebungen.html>

[2] <http://www.u-helmich.de/che/Q2/farbe/02/farbigkeit-05.html>

[3] <http://www.vitalstoff-lexikon.de/Sekundaere-Pflanzenstoffe/-Lycopin/>

[4] <https://de.wikipedia.org/wiki/Lycopin>

[5] J. Shi und M. Le Maguer: Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing. In: Critical Reviews in Food Science and Nutrition. Band 40, Nr. 1, 1. Januar 2000, S. 1–42, doi:10.1080/10408690091189275, PMID 10674200.

[6] https://www.uni-wuerzburg.de/fileadmin/08020000/pdf/erlebnis/regenbogen_tomatensaft.pdf