

#### 4.4 Ein Prüfstand für Klimakiller:

##### Die Absorption von Wärmestrahlung durch Treibhaus-Gase (Schülex 2007)

von Gabriel Salg, Nicols Scheidig und Roland Full

*In dem Buch „Chemisches Feuerwerk“ gibt es einen Artikel mit dem Titel „Ein Gas als Wärmedieb“. Dort wird ein Schulversuch beschrieben, bei dem mit einem Bunsenbrenner und einem Messrohr aus einer Kaffeedose die Absorption von Wärmestrahlung durch Kohlenstoffdioxid gezeigt werden kann [1]. Die Strahlung wird durch das mit Frischhaltefolie verschlossene Rohr geschickt, das zunächst normale Atmosphärenluft enthält. Später wird die Luft durch eine Kohlenstoffdioxid-Füllung ersetzt. Über ein Thermoelement wird der Temperaturanstieg gemessen, den die Wärmestrahlung verursacht, wenn sie das Rohr mit der Gasfüllung passiert hat, mit dem Ergebnis, dass der Temperaturanstieg am Detektor bei der Kohlenstoffdioxid-Füllung wesentlich geringer ausfällt als mit einer Luft-Füllung. Diese Apparatur wollten zwei 13-jährige Schüler nachbauen, um Untersuchungen zur Absorption von Wärmestrahlung durch Treibhausgase im Rahmen eines Jugend forscht-Projektes durchzuführen. Ihr Ziel war es, die Messanordnung so zu verbessern, dass auch Aussagen über die Wärmeabsorption anderer Treibhausgase wie Wasserdampf, Methan und FCKW sowie von Gasgemischen mit unterschiedlichen Anteilen von Treibhausgasen möglich sind.*

#### Der Treibhauseffekt

Treibhausgase lassen die Lichtstrahlen der Sonne zunächst ungehindert bis zur Erdoberfläche durch. Dabei absorbiert der Boden die Sonnenstrahlung und erwärmt sich. Die Folge ist, dass er langwellige Infrarotstrahlung in die Atmosphäre zurückwirft, die der Temperatur des erwärmten Bodens entspricht. Sie trifft dort auf Gase wie Kohlenstoffdioxid, Ozon, Methan und Wasserdampf, deren Moleküle die Wärmestrahlung aufnehmen und sie in Schwingungen umsetzen. Sie beruhigen sich, indem sie ihre Schwingungsenergie wieder als Infrarotstrahlung in alle Richtungen in die Atmosphäre abgeben. Nur ein kleiner Teil dieser Strahlung verliert sich im Weltraum. Der größere gelangt wieder zur Erdoberfläche zurück, die dann noch mehr Wärmestrahlung aussendet. Wird die Konzentration der Treibhausgase z.B. durch menschliche Aktivitäten erhöht, so wird ein höherer Anteil der von der Erdoberfläche ausgehenden Infrarotstrahlung in der Atmosphäre absorbiert und die Erdoberfläche bekommt mehr davon ab. Als „Klimakiller“ gelten die Treibhausgase Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid, Methan, fluorierte Verbindungen (FCKW) und Lachgas. Auch wenn die Konzentrationen von Kohlenstoffdioxid (0,03 – 0,04 %) und Methan (0,00017 %) in der Erdatmosphäre sehr gering sind, leisten sie doch einen wesentlichen Beitrag. Der Anteil der verschiedenen Treibhausgase am Treibhauseffekt wird wie folgt angegeben:

CO<sub>2</sub> (50 %), CH<sub>4</sub> (20 %), N<sub>2</sub>O (4 %), O<sub>3</sub> (7 %) und FCKW (5 - 10 %) [2]. Ihnen wird folgendes Treibhauspotenzial zugeordnet: CO<sub>2</sub> (1), CH<sub>4</sub> (20 - 30), N<sub>2</sub>O (200), O<sub>3</sub> (2000) und FCKW (12000 – 16000) [2]. Unter dem Treibhauspotenzial versteht man die Wirksamkeit eines Moleküls des betreffenden Gases für den Treibhauseffekt im Verhältnis zu einem Molekül Kohlendioxid.

#### 4.6 Fraktionierte Destillation mit einer Topfreiber-Kolonne (Schülex 2010)

von Luke Schüßler, Levin Winzinger und Roland Full

*Chemiker dürfen nicht nur Stoffe verwandeln, sie müssen auch Stoffe trennen. Eine klassische Trennmethode, die auch im Alltag und in der Technik eine große Rolle spielt, ist die Destillation. Auch im Chemieunterricht an Schulen wird das Destillieren im Rahmen des Themenbereichs „Stofftrennung“ behandelt. Ein passendes Experiment dazu ist die Destillation von Rotwein im Lehrer- oder Schülerexperiment. Hier kann vor allem gezeigt werden, dass das Destillat keine rote Farbe mehr besitzt und dass die erste Fraktion alkoholreich und in der Regel auch brennbar ist. Eigentlich ist Destillieren kein spannendes Thema für ein Jugend forscht-Projekt und außerdem meint man ja, dass es zu diesem uralten Trennverfahren nichts mehr Neues zu sagen gibt.*

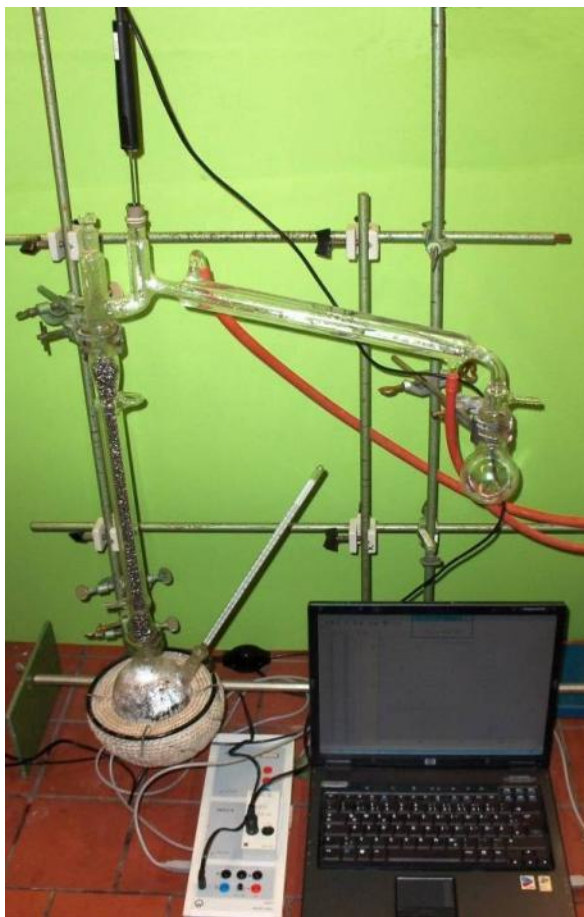
*Zwei elfjährige Schüler ließen sich von einer Idee von Viktor Obendrauf anregen [1] und wollten Topfreiber aus Edelstahl vom Supermarkt als Füllkörper für Destillationskolonnen testen und sie mit üblichen Füllkörpern in Kolonnen wie Glaskugeln und Glashohlzylindern sowie mit relativ teuren Vigreux-Kolonnen vergleichen.*

#### Grundlagen

Unter Destillation (lat. *destillare* „herabtröpfeln“) versteht man ein Verfahren, das zur Trennung eines Gemisches verschiedener, ineinander löslicher Stoffe eingesetzt wird. Heute gehören das Brennen von Alkohol, das Destillieren (die Rektifikation) von Erdöl in der Raffinerie oder auch nur die Herstellung von destilliertem Wasser zu den klassischen Anwendungen. Im Labor ist das Destillieren eine gängige Reinigungsmethode. Das Prinzip der Destillation beruht grundsätzlich auf den unterschiedlich hohen Siedepunkten der zu trennenden Komponenten, genauer gesagt auf ihrem unterschiedlichen Dampfdruck bei gleicher Temperatur. Nachdem das Ausgangsgemisch zum Sieden gebracht wurde, wird der entstehende Dampf, der sich aus den verschiedenen Komponenten der zu trennenden Lösung zusammensetzt, in einem Kondensator in den flüssigen Zustand zurück verwandelt. Als Kondensator wird in der Regel der Liebigkühler eingesetzt. An den Kondensator ist ein Behälter (Vorlage) angeschlossen, in dem das flüssige Kondensat aufgefangen wird.

Wenn eine Flüssigkeit in einem Kolben zum Sieden gebracht wird und der Dampf in einem Kühler (Kondensator) wieder als Destillat kondensiert, spricht man von einer einfachen *Gleichstrom-Destillation*. Daneben gibt es auch die *fraktionierte Destillation*. Bei ihr wird das Destillat nach steigenden Siedepunkten in mehrere Fraktionen getrennt. Eine weitere Destillations-Variante ist die *Rektifikation*. Man kann sie auch als *Gegenstrom-Destillation* bezeichnen, weil ein Teil des kondensierten Dampfes in der Destillationskolonne zwischen Verdampfer und Kondensator dem aufsteigenden Dampf als Rücklauf entgegengeführt wird. Der Stoffaustausch zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase führt zu einer Anreicherung der leichter flüchtigen Komponenten im Dampf in Richtung des Kondensators. Die schwerer flüchtigen Komponenten konzentrieren sich im Rücklauf.

Bei Füllkörpersäulen sorgen sogenannte Schüttfüllungen (Füllkörper aus Keramik, Metall, Glas etc.) für eine entsprechend große Grenzfläche, über die sich ein Flüssigkeitsfilm ausbreiten kann. Je kleiner und gleichmäßiger die Füllkörper sind, desto besser ist die Trenn-



**Abb. 1:** Versuchsaufbau

zum Einsetzen zwischen dem Hals des Kolbens und der Claisen-Brücke standen uns zwei Vigreux-Kolonnen mit 30 und 40 cm Länge zur Verfügung. Um den Trenneffekt dieser beiden Kolonnen zu vergleichen, setzten wir zwei gleich lange, glattwandige Schliffrohre mit vergleichbarem Durchmesser zur Aufnahme der zu testenden Füllkörper ein. Wie in Abbildung 1 zu sehen, benutzen wir eine automatisierte Messwerterfassung mit einer Temperatursonde und dem Sensor-Cassy-System von Leybold-Didactic, einem Interface zur computergestützten Messdatenaufzeichnung. So war es möglich, Siedetemperatur/Zeit-Diagramme (*Siedediagramme*) bequem aufzuzeichnen und auch den zeitlichen Ablauf der Datenerfassung (alle x-Sekunden ein Wert) exakt zu bestimmen. Unser Ziel war es, die Trennleistung der Topfreiber mit üblichen Füllkörpern wie Glaskugeln oder Hohlzylinder aus Glas (siehe Abbildung 2) zu vergleichen.



**Abb. 2:** Füllmaterialien für die Destillations-Kolonnen: Topfreiber, Glaskugeln, Glashohlzylinder

### **Siedeverhalten der Komponenten Wasser und Alkohol**

Bevor wir die Trennung von Wasser-Alkohol-Gemischen untersuchten, wollten wir erst einmal die Siedediagramme für die zu Grunde liegenden Reinstoffe aufzeichnen. Dazu wurden jeweils 100 ml destilliertes Wasser und 100 ml Brennspritus in den Destillierkolben gegeben. In den Abbildungen 3 und 4 sieht man den jeweiligen Siedeverlauf. Es zeigt sich, dass die Siedetemperaturen nach Erreichen der jeweiligen Siedepunkte konstant bleiben. Bei Wasser verläuft der Graph bei ca. 99 °C waagrecht, während beim Spiritus zunächst noch ein leichter Anstieg zu verzeichnen ist. Es mag wohl daran liegen, dass es sich beim Spiritus ja auch nicht um ganz reinen Alkohol handelt. Ab ca. 1996 Sekunden bleibt die Siedetemperatur konstant bei 77,2 °C. Die Dichtebestimmungen der jeweiligen Destillate ergeben: Wasser = 0,99 g/ml und Alkohol = 0,7932 g/ml.

#### 4.10 Von beschwingter Hefe und musikalisch veredeltem Wein (Schülex 2014)

von Charlotte Schneider, Chiara Raßbach und Roland Full

*Im Juni 2013 verbreitete dpa die Nachricht, dass es einem Winzer in der Südpfalz gelungen sei, Wein durch Beschallung mit klassischer Musik während des Gärprozesses zu veredeln [1]. Inspiriert wurde er durch einen befreundeten Heilpraktiker, der den Einfluss von Schwingungen auf den Menschen und menschliche Zellen therapeutisch nutzt [2]. Was für den Menschen gut ist, kann dem Wein nicht schaden, dachte sich der Winzer, und berieselte den Wein im Tank mit klassischer Musik. Die chemische Analyse ergab keinen Unterschied, aber bei einer Blindverkostung schmeckte der beschallte Wein allen Testpersonen besser als der gleiche Wein, der ohne Beschallung ausgebaut wurde. Die Presseberichte waren die beste Werbekampagne, denn die beschallten Weine waren schnell ausverkauft. Das war der Input für zwei 11- und 12-jährige Schülerinnen, die im Rahmen eines Jugend forscht-Projektes an ihrer Schule der Frage nach-*



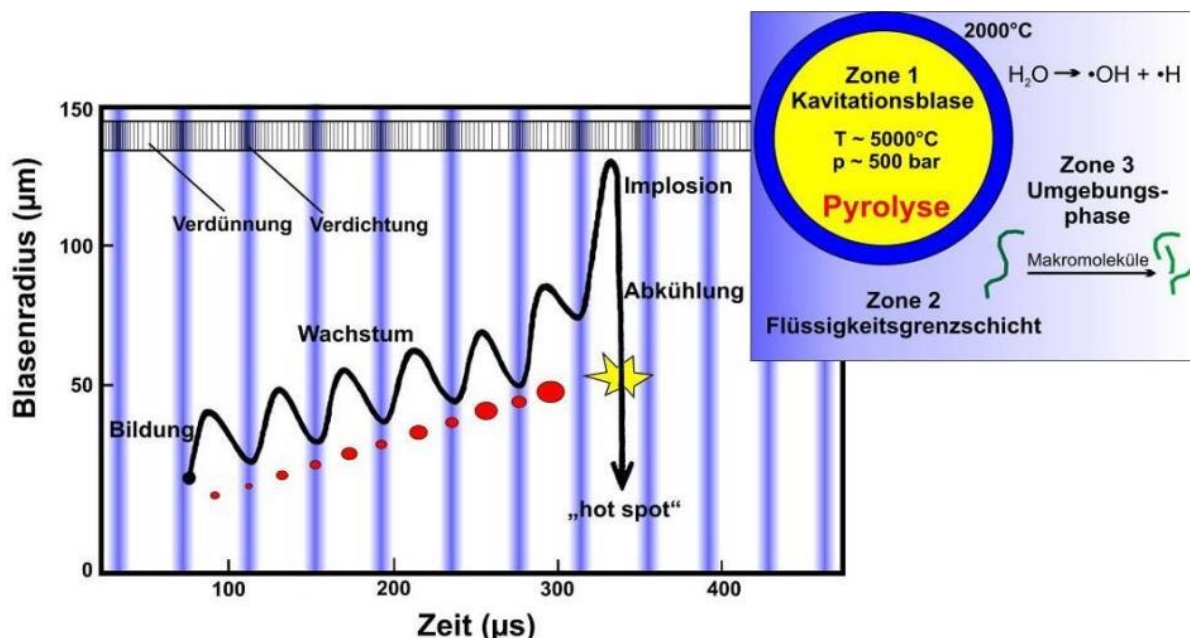
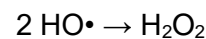
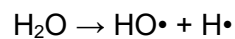
*gehen wollten, ob Musik Einfluss auf die Gärtätigkeit von Hefen nehmen kann und ob es vielleicht sogar einen Unterschied zwischen Rock und Klassik gibt. Oder sollte das alles nur die geniale Werbekampagne eines Winzers gewesen sein? Antworten wollten sie mit einfachen Modellversuchen aus dem Bereich der alkoholischen Gärung mit Backhefe und Traubenzucker finden.*

**Abb 1:** Zwei Jungforscherinnen bei der Arbeit

##### Der Versuch

Für die Versuche braucht man billige Backhefe vom Supermarkt und Traubenzucker vom Drogeriemarkt. Das in einem abgeschlossenen Behälter produzierte Kohlenstoffdioxid wird mit einem Schlauch in eine mit Wasser gefüllte, graduierte Glasmessglocke eingeleitet. Das in der Zeiteinheit aufgefangene  $\text{CO}_2$  ist ein einfaches Maß für die Aktivität der Hefe. Um den Einfluss der Musikbeschallung überprüfen zu können, braucht man immer zwei identische Ansätze. Dazu wurden zweimal je 15 g frische Backhefe vom gleichen Würfel in je 100 ml Phosphatpuffer (nach Sörensen;  $\text{pH} = 6,5$ ) suspendiert und intensiv gerührt. Die Hefeansätze wurden zeitlich zu je 10 g Traubenzucker-Lösung in 500 ml-Erlenmeyerweithalskolben gegeben. Diese wurden mit zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Eine Bohrung enthielt das mit Silikon abgedichtete Beschallungsgestänge, die andere ein Glasröhrchen mit Schlauch zum Auffangen von  $\text{CO}_2$ . Mit der Vereinigung von Hefe und Traubenzucker wurde die Uhr gestartet und alle 10 Minuten wurden die  $\text{CO}_2$ -Volumina an den Gasmessglocken abgelesen. Nach einer Stunde lässt die Gäraktivität deutlich nach. Deshalb wurde der Gärversuch nach 90 Minuten abgebrochen.

$\mu\text{m}$  und die Implosionszeit verkürzt sich auf  $0,1 \mu\text{s}$  [1]. Als Zone 1 bezeichnet man das Innere der Kavitationsblase, in der sich leichtflüchtige Wasserinhaltsstoffe sammeln. Sie werden unter den extremen Bedingungen beim Kollabieren der Blase thermolytisch zersetzt und bei Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert. Zone 2 ist die heiße Flüssigkeitsgrenzschicht um die Kavitationsblase, wo schwerflüchtige und hydrophile Verbindungen sich aufhalten und zersetzt werden [2]. Die schlagartige Implosion der Blasen führt zu schnellen Strömungen in der Umgebung, wobei das Wasser Geschwindigkeiten von  $500 \text{ m/s}$  erreichen kann [3]. Durch die dabei auftretenden hohen Kräfte werden große Moleküle in kleine Bruchstücke zerschlagen. Als Zone 3 bezeichnet man die Umgebungsphase der Flüssigkeitsgrenzschicht. Dort kommt es unter den extremen Bedingungen der kollabierenden Kavitationsblase zur Spaltung von Wassermolekülen und der Bildung von chemisch besonders aggressiven OH-Radikalen. Diese können Schadstoffe oxidativ zerstören, auch wenn zwei OH-Radikale zu einem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül zusammentreten:



**Abb. 1:** Bildung und Implosion einer Kavitationsblase (verändert nach [4] und [5])

Für die technischen Anwendungsgebiete von Ultraschallwellen ist die Schallstärke von Bedeutung, die auch als Intensität oder Leistung bzw. Leistungsdichte bezeichnet wird. Sie ist ein Maß für den Energiefluss durch eine Fläche in der Zeiteinheit und wird in  $\text{W/m}^2$  ausgedrückt. Um die Abbauergebnisse bei der Aquasonolyse beurteilen zu können, reicht es nicht aus, die elektrische Leistung eines Ultraschallgenerators anzugeben. Entscheidend ist die dem System zugeführte Ultraschallleistung. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die technischen Daten der von uns eingesetzten Ultraschallquellen. Die Energie, die bei Ultraschallbädern tatsächlich durch den Ultraschall in ein Wasserbad eingetragen wird, lässt sich auf einfache Weise kalorimetrisch als Wärmeentwicklung über die Zeit bestimmen. Dazu misst man die Temperaturerhöhung einer definierten Wassermenge bei Beschallung über eine definierte Zeit und berechnet die eingetragene Wärmemenge nach der Formel:

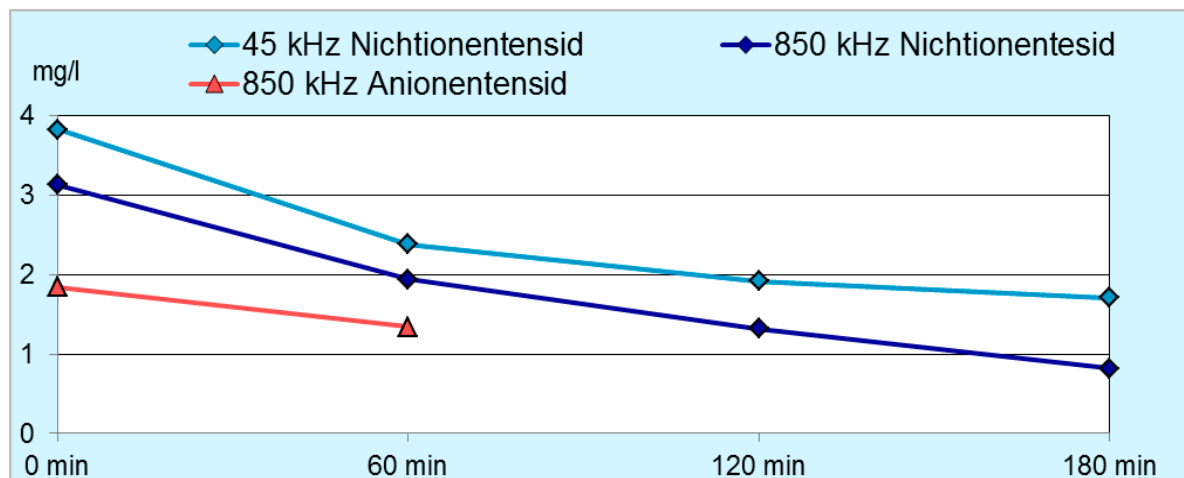
$$\Delta Q = c_W \cdot m \cdot \Delta T \quad (c_W = \text{spezifische Wärmekapazität Wasser} = 4,19 \text{ J/g} \cdot \text{K})$$





Es wurde von der Pumpe in einem offenen Becherglas mit der Lösung nichtionischer Tenside bekannter Konzentration versorgt. Beim dreistündigen Beschallungsversuch im 45 kHz-Ultraschallbad haben wir im 60 min-Abstand die Tensid-Konzentration von Proben bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 13 dargestellt. Immerhin ist der Gehalt an nichtionischen Tensiden nach 2 Stunden Beschallung im 45 kHz-Ultraschallbad auf über die Hälfte gesunken. Der 850 kHz-Ultraschallgeber schafft es in 3 h, Nichtionentenside um fast 75 % abzubauen, während die Anionentenside in 1 Stunde „nur“ um 27 % abnehmen.

**Abb.12:** Umlaufbetrieb mit Aquariumtauchpumpe



**Abb.13:** Tensidabbau in einem beschallten Abwasserkreislauf

## Zusammenfassung

Zwei junge Forscherinnen im Alter von 13 und 14 Jahren untersuchten den Abbau von Schadstoffen mithilfe der Aquasonolyse. Dabei nutzten sie zur Zerstörung von Schadstoffen im Wasser die enorme Energie, die durch Implosion von Kavitationsblasen im Ultraschallbad frei wird, die hohen Scherkräfte und die sonolytische Bildung von Radikalen aus Wassermolekülen. Anhand von vier verschiedenen Ultraschallquellen zeigten sie, dass die Ultraschallfrequenz und die zugeführte Ultraschallleistung die entscheidenden Faktoren für den Abbau des Modellfarbstoffes Rhodamin B sind. Die Abbaurate kann durch Absenken der Temperatur und durch Additive wie Eisen-Ionen, Titandioxid,  $H_2O_2$  und deren

## Methan-Bakterien in heimischen Sumpfböden

Bei einem Vorversuch inkubierten wir Sumpfboden aus einem Sumpfgebiet in Schulsnähe. Unmittelbar nach dem Abfüllen fanden wir im Glaskolben beträchtliche Methanmengen. Diese konnten in der kurzen Zeit wohl nicht von Mikroben produziert worden sein. Offenbar war das Methan aus dem Boden, das durch das Zerteilen der Probe beim Abfüllen freigesetzt wurde. Innerhalb von 5 Stunden verdoppelte sich die Methan-Konzentration, um dann bei weitgehender Temperaturkonstanz innerhalb einer Woche kontinuierlich abzusinken. Diese Beobachtung konnten wir immer wieder machen. Sie ist ein Beleg dafür, dass der Methan-Spiegel in der Küvette von zwei miteinander konkurrierenden Prozessen geregelt wird. Sind die methanogenen Archaeen aktiver, steigt er an. Die hohe Methankonzentration liefert wiederum günstige Bedingungen für die Vermehrung der methanotrophen Bakterien.

Gibt es einen Zusammenhang zwischen der Methanmenge und der Tiefe, aus dem die Bodenprobe stammt? Wir besorgten uns ein Metallrohr von 3 cm Innendurchmesser und 3,40 m Länge. Dieses trieben wir so in den Sumpfboden, dass wir Bohrkern aus definierten Bodentiefen entnehmen konnten. Bei der Tiefbohrung war das Metallrohr mit



einem herausnehmbaren, massiven Innenrohr verschlossen, das das Eindringen von Boden beim Einstich verhinderte. Sollte z. B. der Bohrkern aus einer Tiefe von 150 - 160 cm stammen, wurden beide Rohre in den Sumpfboden getrieben, bis eine außen angebrachte Markierung 150 cm Tiefe anzeigte. Dann wurde das Innenrohr nach oben entfernt. Das verbleibende äußere Metallrohr wurde noch 10 cm tiefer im Boden versenkt. Jetzt konnten wir sicher sein, dass das Metallrohr am unteren Ende einen Bohrkern aus 150 - 160 cm Bodentiefe enthielt. Diesen entnahmen wir mit einer zylindrischen Metallhülse von 2 cm Durchmesser, die wir an einer langen Stange durch das Metallrohr in die Tiefe führten. In Abbildung 4 sieht man, wie wir die Metallhülse an der langen Stange durch das Metallrohr einführen. Nach dem Hochziehen der Stange konnten wir den Bohrkern in die Küvette überführen, die sofort luftdicht verschlossen wurde.

**Abb. 4:** Tiefbohrung im Johannesberger Sumpf

So gelang es, 10 cm Bohrkern aus dem Sumpfboden von 0 cm - 220 cm zu entnehmen und nach dem Inkubieren das Methan in der Küvette gaschromatographisch zu bestimmen. Die Ergebnisse waren für uns überraschend. Zunächst fanden wir ca. eine Stunde nach der Inkubation in allen Küvetten Methan in z.T. erheblicher Konzentration. Es ist anzunehmen, dass diese Werte das in den Bodenproben eingeschlossene Methan anzeigen, das nach der Inkubation ausgast. Eine Ausnahme stellt die Deckschicht des Sumpfbodens dar. Hier gab es kein detektierbares Methan. Damit stand vorläufig fest, dass die Ansiedlung der Methanbakterien im Sumpf mindestens bis zu einer Tiefe von 220 cm reicht.

## 5.6 $C_{42}H_{70}O_{35}$ : Die neue Zauberformel zur Beseitigung von Mundgeruch (Jufo 2011)

von Gabriel Salg, Nicolas Scheidig und Roland Full

*Zwei 16-jährige Schüler und ihr Betreuungslehrer nahmen sich 2011 vor, im Rahmen eines Jugend forscht-Projektes dem Mundgeruch den Kampf anzusagen. Schuld daran waren nicht etwa eigene Probleme mit schlechtem Atem, sondern Cyclodextrin-Vorräte an der Schule und erste Erfahrungen in der Wirt-Gast-Chemie [1]. Es entwickelte sich die Wunschvorstellung, die Mundgeruchs-Moleküle in den molekularen Höhlen der Cyclodextrine festzusetzen. Als das Projekt bei Jugend forscht eingereicht wurde, zeigten die Reaktionen,*



*dass allein die Themenstellung ein Volltreffer war. Dass es aber zum Bundessieg und zum Preis der Bundeskanzlerin reichen würde, damit hatte keiner gerechnet. Es war auch deshalb möglich, weil es vielfältige Kontakte und Unterstützung durch außerschulische Institutionen gab. Die Präsentation des Projektes vor Angela Merkel und die persönliche Begegnung mit ihr war für alle ein nachhaltiges Erlebnis.*

**Abb. 1:** Die Mundgeruchsforscher und Jugend forscht-Preisträger treffen die Kanzlerin

### Vom Knobi-Gestank zum Mundgeruch

Mundgeruch - zahnmedizinisch Halitosis - haben viele, aber nur wenige wollen darüber reden. Man schätzt, dass in Deutschland jeder Dritte bis Vierte darunter leidet, auch psychisch [2]. Ein verblüffendes Einstiegsexperiment mit Cyclodextrin bestärkte uns darin, dass wir auf der richtigen Fährte waren [3, 4]. Wir bestrichen die Handinnenfläche mit einer halbierten Knoblauchzehe, verrieben auf dieser Stelle etwas Cyclodextrin (CD) und weggefeigt war der Knobi-Gestank. Von der Knobi-Duftwolke zum Mundgeruch, das war gedanklich kein weiter Weg, zumal die Geruchsmoleküle chemisch eng miteinander verwandt sind. Die Recherche ergab, dass Cyclodextrin gegen alle möglichen Stinkereien eingesetzt wird, nur nicht gegen Mundgeruch. Das war zumindest bis zum Jahre 2009 so.

Mundgeruch entsteht zu über 90 % in der Mundhöhle und im Nasen-Rachenraum. Geruchsbildende Stoffe sind vor allem flüchtige Schwefelverbindungen (VSC: volatile sulphur compounds) [5]. Sie werden durch fäulnis erzeugende Mikroorganismen aus schwefelhaltigen Aminosäuren (Methionin, Cystein, Cystin) von Lebensmittelresten zwischen den Zähnen, in den Zahnfleischtaschen oder auf der Zunge gebildet. Nur in seltenen Fällen resultiert der schlechte Atem aus Krankheit oder Diätmaßnahmen. Zur Bekämpfung kann man die Bakterien abtöten, auch mit antibakteriellen Pflanzenextrakten, oder auch zu Mitteln greifen, die flüchtige Geruchsstoffe ab- oder adsorbieren. Dass das



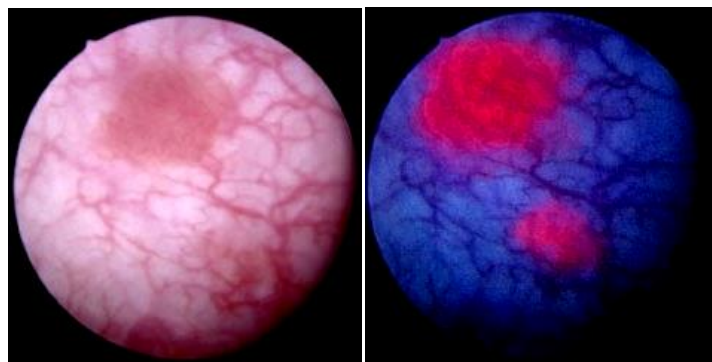
## 5.8. Supramolekulare Wirt-Gast-Komplexe als Fluoreszenzmarker in der Tumordiagnostik (Jufo 2013)

von Gabriel Salg und Roland Full

*Ein 18-jähriger Jungforscher hatte sich in einem sehr erfolgreichen Jugend forscht-Projekt zur Bekämpfung von Mundgeruch über Jahre intensiv mit der Wirt-Gast-Chemie beschäftigt [1]. Dabei standen Cyclodextrine als makrozyklische Wirt-Komponenten im Vordergrund. Ihn faszinierte das breite Spektrum der Cyclodextrin-Anwendungen, das von der Textilbranche über die Pharma- und Kosmetik-Sparte bis zur Agrochemie reicht. Supramolekulare Wirt-Gast-Systeme sind in der interdisziplinären Forschung von großem wissenschaftlichen Interesse. In der Literatur stieß er auf Untersuchungen, die eine Fluoreszenzverstärkung von fluoreszierenden Farbstoffen bei der Einlagerung in die Cyclodextrin-Kavität beschreiben. Hier erfuhr er, dass Fluorophore auf eine Immobilisierung mit einer Erhöhung der Quantenausbeute reagieren können, wenn sie in einer hydrophoben Umgebung sensibilisiert werden [2]. Fluoreszenzphänomene finden auch in der Biochemie großes Interesse. Der Chemie-Nobelpreis wurde 2008 für die Entdeckung eines grün fluoreszierenden Proteins vergeben. In der Medizin hat sich seit den 1980er Jahren mit der Fluoreszenzdiagnostik ein elegantes Verfahren zur Tumorerkennung etabliert. Es basiert auf der selektiven Anreicherung eines Fluoreszenzmarkers im Tumorgewebe. Die Literaturrecherche ergab, dass es bisher in der Tumordiagnose keinen Vorschlag zur Nutzung der Fluoreszenzverstärkung durch Wirtsmoleküle gibt [3]. So entstand der Gedanke, auch diese Türe einmal aufzumachen.*

### Kenntnisstand und Problemstellung

Die Fluoreszenzdiagnostik ist für den Operateur ein effektives Hilfsmittel zur Lokalisierung und Abgrenzung von Tumorgewebe. Die Weißlichtzystoskopie hat durch den geringen visu-

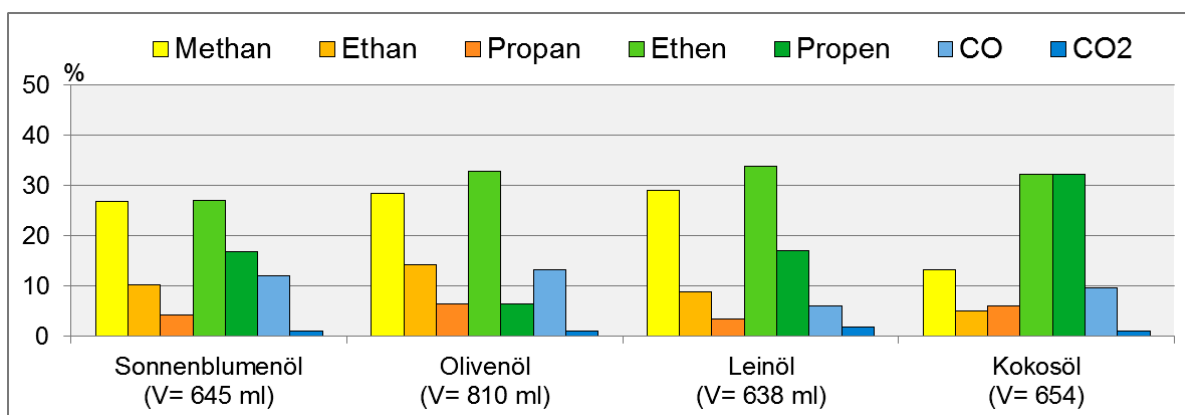


ellen Kontrast deutliche Nachteile (siehe Abb. 1). Zunächst spielten endogene Fluorophore wie NADH und Porphyrine eine wichtige Rolle. In den letzten Jahren steigt in der onkologischen Forschung die Bedeutung exogener Wirkstoffe. Zu ihnen gehört das Hypericin aus dem Johanniskraut [4].

**Abb. 1:** Erkennung eines zweiten Tumors in der Harnblase durch Fluoreszenzdarstellung des Tumorgewebes mit blauem Licht (rechts) nach [4] (links: weißes Licht)

Zu den fotodiagnostischen Markern der 1. Generation gehört das Natriumpolyporphyrin aus einer aufgereinigten Fraktion eines Hämatoporphyrinderivates, das unter dem Handelsnamen Photofrin® erhältlich ist. Den aktuellen Stand des Einsatzes von Fotosensibilisatoren bei Krebserkrankungen beschreibt eine Dissertation aus der Medizinischen Fakultät der Universität Tübingen aus dem Jahre 2010 [4]. Nach ihr durchlaufen zurzeit „viele unterschiedliche Photosensibilisatoren präklinische Studien. Dazu gehören neben

groß und liegen zusammen bei jeweils 40 %. Beim Leinöl entfallen auf Ethen und Propen ca. 50 % und beim Kokosöl fast 65 %. Die Kohlenstoffoxide liegen deutlich auf unter 15 %. Dies wird verständlich, wenn man das C : O-Verhältnis der Ausgangssubstanzen betrachtet. Bei Glycerin beträgt es 1 : 1, bei Pflanzenölen, je nach Fettsäurestruktur, bis zu 9 : 1. In den Gaschromatogrammen am Schulgerät deuten vier Peaks bei höheren Retentionszeiten auf Kohlenwasserstoffe mit mehr als 3 C-Atomen hin. Sie bleiben hier zunächst unberücksichtigt. Dennoch sollte ihre Identität geklärt werden. Im Unterschied zum Glycerin-Cracking haben wir es hier mit hohen Gasausbeuten zu tun. So gesehen können, absolut betrachtet, aus je 1 Gramm Sonnenblumen- und Olivenöl mit 281 ml bzw. 318 ml C<sub>2-3</sub>-Olefinen etwas mehr Alkene gewonnen werden, als bei der Glycerin-Pyrolyse. Beim Leinöl sind es 323 ml und beim Kokosöl gibt es einen Rekordwert von 420 ml, wobei auf Ethen und Propen gleiche Anteile entfallen. Auffallend sind der hohe Propen- und der geringe Methan-Anteil bei Kokosöl. Die Ausbeuten an leichten Olefinen sind beim Cracken von Pflanzenölen im Vergleich mit Glycerin erstaunlich hoch. Ein Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur des Öls und der Zusammensetzung des Pyrolysegases ist jedoch kaum erkennbar.



**Abb. 6:** Pyrolysegase beim katalytischen Cracken von Pflanzenölen

Um das Ergebnis abzusichern, untersuchten wir die Crackprodukte der Pflanzenöle auch mit der GC/MS-Methode. Es kam zum Vorschein, dass außer den bekannten Substanzen verschiedene C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe u.a. 2-Buten im Gasgemisch enthalten sind. Es kommen aber auch Benzol und Toluol vor. In einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff fanden sich kaum nennenswerte flüssige Anteile. Einen exakten Einblick in die Verteilung der einzelnen gasförmigen Komponenten sollte die Untersuchung der gasförmigen Crackprodukte am GC mit WLD ergeben. In Abbildung 7 ist das Chromatogramm von Kokosöl dargestellt.

Als Schutzgas wurde hier Helium statt Argon eingesetzt, da der Argon-Peak mit CO und N<sub>2</sub> zusammenfällt. Da die Peaks von CO und N<sub>2</sub> bei der WL-Detektion nicht zu separieren sind, muss zur Quantifizierung der Crackgas-Komponenten der N<sub>2</sub>-Anteil aus der Peakfläche des ersten Peaks herausgerechnet werden. In GC/MS-Messungen wurde ein N<sub>2</sub>-Anteil von 8 % bestimmt, der sich wohl beim Versuchsablauf oder der Probenahme durch Lufteintrag ergibt. Auch Propen und Propan haben die gleiche Retentionszeit. Ihr Verhältnis lässt sich aus anderen Bestimmungen recht sicher abschätzen. Jetzt ergibt sich ein gutes Gesamtbild.

## 5.12 Untersuchungen zur Stabilität und Verfügbarkeit von Glyphosat in der Umwelt (Jufo 2017)

von Charlotte Schneider, Chiara Raßbach und Roland Full

*Glyphosat hätte das Reizwort der Jahre 2015, 2016 und 2017 werden können. Selten entfachte eine Chemikalie eine so kontrovers geführte politische, öffentliche und wissenschaftliche Debatte. Zwei Schülerinnen im Alter von 14 und 15 Jahren wollten im Rahmen eines Jugend forscht-Projektes an ihrer Schule jenseits aller ideologisch geführten Diskussionen die häufig beschriebenen chemischen und biochemischen Nebenwirkungen [1] von Glyphosat auf den Prüfstand stellen. Sie beschäftigten sich mit der Adsorptionsfähigkeit von Glyphosat an Böden, der Auswaschung aus den Böden und dem Abbau von Glyphosat durch Sonnenlicht und Bakterien. Einen breiten Rahmen nimmt die Wirkung von Glyphosat als Komplexbildner und die aus dieser Eigenschaft resultierenden Folgen für die Aktivität von Enzymen und die Struktur lebenswichtiger Farbstoffkomplexe ein.*



**Abb. 1:** Charlotte (li) und Chiara mit dem Glyphosat-Strukturmodell

### Einführung und Problemstellung

Glyphosat ist als biologisch wirksame Hauptkomponente von Breitbandherbiziden seit Jahren weltweit der bedeutendste Inhaltsstoff von Herbiziden. Es wird gegen einkeim- und zweikeimblättrige Unkräuter eingesetzt. Da Glyphosat unselektiv gegen Pflanzen wirkt, muss bei den Nutzpflanzen für Resistenz mittels Gentechnik gesorgt werden. Glyphosat wird über grüne Pflanzenteile einschließlich der Blätter aufgenommen. Grenzflächenaktive Substanzen sorgen durch eine gleichmäßige Benetzung der Blätter für eine verbesserte Aufnahme. Glyphosat, das in den Boden gelangt, kann nur in geringem Maße von Pflanzen aufgenommen werden, da es vom Boden adsorbiert wird. Die biochemische Wirkung von Glyphosat besteht darin, dass es wegen seiner chemischen Ähnlichkeit zu Phosphoenolpyruvat das Enzym 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphat-Synthase (EPSPS) blockiert, das zur Synthese von lebensnotwendigen aromatischen Aminosäuren in Pflanzen und in vielen Mikroorganismen benötigt wird. Phosphoenolpyruvat ist das reguläre Substrat der EPSPS [1]. Außer Glyphosat ist kein anderer Herbizidwirkstoff bekannt, der EPSPS auf so effektive Weise blockiert. Bis heute streiten sich die Geister darüber, ob Glyphosat nützlich oder schädlich ist. Wir hörten viel über Risiken und Nebenwirkungen. Deshalb wollten wir selbst prüfen, ob einige der Vorwürfe aufrechterhalten werden können. Besonders Aspekte wie die Adsorption und das Auswaschen an Bodenmaterialien, die Stabilität unter dem Einfluss von Licht und Bakterien und das Verhalten als Komplexbildner erschienen uns interessant.

Es kam dabei zu keiner Farbänderung und auch die im UV/VIS-Spektrum gefundene Extinktion bei 441 nm blieb nach Glyphosat-Zugabe unverändert. Daraus schlossen wir, dass die Thiocyanat-Ionen als Liganden stärker gebunden werden als potenzielle Glyphosat-Liganden und dass die Komplexbildungskonstante des  $\text{Fe}^{3+}$ -Glyphosat-Komplexes zwischen der des Tetrachloroferrat(III)- und der des Triaquatrithiocyanatoferrat(III)-Komplexes liegt. Sie muss also größer sein als der für  $[\text{FeCl}_4]^-$  angegebene Literaturwert mit  $K_B = 10^{-1,1}$  [7]. Für den  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Komplex konnten wir keine Stabilitätskonstante finden. Für den Hexathiocyanatoferrat(III)-Komplex beträgt sie  $10^{6,2}$  [7].

**Abb. 5:** von links nach rechts:  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{FeCl}_4]^- + \text{Glyphosat}$ ,



$[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3] + \text{Glyphosat}$

Metall Ligand	Farbe Komplex $\lambda_{\text{max}}$	Farbe nach Gly.-Zugabe $\lambda_{\text{max}}$	E (Komplex) E (nach Gly.)	$K_B$ MeMu/ $K_B$ MeErio Lit.	$K_B$ MeGly Lit.	$K_B$ MeGly gefunden
$\text{Ca}^{2+}$ Gly	schwach gelb 417 nm		0,044		$10^{3,2}$ [4]	
$\text{Ca}^{2+}$ Murexid	pinkrot 495 nm	rotorange 478 nm	0,498 0,619	$10^{2,699}$ [9]	$10^{3,2}$ [4]	$> 10^{2,699}$
$\text{Ca}^{2+}$ Erio T	magenta 543 nm	fast farblos 381 nm	0,327 0,164	$10^{5,4}$ [10]	$10^{3,2}$ [4]	$> 10^{5,4}$
$\text{Mg}^{2+}$ Erio T	purpur 540 nm	fast farblos 495 nm	0,327 0,215	$10^7$ [10]	$10^{3,3}$ [4]	$> 10^7$
$\text{Zn}^{2+}$ Erio T	violett 544 nm	fast farblos 419 nm	0,341 0,206	$10^{9,72}$ [11]	$10^{8,7}$ [8]	$> 10^{9,72}$
$\text{Fe}^{3+}$ Erio T	gelb 387 nm	gelb 388 nm	0,457 0,525	$10^{13,5}$ [11]	$10^{16,1}$ [8]	$< 10^{13,5}$

**Tab. 2:** Ergebnisse der Ligandenaustauschreaktionen mit Murexid, Erio T und Glyphosat als Liganden

Weitere Ligandenaustauschreaktionen haben wir mit den Murexid- und Eriochromschwarz T-Komplexen von Calcium, Magnesium, Zink und Eisen probiert. Von den farbigen Lösungen wurden wieder UV/VIS-Spektren aufgenommen, die uns Auskunft über die Absorptionsmaxima und die Extinktionen der Farbkomplexe vor und nach der Zugabe von festem Glyphosat gaben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Beim Ca-



### 5.13 Licht reinigt Luft: Tageslicht-Fotokatalyse mit modifiziertem Titandioxid (Jufo 2017)

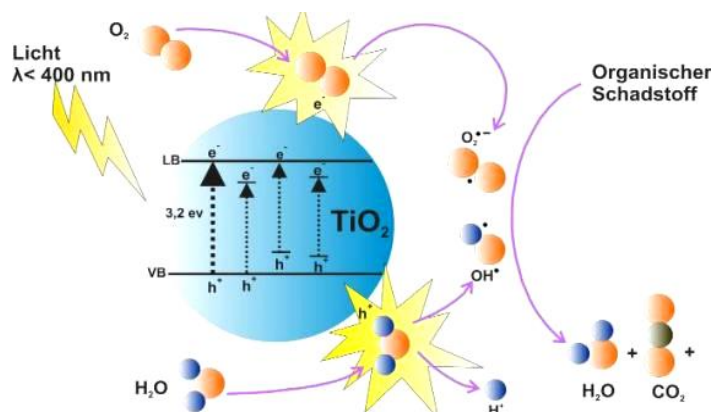
von Maurice Noll, Philipp Herget und Roland Full

„Irgendwie scheint das alles viel zu schön, um wahr zu sein!“ kommentierte die WELT 2006 die Präsentation einer Luft reinigenden Wandfarbe der Firma Sto [1]. Heute ersticken Großstädte im Smog mit Rußpartikeln und Stickoxiden. In Erfurt, Frankfurt und Stuttgart wurden schon Pflastersteine verlegt, die im Sonnenlicht Stickoxide eliminieren. Als Wirkstoff enthalten sie den Halbleiter Titandioxid. Das Wirkprinzip heißt Fotokatalyse. Auch organische Luftschadstoffe können so abgebaut werden. „Halbleiterfotokatalysatoren sind die bisher effizientesten Systeme zur chemischen Nutzung von Sonnenenergie“, urteilt der Erlanger Pionier auf dem Gebiet der Tageslichtfotokatalyse, Professor Horst Kisch [2]. Das Ziel weltweiter Forschung ist es, Titandioxid nicht nur mit UV-Anteilen des Sonnenlichts zur Fotokatalyse anzuregen, sondern auch im sichtbaren Bereich. Damit beschäftigten sich auch zwei 16-jährige Jungforscher und verbanden mit ihrem Projekt die Vision, dass sich die Luft in den Großstädten eines Tages durch fotoaktive Oberflächen und Materialien von selbst reinigt.

#### Allgemeine Grundlagen

Initiiert wird der Fotokatalyse-Prozess durch eine Lichtanregung, die Elektronen in die Lage versetzt, die Bandlücke zwischen dem obersten besetzten Valenzband (VB) und dem niedrigsten unbesetzten Leitungsband (LB) des Halbleiters zu überwinden. Dies erfordert die Absorption von Strahlungsenergie, die größer oder gleich der Energie ist, die der Bandlücke entspricht. Von den existierenden Titandioxid-Modifikationen ist Anatas mit einer Bandlücke von 3,2 eV [3] für die Fotokatalyse von besonderem Interesse. Die erforderliche Photonenenergie besitzt UV-A-Strahlung mit einer Grenzwellenlänge von 388 nm [3]. Die Elektronenanregung ist gekoppelt mit einer positiv geladenen Fehlstelle ( $h^+$ ) im Valenzband. Man spricht von Elektronen-Loch Paaren. Sie können sich durch Rekombination wieder auslöschen. Ziel der Fotokatalyse ist es, diesen Vorgang zu verzögern, damit Elektronen und Löcher an die Oberfläche der  $TiO_2$ -Partikel wandern. Dort können sie aus

Wasser und Sauerstoff, die sie aus der Luft adsorbieren, Radikale bzw. reaktive Sauerstoffspezies mit hoher Oxidationskraft bilden, die für den Abbau organischer Schadstoffe in der Luft sorgen [3]. In Abbildung 1 ist die Reaktion mit der Bildung des Hyperoxid-Anions ( $O_2^{\cdot-}$ ) bzw. des Perhydroxylradikals ( $HO_2^{\cdot}$ ) und des Hydroxylradikals ( $HO^{\cdot}$ ) schematisch dargestellt.



**Abb. 1:** Mechanismus des fotokatalytischen Abbaus von Schadstoffen in der Luft (eigene Grafik)