

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie

Ausarbeitung zu den

Übungen im Experimentalvortrag

für L3-Studierende

Chitin und Chitosan

Neue Rohstoffe auf dem Weg zur industriellen Nutzung

Erstellt und vorgelegt

im Wintersemester 1999 / 2000

von

Heike Finger

Inhaltsverzeichnis:

1. Chitin

- 1.1. Einleitung
- 1.2. Historisches zu Chitin
- 1.3. Vorkommen von Chitin
- 1.4. Funktion von Chitin

Demonstration 1: Darstellung von Chitin

- 1.5. Gewinnung von Chitin
- 1.6. Chemisches Verhalten von Chitin

2. Chitosan

- 2.1. Allgemeines
- 2.2. Historisches zu Chitosan

Versuch 1: Darstellung und qualitativer Nachweis von Chitosan

- 2.3. Natürliches Vorkommen von Chitosan
- 2.4. Herstellung von Chitosan
- 2.5. Qualitätskontrollen

Versuch 2: Bestimmung freier Aminogruppen nach Van Slyke

- 2.6. Vorteile von Chitosan

3. Wasserlösliche Derivate

Demonstration 2: N,O-Carboxymethylchitosan

Demonstration 3: Chitosanhydrochlorid

4. Anwendungsmöglichkeiten von Chitin und Chitosan

- 4.1. Einsatzmöglichkeiten von Chitin

Versuch 4: Einsatzmöglichkeiten von Chitin

- 4.2. Einsatzmöglichkeiten von Chitosan
- 4.3. Komplexierung von Metallionen

5. Nutzung von Chitin und Chitosan

- 5.1. Weltweit
- 5.2. Deutschland
 - 5.2.1. Verwendung von Chitin
 - 5.2.2. Verwendung von Chitosan
 - 5.2.3. Verwendung von Chitosan-Derivaten

6. Literatur

1. Chitin

1.1. Einleitung:

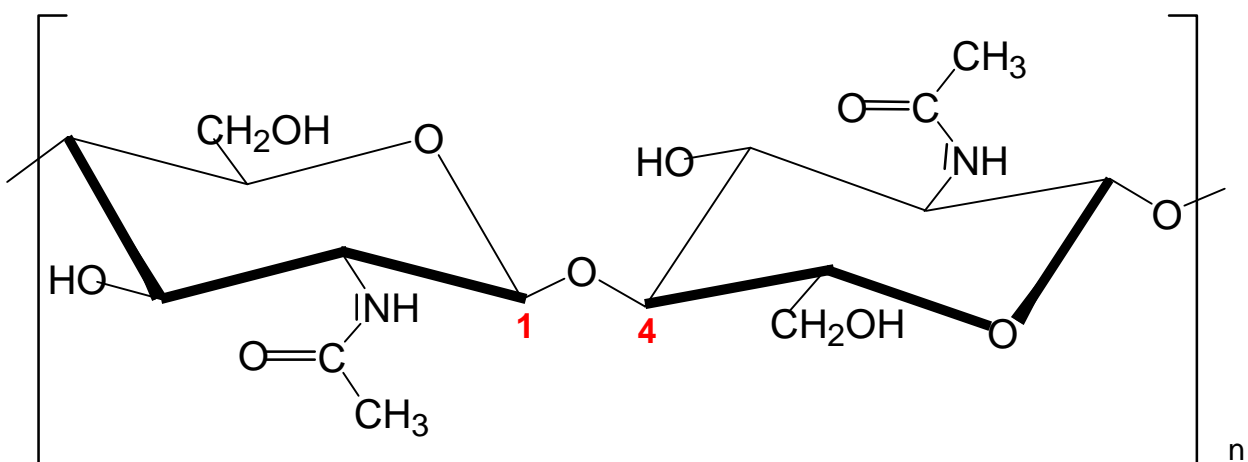
Der Name Chitin stammt vom griechischen Wort chiton (χιτων) ab, was im Deutschen Unterkleid, Hülle oder auch Panzer bedeutet.

Chemisch gesehen ist Chitin ein stickstoffhaltiges Polysaccharid, in dem monomere Baueinheiten β -1,4-verknüpft vorliegen. Dadurch ergeben sich lange lineare Moleküle, die aus ca. 2000 Monomeren bestehen. Die Monomere werden N-Acetyl-D-Glucosamin bezeichnet.

Somit ergibt sich für das Chitinmolekül eine allgemeine Summenformel der Form $(C_8H_{13}NO_5)_n$. Dies entspricht einer Molmasse von 203,3 g/mol pro Formeleinheit und ca. 400 000 g/mol pro Gesamtmolekül.

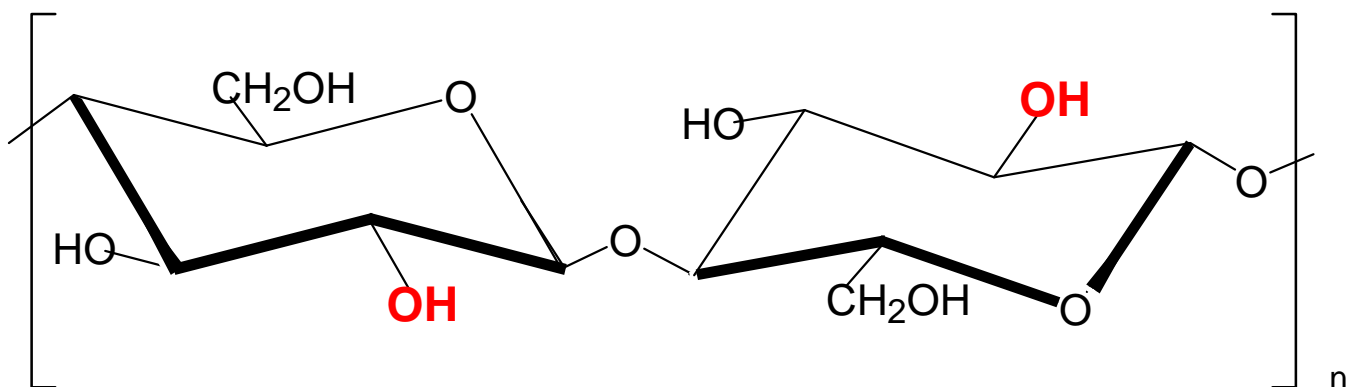
Ein Ausschnitt des Chitinmoleküls ist in Abb. 1 dargestellt:

Abb. 1: Ausschnitt aus Chitin



Chitin weist eine große strukturelle Ähnlichkeit zu Cellulose auf, weshalb als Vergleich in Abb. 2 ein Ausschnitt aus einem Cellulosemolekül dargestellt ist:

Abb. 2: Ausschnitt aus Cellulose



Man kann bei einem Vergleich des Chitins mit Cellulose feststellen, daß beide Polysaccharide Derivate der Glucose darstellen. Sie unterscheiden sich lediglich dadurch, daß die 2-Acetamido-Gruppe des Chitins durch eine 2-Hydroxy-Gruppe in der Cellulose ersetzt ist.

Diese strukturelle Ähnlichkeit wirkt sich auch auf die Eigenschaften der Moleküle aus. So ist Chitin ebenso elastisch und biegsam wie Cellulose.

Es findet daher in der Natur als Gerüstsubstanz Verwendung.

1.2. Historisches zu Chitin:

Chitin wurde erstmals 1811 von Braconnot beschrieben. Der französische Forscher führte dazu Versuche mit Pilzen durch. Er versetzte

Champignons der Art *Agaricus volvaceus* mit verdünnter Kalilauge und erhielt dabei ein Produkt, welches er Fungin benannte, da er es aus Pilzen gewonnen hatte.

In seinen Aufzeichnungen beschrieb er das gefundene Produkt als:

⇒ „Eine gänzlich andere Substanz als bisher identifizierte Pflanzeninhaltsstoffe.“

1823 konnte Odier das gleiche Produkt in Insekten nachweisen. Da die Bezeichnung Fungin somit nicht mehr sinnvoll erschien, benannte er Fungin um in Chitin.

Erst über ein halbes Jahrhundert später wurde erstmals ein Strukturvorschlag zu Chitin ausgearbeitet.

Ledderhose führte dazu 1878 eine Hydrolyse durch. Aufgrund der gefundenen Resultate postulierte er, daß Chitin aus Glucosamin und Essigsäure bestehe.

1894 untermauerte Gilson dieses Postulat, da er Glucosamin experimentell in Chitin nachweisen konnte.

1.3. Vorkommen von Chitin:

Chitin ist in der Natur relativ weit verbreitet. So findet man es sowohl im Reich der Pilze, als auch im Reich der Tiere.

Im Pflanzenreich dagegen ist es so selten, daß hier auf eine Besprechung verzichtet werden soll.

Chitin findet sich mit einem Gehalt von ca. 45 % in zahlreichen niederen Pilzen. Als Beispiele dienen Algenpilze (Phycomyces), Hefen und Schimmel.

Auch in höheren Pilzen ist Chitin vorhanden. Hier sind Ständerpilze (Basidiomyceten) zu nennen mit den Beispielen Hallimasch und Steinpilz.



Abb. 3
Ständerpilz

Im Tierreich ist Chitin hauptsächlich im Stamm der Arthropoden zu finden. Dieser Tierstamm ist mit über 900 000 Arten weltweit vertreten. Zu ihm zählen Krustentiere (Crustaceae) und Insekten (Insecta).



Abb. 4:
Krustentiere

Chitin ist Bestandteil des Exoskeletts mit einem Anteil von ca. 85 %.



Abb. 5:
Insekten

Chitin ist hier in den Deckflügeln und Flügelumhüllungen zu finden

Chitin findet sich weiterhin in Strukturproteinen (Skleroproteinen) von Mollusken, ebenso in Armfüßlern und Moostierchen. Auch der Kokonfaden bestimmter Insektenlarven besteht aus Chitin.

Anzumerken ist weiterhin, daß das reinste Chitin in den Flügeln von Maikäfern zu finden ist.

1.4. Funktion von Chitin:

Wie im letzten Kapitel dargestellt, ist Chitin in der Natur weit verbreitet. Bedingt durch diese Häufigkeit muß Chitin auch wichtige Funktionen aufweisen:

- **Stützfunktion**
Chitin wird als Gerüstsubstanz verwendet und verleiht dem Körper Form und Stabilität
- **Schutz der Weichteile**
Chitin ist wesentlicher Bestandteil des Außenskelettes der Krustentiere und bietet so inneren Organen mechanischen Schutz
- **Schutz vor Flüssigkeitsverlusten**
Diese Funktion ist vor allem bei Wüstentieren von Bedeutung. Hier sind als Beispiele Skorpione zu nennen.

Demonstration 1:

Darstellung von Chitin

Chitin kann leicht durch Aufarbeitung von Krustentierpanzern gewonnen werden. Hierzu können sowohl Krebse, Krabben oder ähnliches eingesetzt werden.

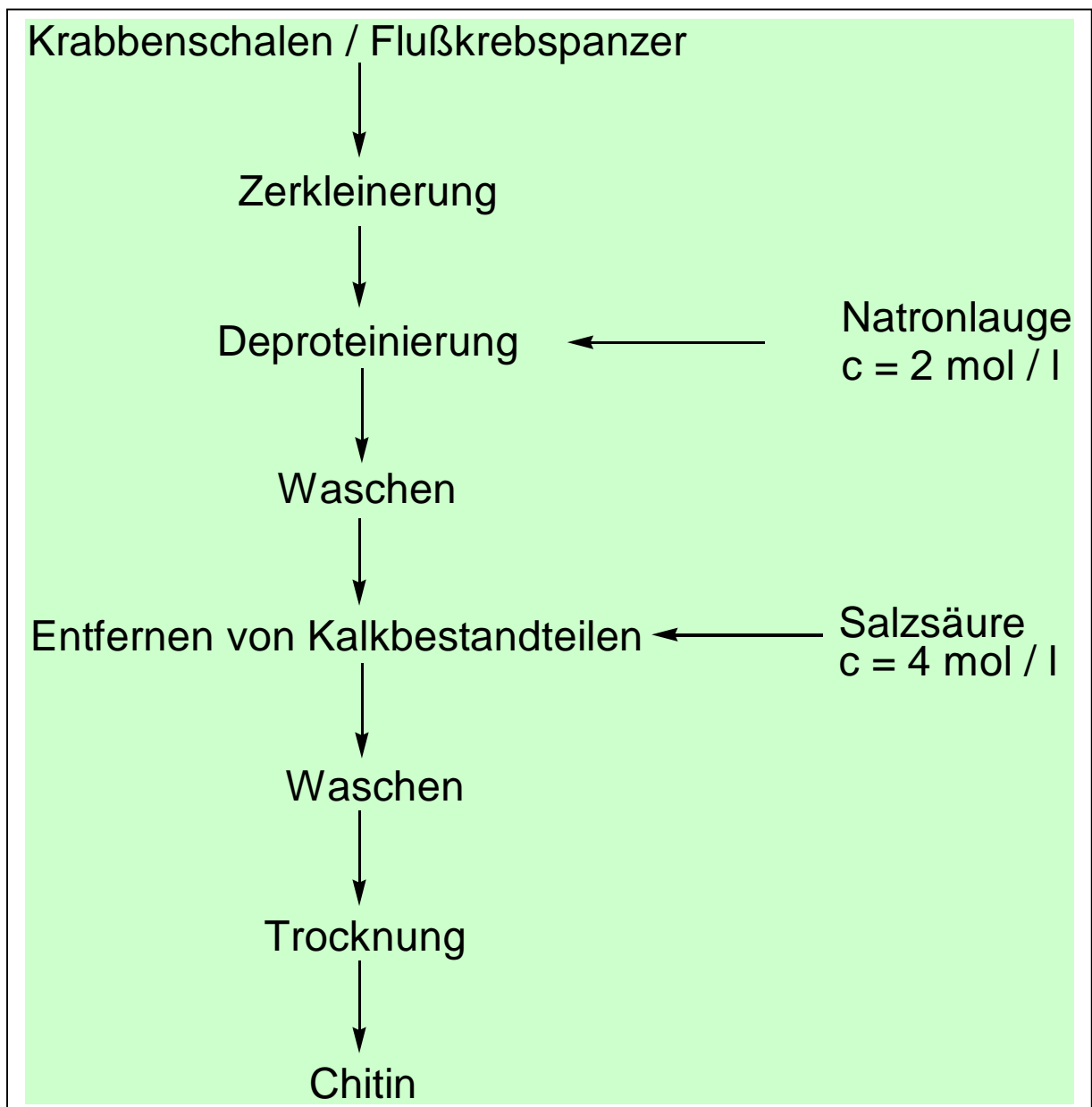


Für die Demonstration wurden hier Exoskelette von Flußkrebse verwendet.

Abb. 6: Verwendete Flußkrebse



Schema zur Aufarbeitung:



1.5. Gewinnung von Chitin:

Jährlich werden ca. 10 000 t Chitin aufgearbeitet. Dazu nutzt man in der Technik ein entsprechendes Verfahren zu dem, welches in Demonstration 1 gezeigt wurde. Man nutzt hierbei aus, daß das benötigte Rohmaterial (Exoskelette der Krustentiere) bereits durch die Krabbenfischerei in großen Mengen anfällt. Industriell wird die Aufarbeitung in Japan und den USA bereits genutzt.

1.6. Chemisches Verhalten von Chitin:

Prinzipiell läßt sich feststellen, daß Chitin ein sehr schlechtes Lösungsverhalten zeigt.

So ist es in Wasser, organischen Lösungsmitteln, verdünnten Laugen und Säuren gänzlich unlöslich.

Versetzen mit starken Säuren führt zu einer Hydrolyse, bei der D-Glucosamin und Essigsäure entstehen.

Versetzen von Chitin mit starken Alkalien führt zu einer Verseifung. Hierbei entstehen entsprechend Chitosan und Acetate.

Als Folge daraus kann man schließen:

Die Nutzung von Chitin ohne Modifikation ist stark eingeschränkt.

Zielsetzung der Forschung ist es daher:

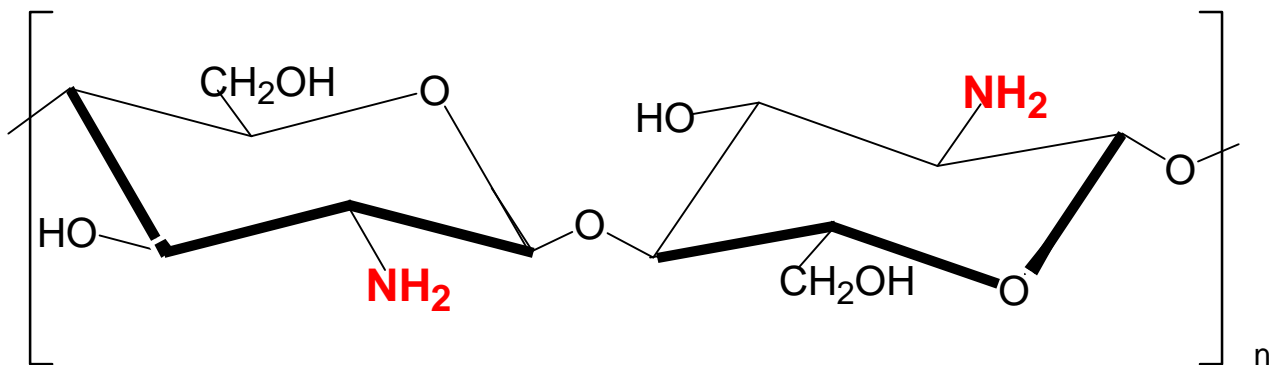
Herstellung von Chitinderivaten mit besserem Lösungsverhalten

2. Chitosan

2.1. Allgemeines:

Chitosan ist ein Chitinderivat, welches leicht durch Verseifung von Chitin gewonnen werden kann. Es weist ein besseres Lösungsverhalten auf als Chitin selbst, so daß es heute zum wichtigsten Chitinderivat weltweit geworden ist.

In Abb. 7 ist ein Ausschnitt aus dem Chitosanmolekül abgebildet:



Die derivatisierte Stelle des Chitins wurde hier rot gekennzeichnet. Die 2-Acetamidogruppe des Chitins wurde hierbei durch ein primäres Amin ersetzt. Das ideale Chitosan-Monomer ist somit Glucosamin, bzw. 2-Amino-2-deoxy-D-glucose.

2.2. Historisches zu Chitosan:

1859 entdeckte Rouget durch Versetzen von Chitin mit starken Alkalien „modifiziertes Chitin“. Er konnte das Produkt mittels einer Iod- / Iodid-Lösung qualitativ nachweisen.

1894 benannten Hoppe / Seyler modifiziertes Chitin um in den heute gebräuchlichen Namen Chitosan.

Erst 1950 wurde die Struktur von Chitosan geklärt und herausgefunden, daß es sich um ein Polymer aus Glucosamin-Einheiten besteht.

Hier ist dann auch der Startpunkt der „eigentlichen“ Chitosanforschung anzusiedeln.

Im folgendem Versuch 1 soll Chitosan aus Chitin dargestellt werden und anschließend qualitativ nach Rouget nachgewiesen werden.

Versuch 1a:

Chitosandarstellung

Chemikalien:

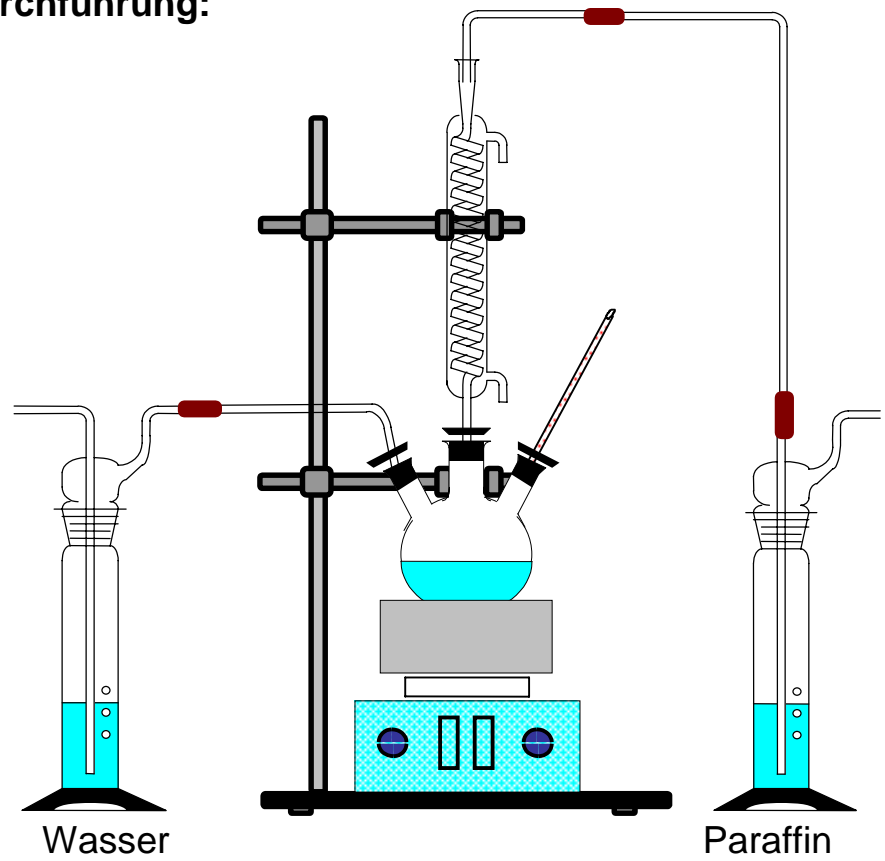
3 g Chitin

150 ml Natronlauge (w = 0,5)

Stickstoff

Versuchsaufbau und Durchführung:

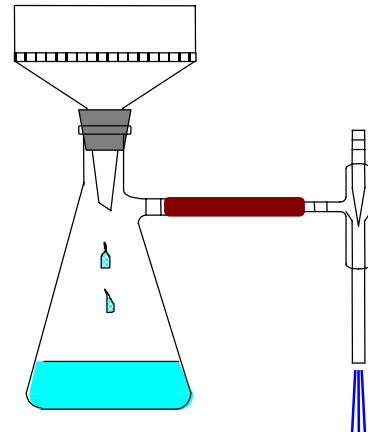
1. Schritt: Verseifung



Das abgewogene Chitin wird zur Quellung im Dreihalskolben mit etwas Wasser versetzt. Anschließend fügt man 150 ml Natronlauge hinzu und spült die Apparatur mit Stickstoff, um zu verhindern, daß das entstehende Chitosan durch Luftsauerstoff oxidiert wird.

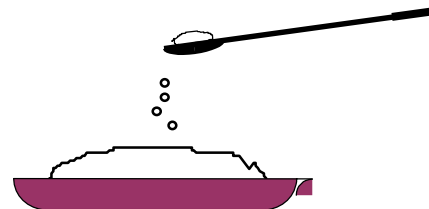
Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde lang bei 130°C gekocht, langsam abgekühlt und dann mit ca. 100 ml Wasser versetzt.

2.Schritt: Abnutschen



Das gewonnene Chitosan wird abgenutscht und mit Wasser neutral gewaschen.

3. Schritt: Trocknen

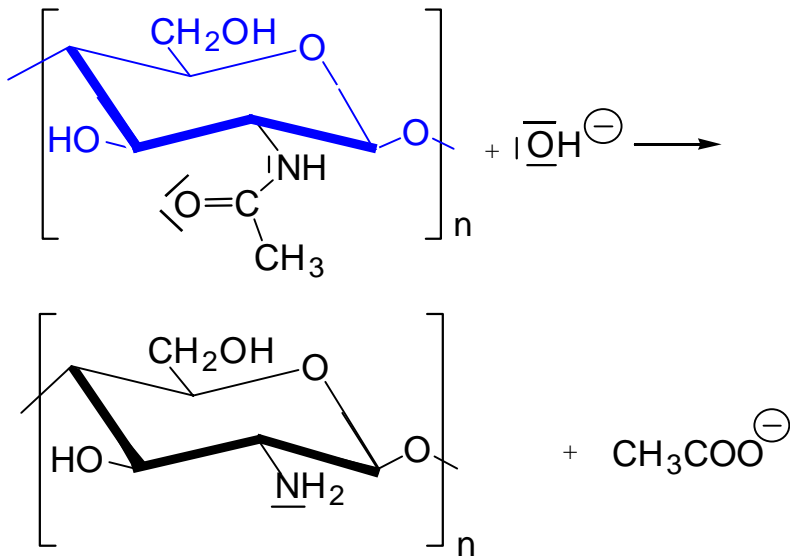


In einem dritten und letzten Aufarbeitungsschritt wird das Chitosan im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

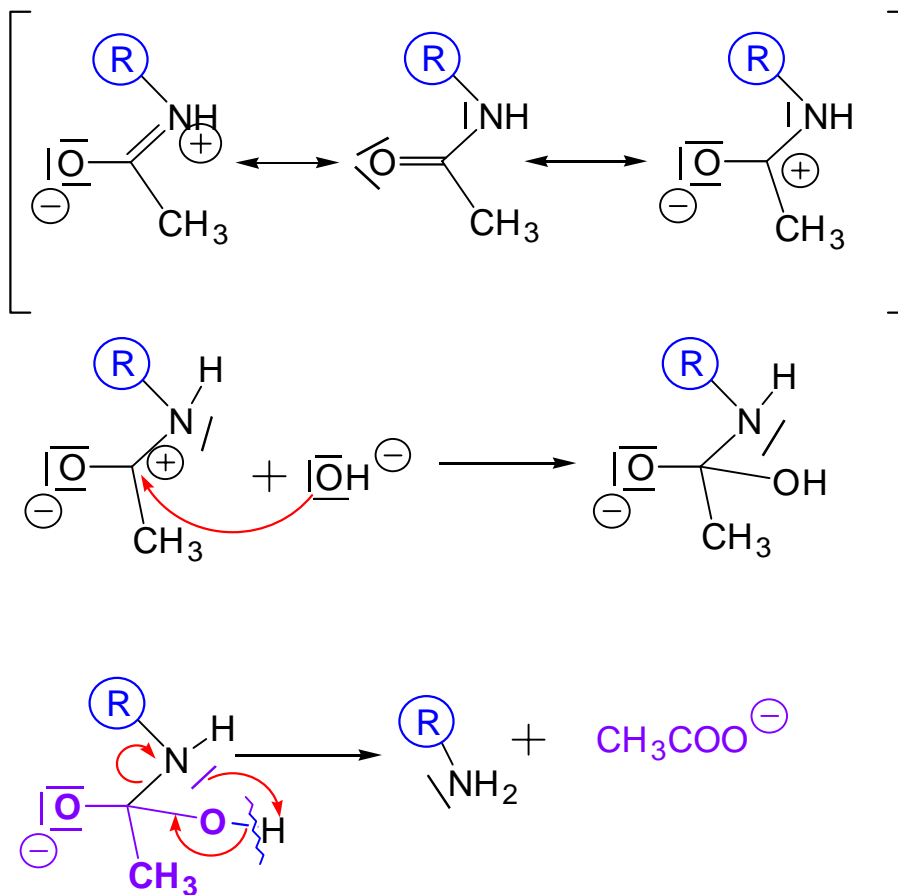
Auswertung:

Verseifung von Chitin zu Chitosan

Formal:



Mechanismus:



Versuch 1b:

Qualitativer Chitosan-Nachweis

Eine Probe des gewonnenen Chitosans wird mit etwas Iod- / Iodid-Lösung versetzt und mit Schwefelsäure ($c = 2 \text{ mol/l}$) angesäuert. Es ist eine Blaufärbung zu beobachten. Als Vergleich kann der Versuch auch mit Chitin durchgeführt werden, hier ist keine Blaufärbung zu beobachten.

Versuchsauswertung:

Für die Auswertung des Versuches gibt es keine eindeutige Erklärung, sondern lediglich ein Auswertungsvorschlag, der hier vorgestellt werden soll:

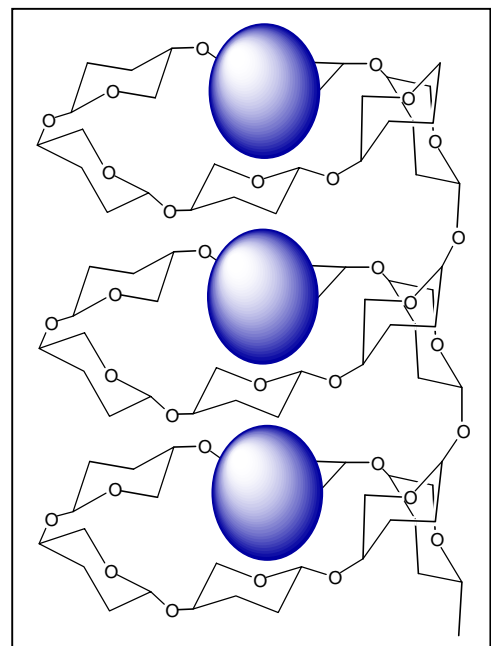
Chitosan soll nach Art der Iod-Stärke-Reaktion eine Einschlußverbindung bilden. Zur Verdeutlichung ist diese Einschlußverbindung hier abgebildet.

Die Stärke liegt in einer helixartigen Konformation vor, durch die Hohlräume entstehen, in die Poly-Iodketten eingelagert werden können.

Bei Chitosan soll dies analog geschehen. Chitin dagegen sei dabei sterisch gehindert sein (Acetylamino-Rest).

Abb. 8:

Iod-Stärke-Einschlußverbindung



Voraussetzung dafür ist allerdings die helixartige Anordnung der Monomere, die bei Stärke durch α -1,4-Verknüpfungen gegeben ist. In Chitosan dagegen sind die Monomere β -1,4-verknüpft.

2.3. Natürliches Vorkommen von Chitosan:

Chitosan ist in der Natur nur selten zu finden. Im Gegensatz zu Chitin kommt es nur in niederen Pilzen vor. Als Beispiel ist in Abb. 9 *Mucor rouxii* abgebildet, ein Schimmelpilz, der den höchsten Chitosangehalt aufweist.

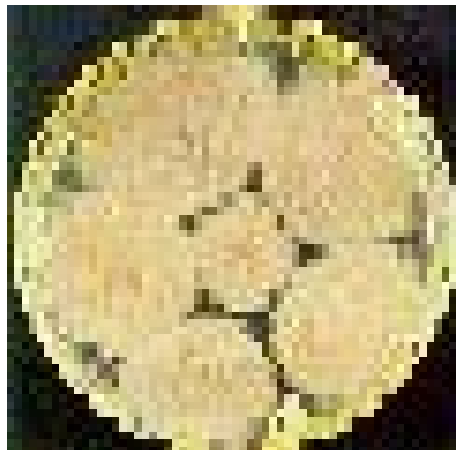


Abb. 9:
Mucor rouxii

2.4. Herstellung von Chitosan:

Chitosan wird entsprechend Versuch 1a ausschließlich durch Deacetylierung von Chitin gewonnen. Natürliche Quellen werden nicht genutzt.

Weiterhin ist anzumerken, daß der größte Anteil der industriellen Chitingewinnung heute in die Chitosanproduktion eingeht.

2.5. Qualitätskontrollen:

Industriell hergestelltes Chitosan wird Qualitätskontrollen unterzogen, bevor es in den Verkauf gelangt, da für Anwendungen oder Weiterverarbeitungen hohe Reinheitsgrade vorausgesetzt werden müssen. (z.B. für Nutzung im medizinischen Sektor).

Deshalb werden Untersuchungen

- zur inneren Viskosität,
- zu Schwermetallanteilen und
- zum Deacetylierungsgrad durchgeführt.

Mittels Versuch 2 soll nun eine solche Qualitätskontrolle bezüglich des Deacetylierungsgrades gezeigt werden. Dabei muß zunächst folgendes berücksichtigt werden:

„Chitosan nicht scharf von Chitin abgegrenzt werden, weil vollkommen acetylierte oder deacetylierte Moleküle nicht in der Natur vorkommen und nur schwer darstellbar sind.“

Versuch 2:

Bestimmung freier Aminogruppen nach Van Slyke

Im folgenden Versuch sollen primäre Aminogruppen quantitativ nachgewiesen werden, um so auf den Deacetylierungsgrad des selbst hergestellten Chitosans zu schließen.

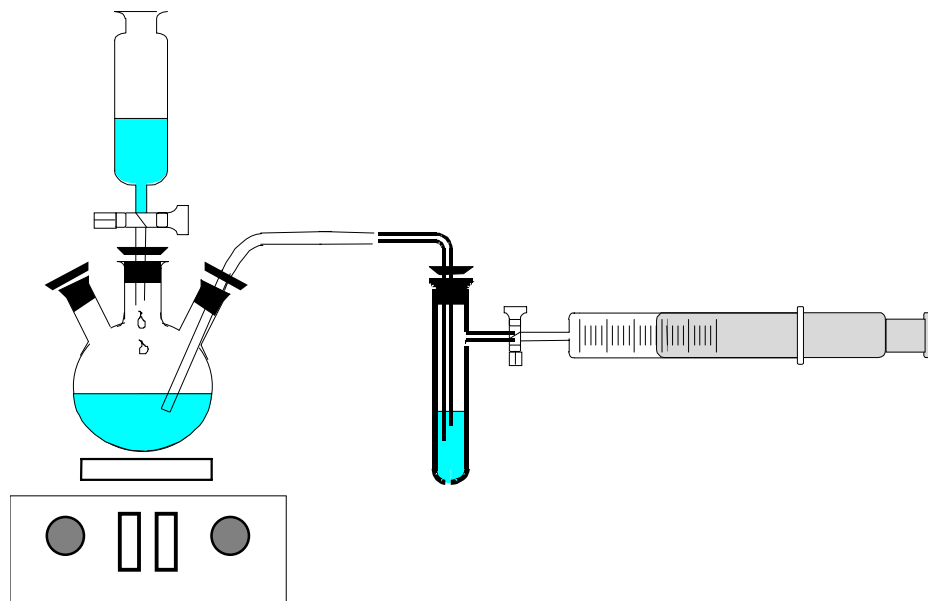
Chemikalien:

0,5 g Chitosan gelöst in 50 ml Essigsäure ($c = 2 \text{ mol/l}$)

0,5 g NaNO_2 gelöst in 10 ml Wasser

Kalilauge

Versuchsaufbau / Durchführung:



Gelöstes Chitosan wird in der oben dargestellten Apparatur im Kolben vorgelegt und mit einer Natriumnitritlösung versetzt. Bei der nun folgenden

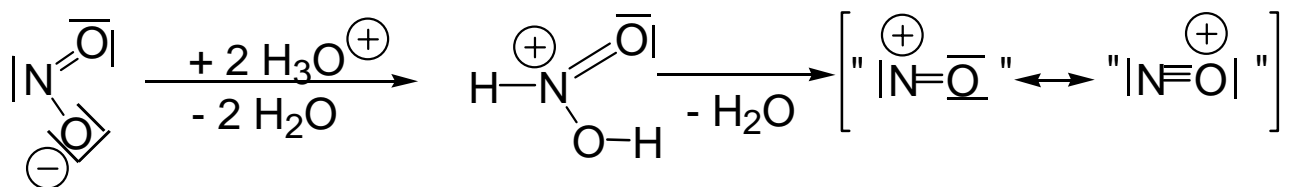
Reaktion wird Stickstoff freigesetzt und mittels eines Kolbenprobers quantitativ bestimmt.

Da bei der Reaktion auch in geringem Maße nitrose Gase freigesetzt werden können, leitet man das entstehende Gasgemisch zunächst über eine Kalilauge. Hier lösen sich nitrose Gase z.B. in Form von Nitraten und Nitriten.

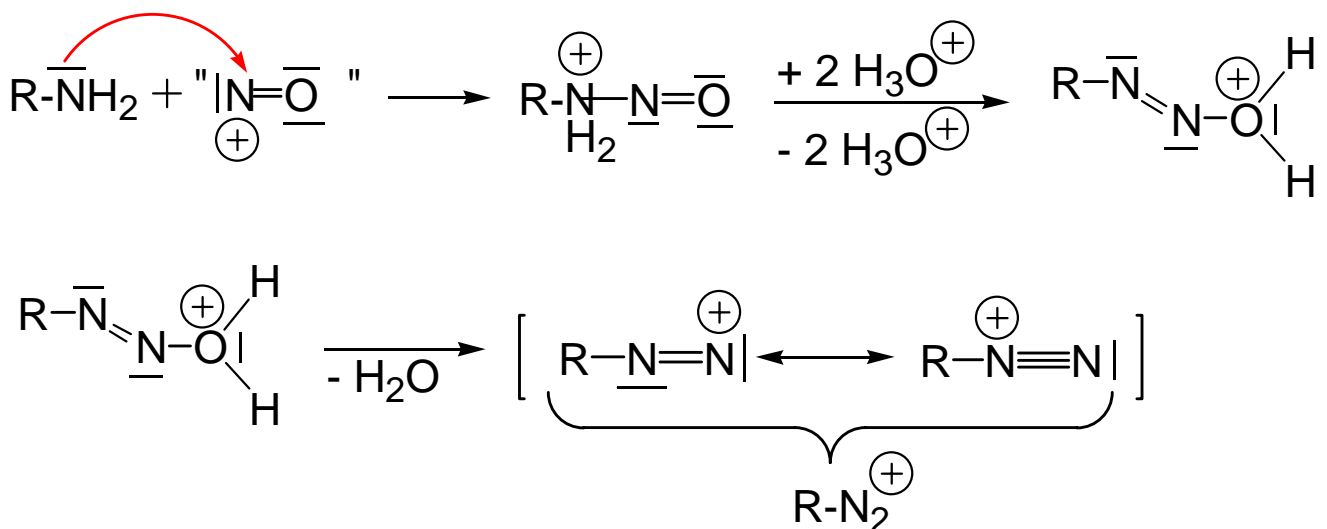
Zur schnelleren Versuchsbeendigung kann man das Reaktionsgemisch leicht mit Hilfe eines Wasserbades erwärmen. Die Temperatur sollte dann allerdings bei Versuchsbeginn konstant sein.

Reaktionen (formal):

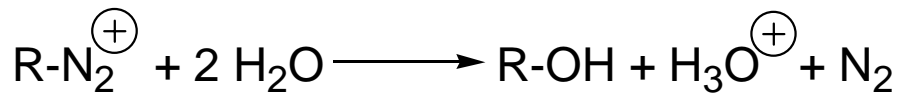
1. Bildung des Elektrophils:



2. Diazotierung:



3. Freisetzung von Stickstoff:



Auswertung:

Vorgelegt werden: 0,5 g Chitosan

pro Formeleinheit: $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$

$M_r = n \cdot (161,1 \text{ g/mol})$

22,4 l N_2 (1 mol) freigesetzt

Annahme:

vollständige Deacetylierung des Chitosans

$$1 \text{ g Chitosan} = \frac{22,4 \text{ l/mol}}{161,1 \text{ g/mol}} = 0,139 \text{ l N}_2 \text{ pro g Chitosan}$$

$$0,5 \text{ g Chitosan:} \quad = 0,069 \text{ l N}_2 = 69 \text{ ml N}_2$$

Praktisch ermittelter Wert : 54 N_2 pro 0,5 g Chitosan

Deacetylierungsgrad: 78 %

2.6. Vorteile von Chitosan:

Chitosan ist, wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, heute das weltweit meist genutzte Chitinderivat. Diese Tatsache ist damit zu begründen, daß Chitosan Vorteile bietet, die industriell nutzbar gemacht werden können. Einige Beispiele dafür sollen im folgenden genannt werden.

- natürliches Polysaccharid, biologisch abbaubar
- biokompatibel
- nicht toxisch
- guter Filmbildner
- viskose Lösungen

Versuch 3:

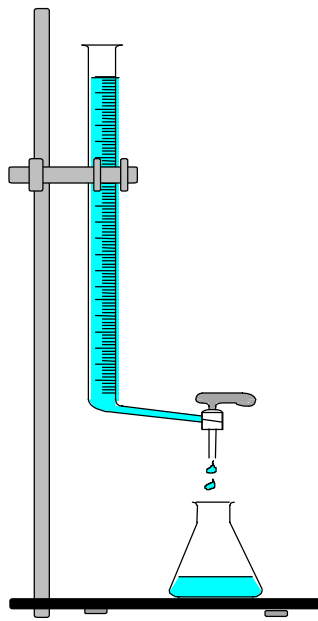
Relative Viskosität von Chitosan

In diesem Versuch soll gezeigt werden, daß das Lösen von Chitosan zu viskosen Flüssigkeiten führt.

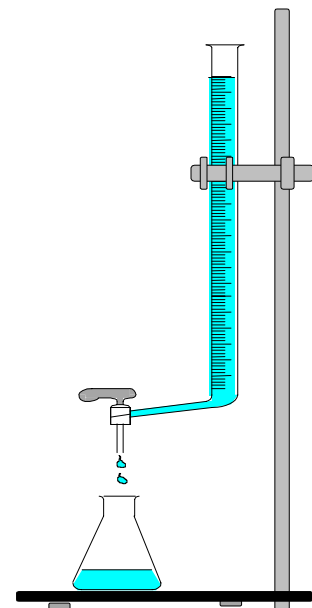
Versuchsaufbau / Durchführung:

Die Viskosität von Chitosanlösungen soll hier in einer vereinfachten Form bestimmt werden. Dazu werden eine Chitosanlösung und ihr Lösungsmittel (Essigsäure, $c = 2 \text{ mol/l}$) miteinander verglichen. Die Viskosität der Essigsäure wird dabei willkürlich 1 gesetzt.

Die Messung beruht auf dem Prinzip, die Flüssigkeitsmenge zu bestimmen, die in einer konstanten Zeiteinheit (20 s) aus einer Bürette ausfließt.



Essigsäure
 $c = 2 \text{ mol / l}$



Chitosan in Essigsäure

Meßergebnisse:

34,3 ml
Essigsäure
 $c = 2 \text{ mol / l}$

21,7 ml
Chitosan in Essigsäure

Relative Viskosität:

Essigsäure: 1

Chitosan: 0,63

Bei der Auswertung der beiden Meßergebnisse muß gegebenenfalls beachtet werden, daß die verwendeten Büretten sich in ihrem „Ausfließ“-verhalten unterscheiden. Das bedeutet, daß man den Versuch bereits im Vorfeld so durchführt, daß man mit beiden Büretten die Viskosität einer bestimmten Essigsäure bestimmt.

3. Wasserlösliche Derivate:

Nachdem im letzten Kapitel die Vorteile von Chitosan aufgezeigt wurden, soll nun hier darauf hingewiesen werden, daß Chitosan auch Nachteile beinhaltet. So ist es z.B. unlöslich bei pH-Werten $> 5,9$, also im alkalischen Bereich. Ebenso ist es gänzlich unlöslich in Wasser.

Das bedeutet, daß es nur als Polykation in sauren Medien in Lösung geht. Als Lösungsmittel wird sehr häufig Essigsäure verwendet. In Schwefelsäure und Phosphorsäure ist Chitosan nur begrenzt löslich, kochen in Salzsäure führt zu Derivatisierung.

Folge:

Chitosan besitzt aufgrund seiner besseren Löslichkeit mehr Einsatz- und Verwendungsmöglichkeiten als Chitin.

Nachteil: Wasserunlöslich

In Kapitel 2 sollte zunächst das wichtige Chitinderivat Chitosan vorgestellt werden, allerdings wurde auch klargestellt, daß Chitosan trotz seiner schnellen und einfachen Herstellung Mängel zeigt, die vor allem in seinem Lösungsverhalten zu sehen sind.

Zielsetzung der wissenschaftlichen Forschung ist es daher heute, die gewünschten Eigenschaften von Chitosan (Filmbildung, ...) zusammen mit besserer Löslichkeit in neuen Derivaten zu kombinieren.

In diesem Zusammenhang sollen nun Derivate vorgestellt werden, die diesen Kriterien entsprechen. Hierbei entstand allerdings das Problem, daß

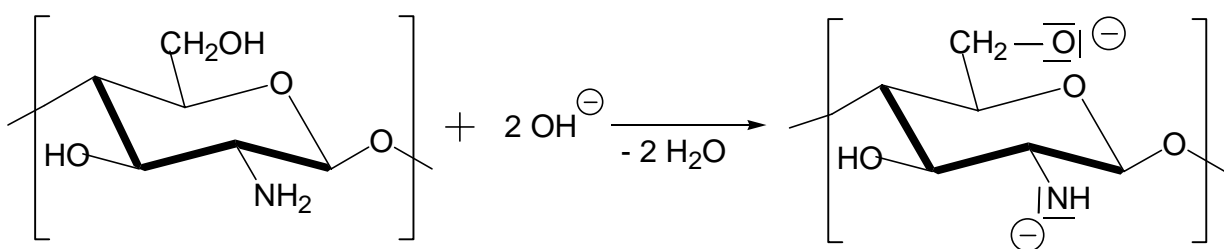
die meisten dieser Derivate unter Patentschutz stehen, bzw. ihre Herstellung nicht bekannt oder sehr komplex ist.

Man kann allerdings in der Literatur zwei Derivate finden, die leicht herzustellen sind, und deshalb hier näher erläutert werden sollen.

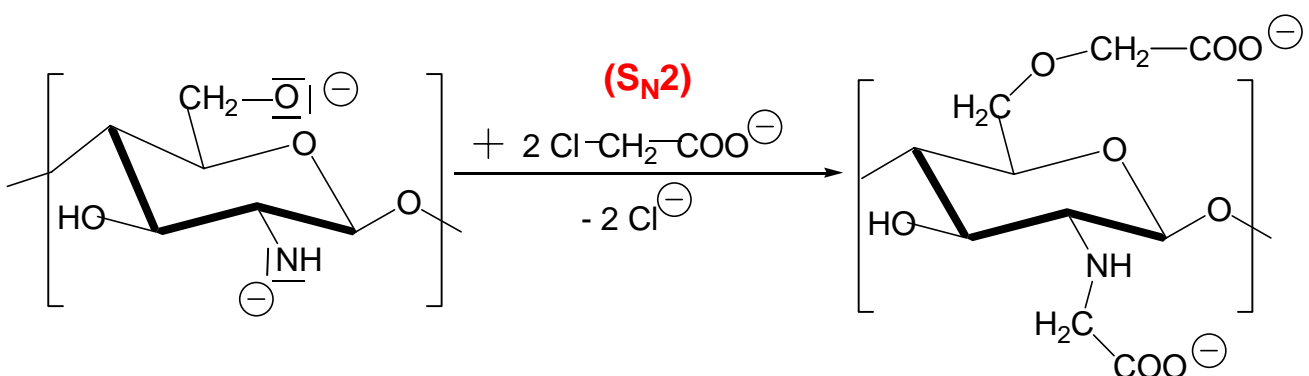
Demonstration 2:

N,O-Carboxymethylchitosan

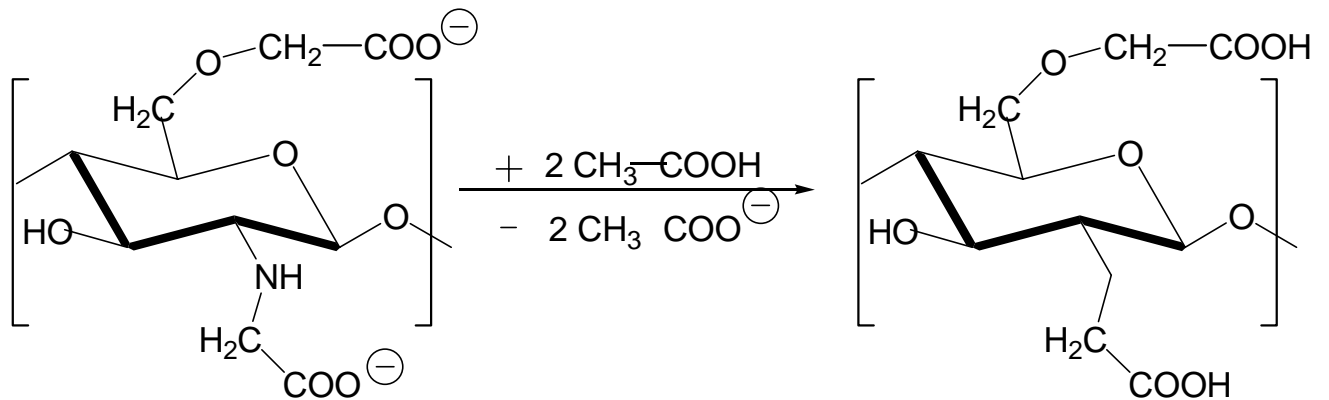
1. Schritt: 1g Chitosan in 50 ml NaOH (w = 0,5) suspendieren



2. Schritt: Zugabe von 1g Chlor-Essigsäure (vorsichtig!)



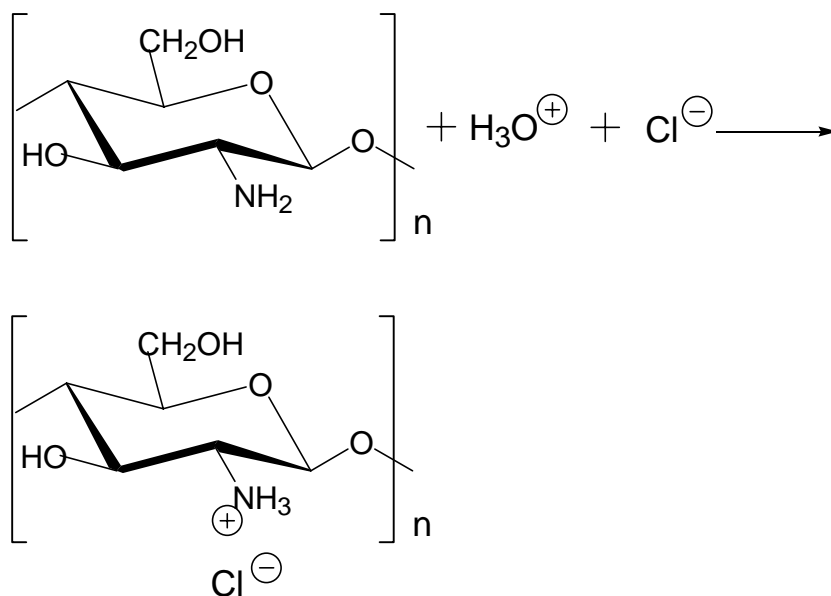
3. Schritt: Ausfällen des Derivates mit Eisessig



Demonstration 3:

Chitosanhydrochlorid

1 g Chitosan wird hierfür in Salzsäure (c = 2 mol/l) gelöst und aufgeköcht. Beim Abkühlen fällt dann das wasserlösliche Derivat aus.



4. Anwendungsmöglichkeiten von Chitin und Chitosan

4.1. Einsatzmöglichkeiten von Chitin:

Trotz des schlechten Lösungsverhalten kann Chitin auch underivatisiert Anwendung finden.

- Chitosandarstellung
- Verwendung in Kosmetikindustrie
- Additiv in der Papierherstellung
- Färbemittelindustrie

In Versuch 4 soll nun eine dieser Anwendungsmöglichkeiten gezeigt werden:

Versuch 4:

Farbstoffentfärbung

In diesem Versuch soll die oben genannte potentielle Anwendung von Chitin in der Färbemittelindustrie näher vorgestellt werden.

Das Verfahren soll dazu dienen, mit Farbstoffen verunreinigte Abwässer zu reinigen.

Chemikalien:

Reaktivrot-Farbstoff

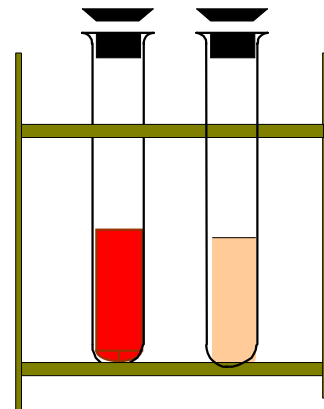
Chitin

Versuchsaufbau / Durchführung:

In einem Demoreagenzglas wird eine wässrige Reaktivrotlösung vorgelegt. Weiterhin wird in einem Becherglas Chitin vorgelegt und mit einer entsprechenden Reaktivrotlösung versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird nun 20 min mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Anschließend wird der Farbstoff in ein zweites Demoreagenzglas abfiltriert. Man beobachtet dabei eine deutliche Entfärbung der Farbstofflösung. Weiterhin hat sich das Chitin im Rückstand rosa gefärbt.

Zur Auswertung kann zusätzlich noch eine photometrische Messung der Farbstoff-Lösungen durchgeführt werden, wenn das Ergebnis durch Verkürzen der Rührzeit nicht eindeutig ist.

Hier wurde eine Extinktionsmessung der Farbstofflösungen gegen Wasser durchgeführt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 525 \text{ nm}$.

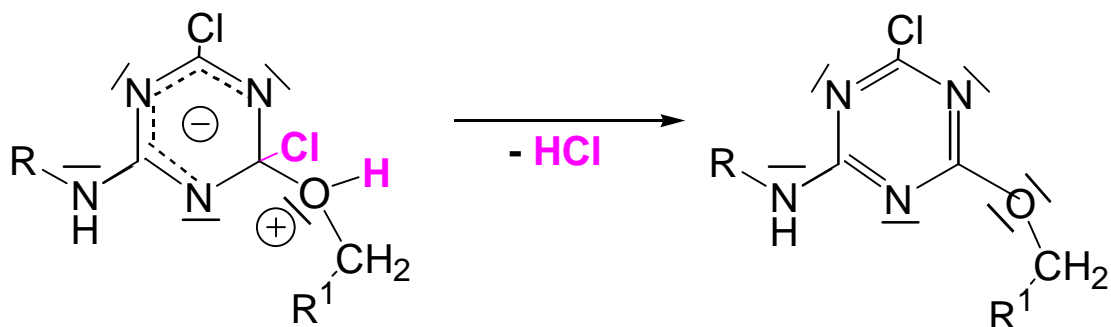
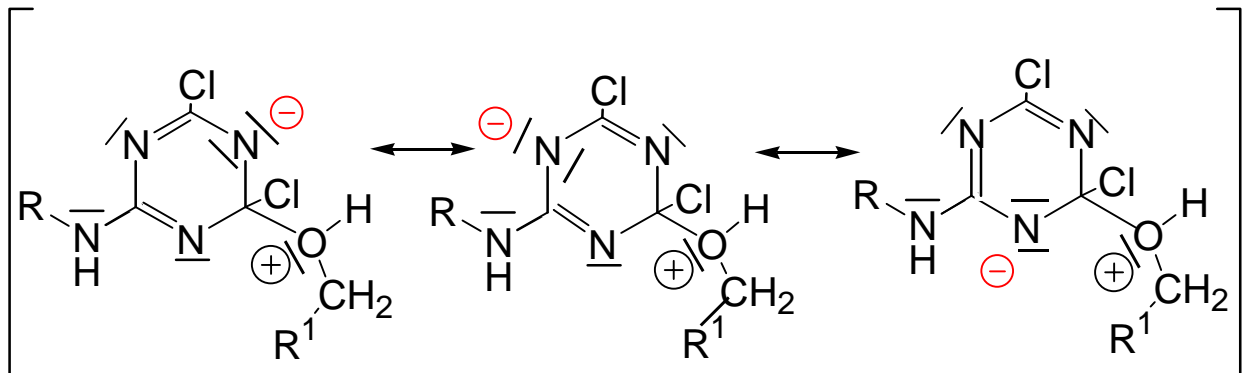
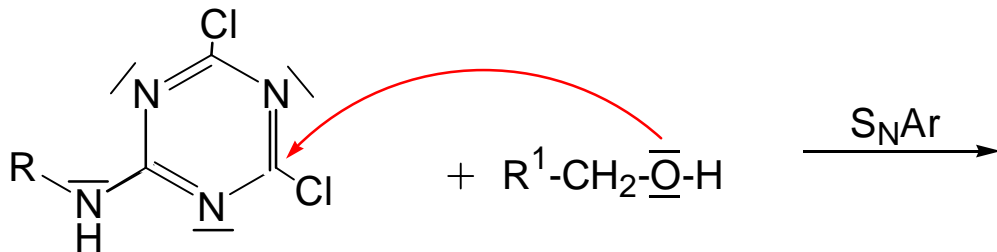
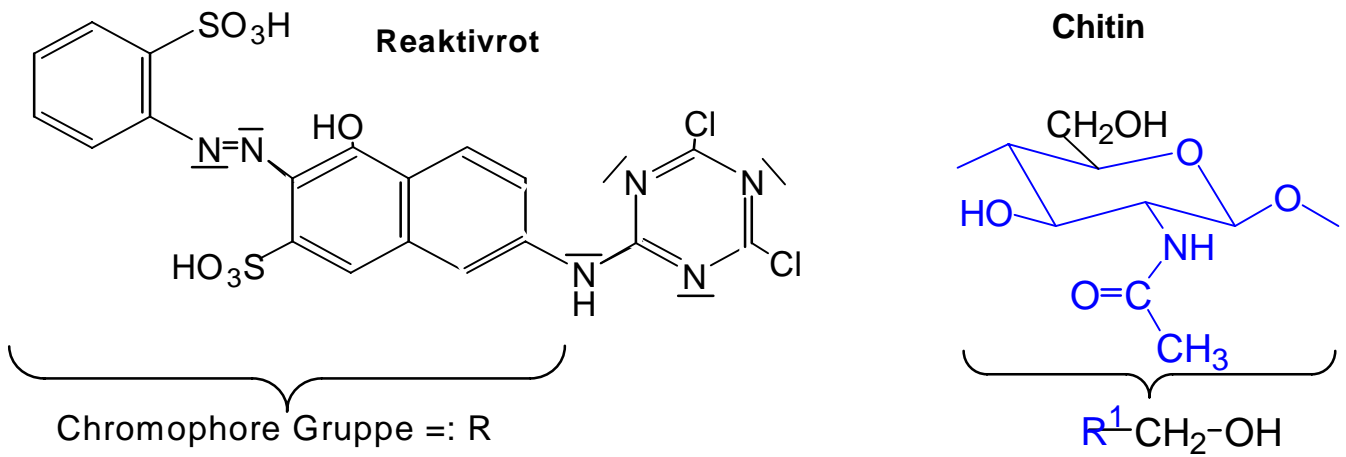


Extinktionsmessung:

Farbstofflösung unbehandelt: 0.693.

Farbstofflösung mit Chitin: 0.274.

Reaktionsauswertung:

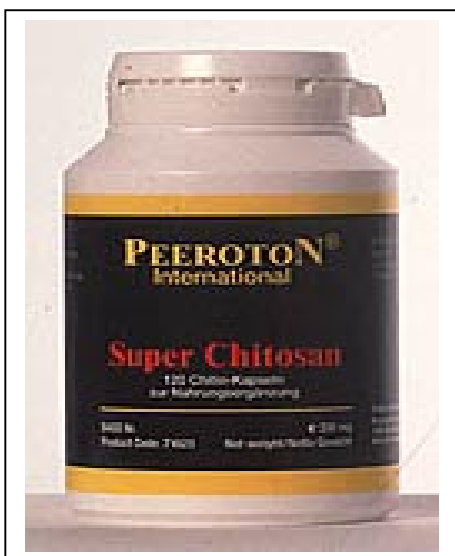


Die Reaktion zeigt, daß Chitin Farbstoffmoleküle an sich bindet, die somit aus der Lösung entfernt werden. Der Farbstoff wird dabei nicht zerstört, sondern ist lediglich nicht mehr frei in der Lösung enthalten. Dies erklärt weiterhin die Beobachtung, daß ein rosa gefärbtes Chitinaggregat entstanden ist.

4.2. Einsatzmöglichkeiten von Chitosan:

Einsatzmöglichkeiten bezüglich Chitosan sind z.B. in den schon angesprochenen Filmbildungseigenschaften zu sehen. Dazu löst man Chitosan in Essigsäure und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Dabei entstehen Folien, die transparent, wasserabweisend und strapazierfähig sind.

Weiterhin zeigt Chitosan eine hohe Affinität zu Gallensäuren und Sterolen, die somit der Verdauung nicht zugänglich gemacht werden und unverdaut ausgeschieden werden. So kann Chitosan dazu beitragen, den Cholesterolspiegel im Blutserum zu senken und als Nebeneffekt eine Gewichtsreduktion erzielen. Diese Eigenschaft wird bereits kommerziell vermarktet in verschiedenen Schlankheitsprodukten.



Ähnliche Eigenschaften sind auch von pflanzlichen Ballaststoffen bekannt, hier ist allerdings keine längerfristige Gewichtsabnahme zu beobachten. Langzeitstudien zu Chitosanprodukten fehlen.

Im Arznei-Telegramm wurde hierzu veröffentlicht, Chitosan sei „ein weiterer Meilenstein in der Verdummung der Adipösen“.

Weiterhin ist Chitosan ein selektiver Chelatbildner für Metallionen. Auch seine vielseitige Verarbeitung ist für verschiedenste Anwendung von großem Nutzen. So kommt es in Form von Filmen, Fasern, Lösungen, Pudern oder Perlen in den Handel. Als Beispiel sei hier die Anwendung von Perlen in Form von Ionenaustauschern genannt.

Da gepulvertes Chitosan nicht porös ist, ist die Anwendung als Ionenaustauscher in dieser Form nicht geeignet. Man stellt daher Perlen aus Chitosan und Chitosanderivaten her, die eine hohe Porosität und eine große innere Oberfläche besitzen.

Zur Herstellung wird eine Chitosan-Lösung durch Nadeln mittels Druckluft in alkalische Lösungen gepreßt, oder eine Chitosan-Lösung in Heizgas hineingesprüht. Dabei verdampft die Flüssigkeit und Chitosan kann als Feststoff (Pulver) abgetrennt werden.

4.3. Komplexierung von Metallionen:

Im vorangegangenen Kapitel wurden Anwendungsmöglichkeiten von Chitosan kurz abgehandelt. Nun soll am Beispiel der Komplexierung von Metallionen näher darauf eingegangen werden.

1941 entdeckte Sadov erstmals Interaktionen von Chitosan mit zweiwertigen Metallionen. Er erkannte die Komplexbildung allerdings noch nicht, sondern vermutete Ionen-Austauscher-Fähigkeiten. Chelatisierungseigenschaften blieben so gänzlich unerkannt.

1965 untersuchten Tamura und Miyazaki Chitosan-Metall-Komplexe bezüglich ihrer Stabilität und Gleichgewichtskonstanten (Eingesetzte Metallionen: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}).

Sie fanden eine Komplexzusammensetzung von Glucosamin : Metall-Ion von 1 : 1 bzw. auch 2 : 1 in Lösung. Der Kupfer-Komplex ist hierbei der stabilste Komplex, hier treten auch Dimerisierungen auf.

Versuch 5:

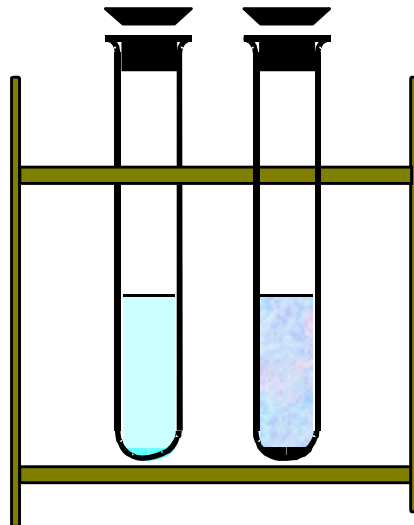
Komplexbildung

Titration einer CuSO_4 -Lösung

Vorversuch:

Durchführung:

In zwei Demoreagenzgläsern werden jeweils 200 mg Cu^{2+} -Ionen in Form von wässriger Kupfersulfatlösung vorgelegt. In ein Reagenzglas gibt man nun eine Chitosanlösung, in der 0,5 g Chitosan enthalten sind.



Beobachtung:

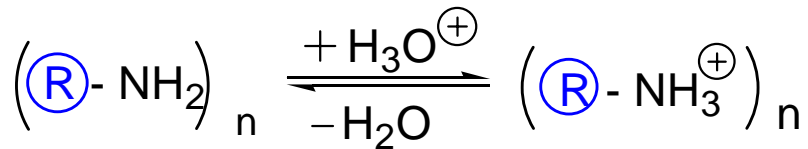
Bildung eines weiß-hellblauen Niederschlages

Auswertung:

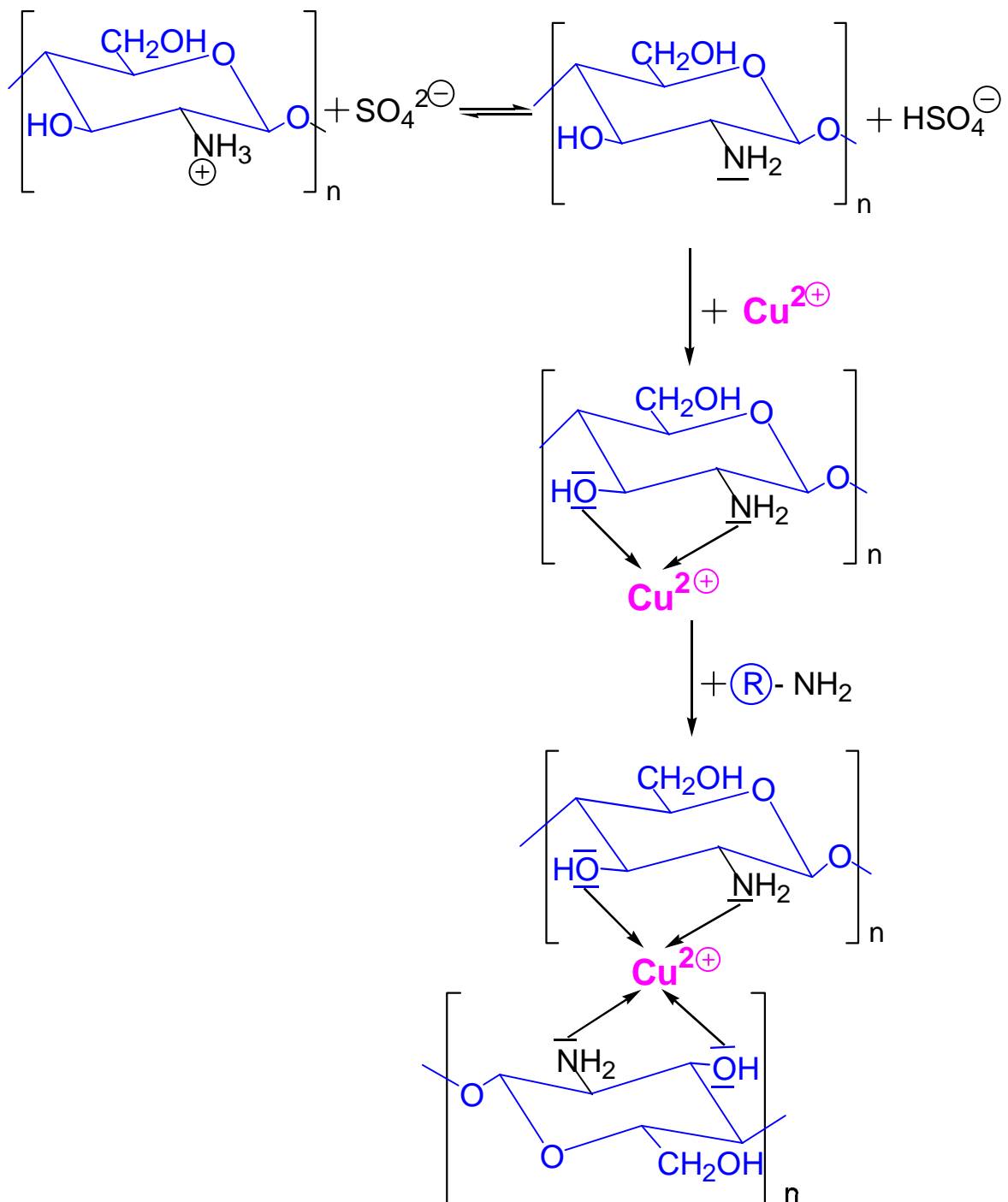
Nach 48 h ist die Fällung vollständig durchgeführt worden und es wird eine Rest-Kupferionenbestimmung durchgeführt.

Theorien zur Reaktion:

1. Schritt: Lösen von Chitosan:



2. Schritt: Säure-Base-Reaktion und Komplexbildung:

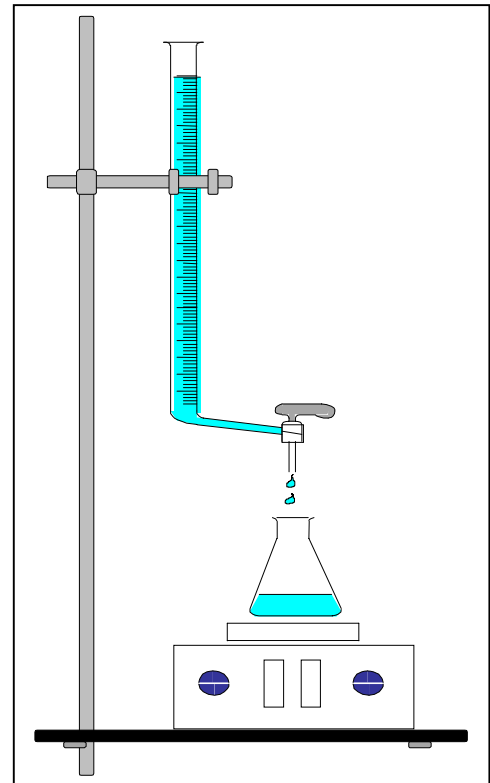


Restionenbestimmung:

Durchführung: Titration von CuSO_4 :

Nach vollständiger Fällung (48 h später) wird der Niederschlag abfiltriert, und aus der überschüssigen Kupfersulfatlösung die Masse an Kupferionen bestimmt.

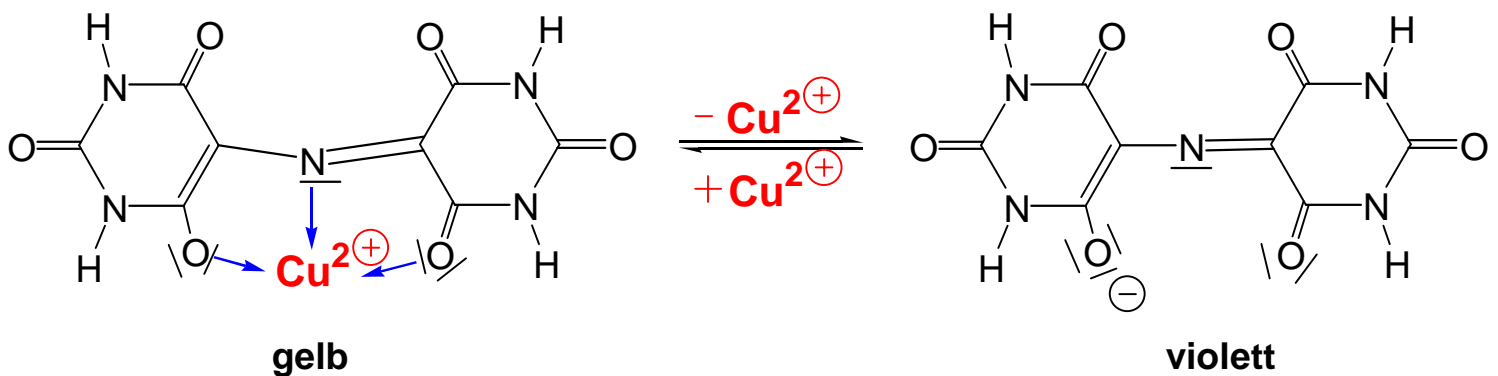
Dazu wird eine Titration der Kupferionen gegen EDTA durchgeführt. Als Indikator wird Murexid verwendet.



Indikatorreaktion:

Murexid \Rightarrow Metallindikator
 \Rightarrow violette Ammoniumsalz der Purpursäure

Grenzstrukturen:



Auswertung der Titration:

Prinzip: Restionen-Bestimmung

Berechnungen zu Cu^{2+} :

1 ml EDTA ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) = 6,301 mg Cu^{2+}

Verbrauch an EDTA 23,1 ml

Für Komplexbildung verbraucht: 200 - 145,5 mg = 54,5 mg

Berechnungen zu Chitosan:

0,5 g Chitosan = 3,10 mmol Chitosan

Von einer entsprechender Chitosanprobe wurde weiterhin der Deacetylierungsgrad bestimmt:

Deacetylierungsgrad: 85 %

Daraus folgt, daß von den eingesetzten 3,10 mmol Chitosan nur 2,64 mmol wirksam sind.

Annahme:

Bildung eines Chitosan-Metall-Komplexes im Verhältnis 2 : 1 ergibt somit:

2,64 mmol Chitosan : 1,32 mmol Cu^{2+}

1,32 mmol Cu^{2+} = **83,78 mg Cu^{2+}**

Komplexierungsgrad (Theorie): 70 – 75 %

Komplexierungsgrad (Praxis): 65,1 %

Abweichung: 5 %

5. Industrielle Nutzung von Chitin und Chitosan

5.1. Weltweit:

Großindustriell werden Chitin und Chitosan heute in Japan und den USA genutzt. Vor allem Japan nutzt dabei die großen Mengen anfallender Krabbenfischereiabfälle.

Eingesetzt werden die beiden Rohstoffe hauptsächlich zur Reinigung von Wasser.

Als Zusatz in Kläranlagen dienen Chitin, Chitosan und Derivate als Flockungsmittel. Hierbei können sowohl Metallionen, als auch Proteine ausgeflockt werden. Ein weiterer wichtiger Einsatz in der Wasserreinigung besteht in der Wasserenthärtung.

Auch Fruchtsäfte können mit Chitosan behandelt werden, um sie zu „schönen“. Hierbei kann man naturtrübe Fruchtsäfte einsetzen. Zur Demonstration wird ein Becherglas mit naturtrüben Apfelsaft gefüllt und etwas Chitosan zugegeben. Nach ca. 2 Tagen hat sich der Apfelsaft deutlich geklärt. Bei der stattgefundenen Reaktion haben sich kolloidal gelöste Schwebstoffe an Chitosan addiert und sind so ausgefällt worden. Die entstandenen Aggregate haben sich dabei am Boden abgesetzt und können leicht durch Dekantieren vom Saft getrennt werden.

In den USA dagegen werden Chitin, Chitosan und Derivate vor allem im medizinischen und pharmazeutischen Bereich verwendet. Im Wundheilungsprozeß spielen sie eine große Rolle, da sie biokompatibel sind, keine allergenen Wirkungen zeigen und zusätzlich den Heilungsprozeß beschleunigen. Ihre vielseitige Verarbeitungsfähigkeit zu

Fasern und Filmen haben dazu beigetragen, daß sie als Nahtmaterial und Bandagen für künstliche Haut eingesetzt werden.

Weiterhin werden aus Chitosanderivaten Kontaktlinsen hergestellt, die eine bessere Verträglichkeit gewährleisten sollen. Eine mögliche Senkung des Cholesterolspiegels wurde bereits diskutiert.

5.2. Deutschland:

Chitin und Chitosan sind als Rohstoffe in Deutschland noch weitgehend ungenutzt. Nur die Firma WELLA verarbeitet die Rohstoffe und auch deren Derivate in ihren Produkten in nennenswerten Mengen.

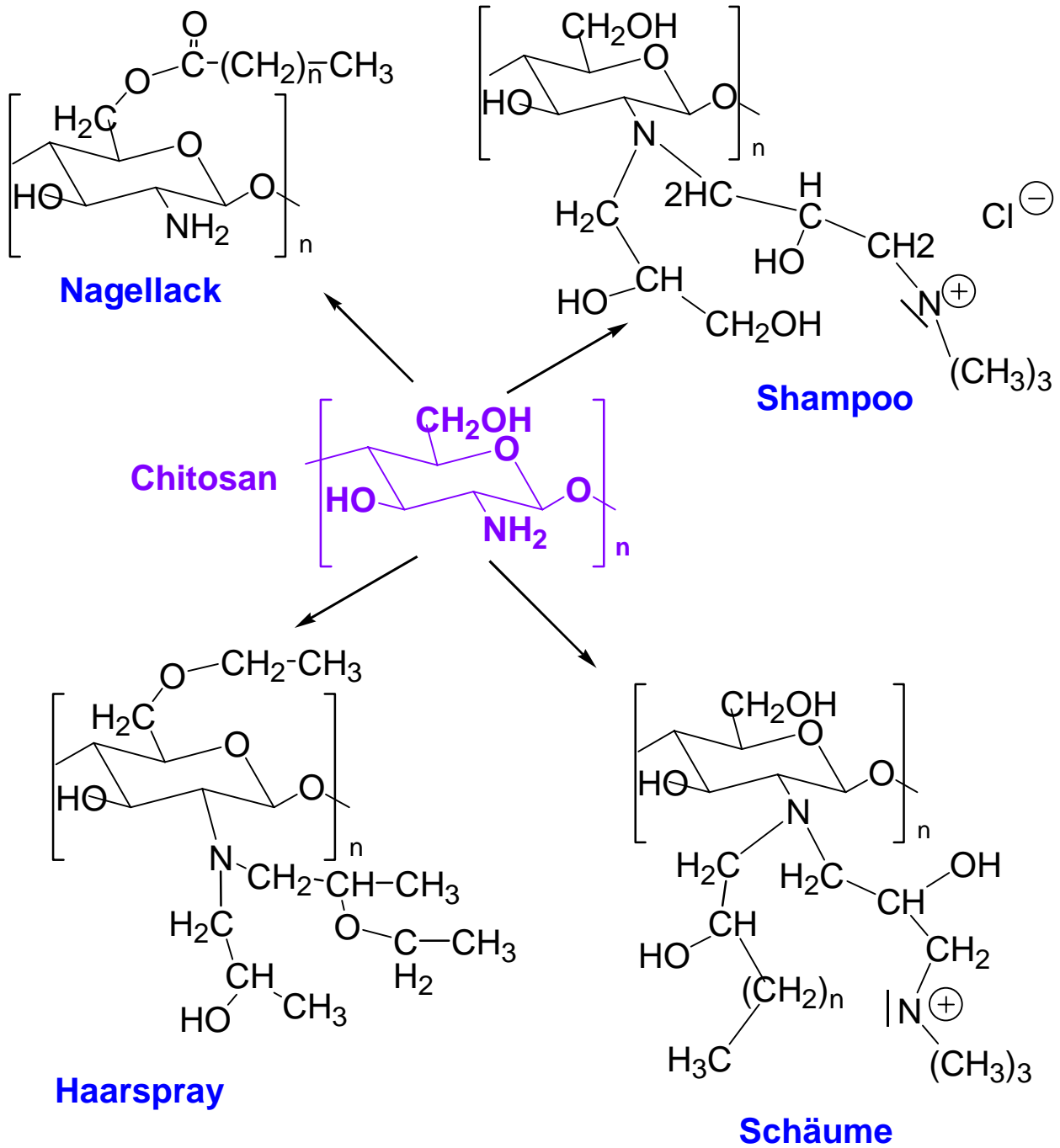
5.2.1. Verwendung von Chitin:

Chitin wird aufgrund seiner schlechten Lösungseigenschaften als Feststoffkomponente eingesetzt. Es dient als Basisrohstoff z.B. in Peeling-Cremes und Trockenshampoos.

5.2.2. Verwendung von Chitosan:

Chitosan wird als Ummantelung für kosmetische Pigmente verwendet. Hier sorgt es aufgrund seiner Wasserunlöslichkeit für lange Farbfrische. Angewendet wird das Prinzip für Haarfärbemittel und Make up.

5.2.3. Verwendung von Chitosan-Derivaten:



6. Literatur:

P.W. ATKINS: Physikalische Chemie, VCH, Weinheim, 2.Aufl. **1996**.

H.J. Bader, E.Birkholz, Chitin – Ein wertvolles Polysaccharid aus Krabbenpanzern, PdN-Chemie **1996**, 45, 24-30.

CD Roempp Chemie Lexikon – Version 1.0, Thieme, Stuttgart **1995**.

A.F. Hollemann, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin 91-100. Aufl., **1985**.

R.A.A. Muzzarelli: Chitin in Nature and Technology, Plenum Press, New York **1986**.

R.A.A. Muzzarelli: Chitin, Pergamon Press, Oxford **1977**.

A.G. Walton, J. Blackwell: Biopolymers, Academic Press, New York **1973**.