

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007



Vortrag über
Mineralstoffe in Lebensmitteln

Vorgelegt von
Annette Hentrich
Marburg
Februar 1995

1. DER BEGRIFF MINERALSTOFFE	2
2. NATRIUM	2
2. KALIUM	3
3. MAGNESIUM	3
3.1 Mg ²⁺ als Titangelb-Farblack in Mineralwasser	4
4. CALCIUM	4
4.1 Fällung als Ca(SO ₄) * 2 H ₂ O	4
5. PHOSPHOR	4
5.1 Titration von Phosphorsäure in Cola mit Natronlauge	5
6. IOD	5
6.1 Titration von Iodat in Kochsalz	5
7. EISEN	6
7.1. Photometrische Bestimmung des Eisen(II)-Ionens mit o-Phenanthrolin	6
8. MANGAN	7
8.1 Nachweis durch Oxidation zu MnO ₄ ⁻	7
9. SELEN	8
9.1 Nachweis durch katalytische Beschleunigung der Reduktion von Metylenblau durch Sulfidionen	8
10. ZINK	9
10.1 Nachweis als Dithizon-Chelat	9

1. Der Begriff Mineralstoffe

Mineralstoffe ist eine Sammelbezeichnung für die mineralischen Bestandteile der pflanzlichen und tierischen Organismen. Man unterscheidet sogenannte Mikroelemente mit Spurenelement-Charakter, die hauptsächlich katalytische Funktionen ausüben und die mengenmäßig weit überwiegenden Makroelemente, die als Baustoff unentbehrlich sind. Außerdem unterscheidet man essentielle Mineralstoffe mit bekannter biologischer Funktion, akzidentielle Mineralstoffe mit (vorläufig noch) unbekannter Funktion und toxische Mineralstoffe, die aus der Umwelt in die Organismen gelangen.

Bisher wurden 24 chemische Elemente als essentielle Wirkstoffe für den menschlichen Organismus erkannt. Die Mineralstoffe werden mit den Nährstoffen in den Organismus aufgenommen. Sie werden zu einem großen Teil durch die natürliche Ausscheidung oder bei vielen Pflanzen durch den herbstlichen Blattfall und Welkeprozeß wieder abgegeben und müssen daher ergänzt werden. Auf diese Weise entsteht ein ausgeprägter Mineralstoff-Kreislauf. In Folge eines gestörten Mineralstoffwechsels kann es zu Krankheiten kommen, die durch Aufnahme bestimmter Mineralstoffe behoben werden können. Den Ausgleich des Mineralhaushalts bei mehr oder weniger künstlichen Ernährungsbedingungen muß der Mensch durch entsprechende Eßgewohnheiten , ggf. auch diätische Lebensmittel, Elektrolyt- und Mineralstoff-Infusionen und anderer Mineralstoffzusätze erreichen. In der Haustierhaltung kennt man entsprechende Mineralfutter und im Anbau von Kulturpflanzen ist die Düngung mit mineralischen Düngemitteln seit Liebig geläufig. Für die Kultur von Mikroorganismen und die Gewebezüchtung sind Mineralstoffe in der Nährlösung ebenso essentiell wie für Pflanzen in der Hydrokultur und Plastochnik.

Schon in dieser kurzen Einleitung erkennt man die große Bedeutung der Mineralstoffe in unserer täglichen Ernährung. Im meinem Vortrag werden ich an Hand einiger Elemente deren Bedeutung im Mineralstoffwechsel und Methoden zum Nachweis erklären.

Makroelemente essentiell	Mikroelemente essentiell	toxische Elemente
Na K Mg Ca N P S	F Br I Fe Cu Mn Mo Zn V Se	Cd Hg Pb

Bei den Mineralstoffen ist nicht nur deren Vorhandensein, sondern die Menge ausschlaggebend. Darauf habe ich versucht, bei meiner Auswahl der Reaktionen Rücksicht zu nehmen. Die meisten meiner Versuche können auch quantitativ ausgewertet werden.

2. Natrium

Physiologische Eigenschaften. Natrium ist für die meisten Pflanzen nur ein Makroelement, der eine gewisse Rolle bei osmotischen Vorgängen spielt, dagegen ist es in tierischen Organismen ein Makroelement. (Tiere, die auf rein pflanzliche Kost angewiesen sind, müssen daher Na separat aufnehmen (Salzlecksteine !)) Im menschlichem und tierischen Körper sind ungefähr gleich große Mengen von Na- und K.-Ionen vorhanden (meist in Form von Chloriden, Hydrogencarbonaten und Phosphaten), und zwar findet sich Na vor allem in der Körperflüssigkeit, dagegen ist K vorwiegend Zellbaustein. Etwa 1/3 der im menschlichem Körper gebundenen 100 g Na, die auch bei längerer salzfreier Ernährung zäh festgehalten werden, ist in den Knochen als Reserve eingelagert, während das extrazelluläre Na zusammen mit Chlorid für die Einstellung des osmotischen Druckes, die Bildung von Magensäure und für die Aktivierung von Enzymen (z.B. der α -Amylase) notwendig ist. Auf der - durch sog. Natriumkanäle erfolgende - Wanderung von Na⁺-Ionen durch die Zellmembranen, der sog. Na- K⁺-Pumpe, beruht nicht nur die Einstellung des osmot. Drucks, sondern auch die Ausbildung von Membranpotentialen z.B. bei Nervenleitungen und Muskelregungen. In mancher Beziehung kann man K⁺ als Na-Antagonisten ansehen. Na-Verluste durch Schweiß u. a. Flüssigkeitsabgaben machen sich

zunächst durch Durstgefühle bemerkbar, dann durch Appetitlosigkeit, Übelkeit und Muskelkrämpfe; durch Kochsalzzufuhr lassen sich solche Symptome leicht beheben. Bei der Regulation des Na-Haushaltes spielt Angiotensin II eine wichtige Rolle.

Der tägliche Bedarf an Na. (1 g) wird im allgemeinen mit der Zufuhr von 3-7 g (entspr. 8-18 g Kochsalz) erheblich überschritten.

Überhöhte Na-Zufuhr ist u.a. für die Entstehung von Hypertension mitverantwortlich. Daher werden beim überhöhtem Blutdruck u. Ödemen eine Na-arme Diät mit Kochsalzersatzmitteln empfohlen. Allerdings darf hierbei nicht vergessen werden, dass Medikamente (z.B. Antibiotika, selbst Antihypertensiva) oft viel Na gebunden enthalten.

Mangelscheinungen sind Kopfschmerzen, Muskelkrämpfe, Kreislaufversagen nach starkem Wasserverlust durch Schwitzen, Erbrechen oder Durchfälle.

2. Kalium

Kalium spielt im tierischem u. pflanzlichem Organismus ebenfalls eine sehr wichtige Rolle.

Im tierischem Organismus steigern K^+ -Ionen Glykolyse, Lipolyse, Gewebeatmung und die Synthese von Proteinen und Acetylcholin. In all diesen Fällen der pos. Katalyse wirken Na^+ -Ionen als Antagonist, -wie eben schon erwähnt-, d.h. sie hemmen die erwähnten Vorgänge. Innerhalb der Zellen ist der K-Gehalt sehr hoch - hier befinden sich immerehin 98% der im menschlichem Körper gebundenen 140 g Kalium. Einstellung und Aufrechterhaltung des Konz.-Gefälles K/Na in der Zelle erfolgen durch die Kalium-Natrium-Pumpe; das Gefälle ist verantwortlich für die Einstellung des osmot. Drucks in den Zellen, für die Erregbarkeit von Muskeln und Nerven und für die Flüssigkeitsausscheidung. Im Harn wird das Verhältnis Na/K durch Aldosteron u. a. Mineralocorticosteroide reguliert.

Der minimale Tagesbedarf des Menschen liegt bei 0,8 g, die durchschnittliche Zufuhr mit der Nahrung liegt bei 2-4 g. Der Ka-Mangel (Hypokaliämie oder Kalipenie) macht sich durch Appetitverlust, Muskelschwäche, Herzrhythmusstörungen und Digitalis-Überempfindlichkeit, K-Überschuß (Hyperkaliämie) dagegen durch Auftreten von Muskelkrämpfen bemerkbar. Aufgrund seiner vielfältigen Wirkungsstätten ist K also ein lebenswichtiges Element, das dem Körper ggf. therapeut. in Form flüssiger Kaliumpräparaten (K-Acetat, -hydrogencarbonat, -citrat, -chlorid, etc.) zugeführt werden muß.

Nahrungsquellen sind Obst, Gemüse, Kartoffeln, Fleisch, Milch und Käse.

3. Magnesium

Mg hat als biochemischen Mineral im Pflanzen und tierstoffwechsel verschiedene Bedeutungen. Besonders wichtig ist es als Bestandteil des Chlorophylls, ferner wirkt es aktivierend auf Phosphorylierungsvorgänge in Photosynthese, Citronensäure-Zyklus, Atmungskette und weiteren Stoffwechselforgängen; es ist in allen durch ATP katalysierten Enzym-Reaktionen beteiligt.

Der erwachsene menschliche Organismus enthält ca 20-25 g (andere angabewn 35 g) Mg, von dem etwa die Hälfte in Zähnen und Knochen abgelagert sind, der Rest ist überwiegend in den Zellen gelöst, z.T. auch an Proteine gebunden, wie etwa in Ribosomen. Mg wirkt als Aktivator des Zuckerabbaus und als Ca-Antagonist. Mg-Mangel, z.B. infolge von Darmresorptionsstörungen oder chronischem Alkoholismus, äußert sich in tetanieähnlichen Krämpfen; außerdem scheint dadurch Arteriosklerose und Herzinfarkt begünstigt zu werden. Die WHO empfiehlt eine tägliche Aufnahme von 200-300 mg. Besonders reich an Mg sind Obst (Mg sorgt für den Zusammenhalt von Pektin), Gemüse, Milch, Käse, Haferflocken und Vollkornprodukten.

Andererseits bewirkt ein erhöhter Mg-Spiegel eine Verminderung der Erregbarkeit der Muskeln und Nerven, und bei entsprechender Dosierung wird durch Mg-Salz das Zentralnervensystem völlig gelehmt, was sich durch Ca-Ionen meist sehr schnell rückgängig machen läßt. (Anti-Streß-Mittel)

Mg-Salze werden mediz. gegen Verstopfung, Fettsucht, Leber- und Gallenleiden sowie Blutstauungen angewendet.

3.1 Mg^{2+} als Titangelb-Farblack in Mineralwasser

Chemikalien:

0,1 n NaOH-Lösung
gesättigte Lösung von Titangelb

Durchführung:

Zu der neutralisierten Mg^{2+} -Lösung und dem Mineralwasser wird eine weinge Reagenzlösung gegeben. Anschließend ungefähr 7 ml Natronlauge hinzugefügt. Man erkennt sofort die Bildung eines roten Farblacks, der durch die Anwesenheit von Calcium und Barium vertieft wird.

4. Calcium

Ca ist wie die anderen Makroelemente für die Tier und Pflanzenwelt von großer Bedeutung: Ca-Verbindungen bauen viele Stützsubstanzen, wie Knochen, Gehäuse, Schalen, auf und werden bei Zellwandbildung, Zellteilung, Muskel-Kontraktion und auch der Blutgerinnung benötigt.

Aktiviert viele Enzyme und vermindert allergischer Reaktionen.

Die Steuerung des Ca-Haushaltes erfolgt im Organismus über 2 Schilddrüsenhormone:

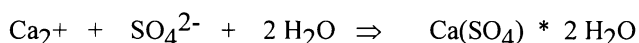
das sog. Parathormon bewirkt den Übergang von Ca aus den Knochensubstanzen in die Blutbahn, während Calcitonin den umgekehrten Vorgang veranlaßt.

Das Knochengerüst des erwachsenen Menschen enthält ca. 1,2 kg Ca. Mit der Nahrung sollte täglich ca. 700 mg Ca aufgenommen werden, wovon 50-300 mg wieder mit dem Harn ausgeschieden werden. Überschüssige Ca-Zufuhr kann ebenso wie Iodmangel Kropf verursachen.

Für Pflanzen ist Ca ein er der lebensnotwendigen Wachstumsfaktoren.

4.1 Fällung als $Ca(SO_4) \cdot 2 H_2O$

Die Bildung von Gipsnadeln ist ein spezifischer und empfindlicher Nachweis für Calcium. Die Gipsnadeln bilden monokline, farblose, dünne Nadeln.



Zu einem Tropfen Mineralwasser gebe ich auf einem Objektträger einen Tropfen 1 molarer H_2SO_4 . Die Lösung ist HCl-sauer. Nach kurzer Zeit sieht man die charakteristischen Nadeln.

5. Phosphor

Bestandteil der Knochen und Zähne, wichtig für den Aufbau von Enzymen, für die Energieübertragung im Zellstoffwechsel und für die Muskel und Gehirntätigkeit. Lecithinmoleküle, die Bausteine aller Zellmembranen, besitzen Phosphoratome an zentraler Stelle, daher werden sie auch "Phosphorlipide" genannt. Mit Phosphor kann der Körper diese Bausteine zum Teil selbst synthetisieren. Die empfohlene Tageszufuhr beträgt 800 mg und wird durch die Nahrung ausreichend gedeckt.

Phosphor und Calcium stehen in enger Beziehung zueinander. Wenn zuviel P aufgenommen wird, kann der Calciumstoffwechsel gestört werden. Bei uns wird in der Regel zuviel P aufgenommen. Als Maßstab dafür dient den Ernährungswissenschaftlern das Ca - P - Verhältnis in Lebensmitteln. Es sollte etwa bei 1:1 liegen. Beispiel: Fleisch und Wurstwaren liefern uns nur 3 % des täglichen Ca-Bedarfs, aber 23 % des Phosphatbedarfs.

Im Gegensatz dazu ist das Verhältnis in Milch, Quark und Käse wesentlich günstiger. Die durchschnittliche Menge dieser Produkte versorgt uns mit 24 % des Phosphates und 58 % des Calciums.

5.1 Titration von Phosphorsäure in Cola mit Natronlauge

Chemikalien und Geräte:

Natronlauge, (c = 0,05 mol/l)

ph-meter

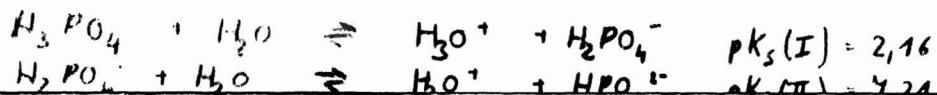
Schreiber

Durchführung :

Es wird 25 ml Cola vorlegt und gleichmäßig die Natronlauge hinzugefügt. Gleichzeitig wird mit der Elektrode der pH-Wert gemessen und auf dem Schreiber ausgegeben.

Auswertung:

Bei der Phosphorsäure handelt es sich um eine dreiprotonige Säure, die stufenweise dissoziiert.



6. Iod

Für den Wirbeltierorganismus hat Iod die Funktion eines Spurenelementes; es ist Bestandteil der Schilddrüsenhormone Thyroxin und Triiodthyronin u.a. Iodaminosäuren. Der Körpervorrat an Iod beträgt 10-30 mg, wovon etwa 99% in der Schilddrüse vorliegen. Nach einem Bericht der WHO liegt das Optimum der Iodzufuhr bei 150-200mg/Tag, die bei normaler Kochsalz-Zufuhr mit der Nahrung auch reichlich aufgenommen werden. Außerdem wird in vielen Ländern auch eine Iodierung des Kochsalzes vorgenommen.

Iodmangel in der Nahrung bzw im Trinkwasser - wie er z.B. in Gebirgsgegenden auftreten kann - hat nicht selten eine Hypothyreose, ggf. mit Bildung eines Kropfs, und bei Kindern ggf. Kretinismus zur Folge.

Bestimmte Isothiocyanate hemmen aufgrund eines ähnlichen Ionenradiuses die Anreicherung von Iod in der Schilddrüse, was ebenfalls zu Kropf führen kann.

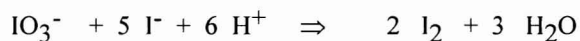
Wichtige Nahrungsquellen sind Seefisch, Innereien, Milch und Eier.

Die BRD ist ein absolutes Iodmangelgebiet.

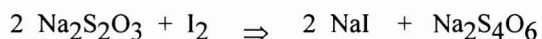
6.1 Titration von Iodat in Kochsalz

Zu meiner Lösung, in der 5 g jodiertes Kochsalz enthalten sind, gebe ich 10 ml einer Iodid-Lösung, 1 molare H_2SO_4 und als Indikator eine Stärkelösung.

Die Lösung färbt sich blau, es ist elementares Iod entstanden.



Die Lösung wird mit einer 0,00025 mol/l Thiosulfat-Lösung zurücktitriert bis zur Entfärbung.



Berechnung der enthaltenen Iodat-Menge:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ ml } 0,00025 \text{ mol/l} & = & 0,017835 \text{ mg KIO}_3 \\ 13 \text{ ml} & = & 0,23 \text{ mg KIO}_3 \end{array}$$

In 100 g jodiertem Kochsalz sind 4,6 mg KIO_3 enthalten.

7. Eisen

Auch Eisen ist als wichtiges Spurenelement essentiell in tierischen und pflanzlichen Organismen. Ein erwachsener Mensch von 70 kg Gewicht enthält 4,2 g Eisen in chem. Bindungen; davon entfallen auf 900 g Hämoglobin 3,06 g Eisen (also ca. 73% des Gesamt-Fe), auf 40g Myoglobin 0,14g Fe, auf 0,8g Cytochrom c 0,0034g Fe,...-der tägliche Bedarf aus Nahrungsmitteln wird von der WHO mit 5-9 mg für Männer und 14-18 mg für Frauen im gebärfähigem Alter angegeben.

Das Eisen der Nahrungsmittel wandert, durch die Magensäure herausgelöst (mangelhafte Magensäure-Bildung kann zu Bleichsucht führen), allmählich durch die Wände des Zwölffingerdarms und der oberen Dünndarms in die Blutbahn. Dabei ist die Menge des aufgenommenen Fe keineswegs proportional dem Eisen-Gehalt der Nahrungsmittel. Im allgemeinen beträgt die Eisenaufnahme über die Nahrungsmittel ca. 17 mg pro Tag, doch werden von diesem nur ca. 0,5-2 mg (3 - 12 %) resorbiert. Das durch die Darmwand ins Blutplasma gelangte Fe (Plasmaeisen) ist in 3-wertigem Zustand an β_1 -Globulin des Plasma gebunden. Eisen kann aus Fleisch wesentlich besser aufgenommen werden als aus pflanzlichen Produkten. Die Aufnahme von Eisen kann ebenfalls gesteigert werden, wenn gleichzeitig viel Vitamin C aufgenommen wird.

7.1. Photometrische Bestimmung des Eisen(II)-Ions mit o-Phenanthrolin

Chemikalien:

- Eisensulfat (mindergiftig, Xn)
- Natriumacetat
- Ammoniumacetat
- Eisessig
- Ascorbinsäure
- Phenanthrolinhydrochlorid
- Schwefelsäure (c=1,5 mol/l)

Theorie:

Eisen(II)-Ionen bilden mit 1,10-Phenanthrolin-hydrochlorid in wässrigen Lösungen einen orangerot gefärbten Komplex, der im pH-Bereich von 2,5-9 beständig ist.

Vorhandene Eisen(III)-Ionen werden durch geeignete Reduktionsmittel, z.B. Ascorbinsäure, zu Eisen(II) reduziert.

Ein Puffer stellt den pH-Wert auf einen optimalen Bereich ein.

Da Eisen in biologischem Material in verschiedenartigen, meist komplex gebundener Form, vorliegt, muß es vor der Messung in eine einheitliche, nicht komplex gebundene Form überführt werden. Dies geschieht durch einen Aufschluß.

Aufschluß:

Ich habe 10,02 g Petersilie in einen Porzellantiegel gegeben und sie mit dem Bunsenbrenner bis zur völligen Trockne erhitzt. Danach die Bunsenbrennerflamme direkt in das Untersuchungsmaterial gehalten und dieses vollständig verascht.

Nach dem Abkühlen 20 ml konz. Salzsäure zugefügt, erneut erhitzt und dann abgekühlt.

Das aufgearbeitete Material wird über einen Filter in ein 250 ml Becherglas filtriert. Porzellanschale und Filter werden mehreremale mit je 30 ml bidest. Wasser gewaschen. Zur Beseitigung der Säure gibt man solange unter Rühren Natriumacetat hinzu, bis die Lösung schwach sauer oder neutral reagiert.

Der Inhalt Des Becherglases wird quantitativ in einen 250-ml-Meßkolben überführt und der Meßkolben bis zur Marke mit bidest. Wasser aufgefüllt.

Erstellung der photometrischen Eichreihe:

1 - 6 ml der Stammlösung werden jeweils in einen 100-ml-Meßkolben pipettiert und mit 5 ml Ascorbinsäure-Lösung und 20 ml Acetatpuffer versetzt. Man schüttelt um und fügt nach 5 min 10 ml Phenonthralin-Lösung zu, schwenkt um und füllt nach weiteren 5 min mit Pufferlösung auf 100 ml auf. Auch wird eine Vergleichslösung für den Blindwert hergestellt.

Die Extinktion der gefärbten Lösungen wird bei 546 nm gemessen und gegen die Eisenkonzentration aufgetragen. Es ergibt sich ein lineares Diagramm, das sie an die Wand projiziert wird.

Anhang 1, Diagramm

8. Mangan

Mangan ist ein essentielles Spurenelement, das in allen lebenden Zellen vorkommt. In tierischen Organismen ist es in zahlreichen Oxidoreduktasen u.a. Enzymen (..) enthalten. Mn stimuliert u.a. die Biosynthese des für den Aufbau von Steroidhormonen notwendigem Cholesterins, so das bei völligem Mn-Mangel Sterilität eintreten kann. Außerdem wird Mn für die Synthese von Mucopolosacchariden und die Bildung von Blutgerinnungsfaktoren benötigt sowie für Atmungsketten-Phosphorylierung. Der menschliche Körper enthält etwa 20 mg Mn, das hauptsächlich in den Mitochondrien, in Zellkernen und Knochen angereichert ist. Eine Zufuhr von mind. 3 mg wird als notwendig angesehen; sie wird im allgemeinen durch die Nahrungszufuhr gedeckt.

Bes. Mn-reich sind Vollkornprodukte, Nüsse, Keimlinge, Kakao und Tee; Milch ist dagegen sehr arm an Mn (0,02 mg /l)

8.1 Nachweis durch Oxidation zu MnO_4^-

Chemikalien:

1%ige $CuSO_4$ -Lsg

ca. 0,1 mol/l NaOH (NaOH u. Bromwasser), frisch bereitet

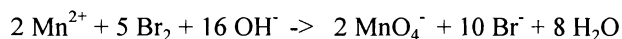
Durchführung:

1 Tropfen der Lösung wird mit 2 ml 1%iger $CuSO_4$ -Lsg und 8-10 ml frisch bereiteter 0,1 mol/l NaOBr versetzt und kurz aufgeköcht.

Nach dem Absetzen oder Zentrifugieren zeigt eine rotviolette Färbung der überstehenden Lösung Mangan an. Bei Gegenwart von Ni o. Co wird soviel $CuSO_4$ -Lsg zugegeben, daß ein Überschuß von Cu gegenüber Co u. Ni vorliegt.

Zur Reaktionsgleichung:

Mangan wird in Alkalischer Lösung oxidiert.



Mn^{2+} wird durch Hypobromit unter dem katalytischem Einfluß von Cu^{2+} (und im geringem Maße von Co^{2+} und Ni^{2+}) zu MnO_4^- oxidiert.

Die Reaktion hat den Vorteil, daß sie praktisch, in Gegenwart von sämtlichen gefärbten Schwermetallionen ausgeführt werden kann, da letztere im alkalischen Medium als schwerlösliche Hydroxide gefällt werden, so daß nach dem Absitzen die violette Farbe des MnO_4^- in der überstehenden Flüssigkeit gut sichtbar ist.

Ich kann also meine organische Substanz veraschen, diese lösen und den Überstand sofort, ohne Aufarbeitung für meinen Nachweis verwenden. Die exakte Menge an Permanganat läßt sich photometrisch ermitteln (Extinktionsmaximum bei 525 und 545 nm)

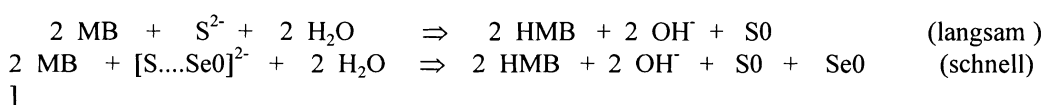
9. Selen

Se und seine Verbindungen wirken stark toxisch. Bei längerem Einwirken von Selen auf den Organismus (in Form von Staub oder Dampf) können Entzündungen der Atmungs- und Verdauungsorgane, Schleimhäute und Außenhaut auftreten. Die Toxizität wird darauf zurückgeführt, daß Se den Schwefel aus Proteinen verdrängen kann. Die Ausscheidung erfolgt als Selenat über den Harn oder den Darm bzw. als Dimethylselenid (Knoblauchgeruch) über die Lunge.

Andererseits ist Selen ein essentielles Spurenelement für höhere Tiere und Menschen. Se besitzt eine Schutzfunktion für Proteine vor Oxidation, die durch selenhaltige Glutathion-Peroxidase erfolgt. Als Selenmangelerscheinung gilt eine in einigen Gebieten Chinas verbreitete, Keshan-Krankheit genannte Herzmuskelschwäche. Se-Mangel wird auch mit Rheumatismus und Grauem Star in Verbindung gebracht. Selenite sollen die Wirkung von Vitamin E steigern sowie Quecksilber und Cadmium im Körper entgiften. Sogar die Schutzwirkung von Se vor Carcinogenen wird diskutiert. Der Mensch erkrankt, wenn seine Nahrung mehr als $1\mu\text{g}$ Se/Tag enthält; dagegen sollen bei Mengen die unter $0,2\mu\text{g}$ Se/Tag liegen, Mangelerscheinungen auftreten. Nach der Trinkwasser-Verordnung dürfen höchstens $8\mu\text{g}$ Se/l Wasser enthalten sein, und pflanzliche Lebensmittel dürfen keinen Selen-Gehalt aufweisen. Der Mensch enthält von Natur aus ca. 12-15 mg Se; es wird in der Leber, Milz, den Nieren und dem Herz gespeichert. Die äußerem Segmente der Netzhautstäbchen enthalten kleine Mengen Se, die eine Rolle im Sehprozeß spielen.

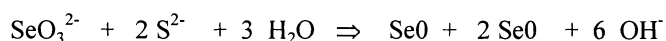
9.1 Nachweis durch katalytische Beschleunigung der Reduktion von Metylenblau durch Sulfidionen

Metylenblau kann durch geeignete Reduktionsmittel in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung zur farblosen Leukoverbindung reduziert werden. Die Reduktion von Metylenblau durch Alkylsulfide oder S^{2-} -Ionen geht langsam vor sich, auch wenn sie in großem Überschuß verwendet werden. Wenn jedoch eine kleine Menge von Selen in der Alkylsulfidlösung unter Bildung von $[\text{S}\dots\text{SeO}]^{2-}$ -Ionen gelöst wird, verschwindet die Farbe des Metylenblaus schnell. Die Reaktionsgleichungen sind:



Der Vergleich von Gleichung 1. und 2. zeigt, daß die Reduktionswirkung von S^{2-} -Ionen offensichtlich als Ergebnis der Bildung von $[\text{S}\dots\text{SeO}]^{2-}$ -Ionen, die durch Addition von Se an S^{2-} -Ionen entstehen, erhöht wird. Das Alkylsulfid, das im Überschuß vorliegt, löst unmittelbar den freien Schwefel als auch das freie Selen, die nach Gl. 2. gebildet werden. Daher wirkt Selen als Katalysator.

Um das Selen nach der hier angegebenen Methode nachzuweisen, muß es in reaktionsfähige $[\text{S}\dots\text{SeO}]^{2-}$ -Ionen übergeführt werden. Falls es als Selenit vorliegt, ist die Überführung leicht durch Zugabe von überschüssigem Alkylsulfid ausführbar. Der Reaktion:



folgt die Bindung des Schwefels und des Selens durch die Wirkung des überschüssigem Alkylsulfids in praktisch inaktiven $[\text{S}\dots\text{SO}]^{2-}$ -Ionen und in katalytisch aktiven $[\text{S}\dots\text{SeO}]^{2-}$ -Ionen.

Arbeitsweise:

Ein Tropfen Wasser und ein Tröpfchen Probelösung der alkalischen Probelösung werden in benachbarte Vertiefungen einer Tüpfelplatte gebracht. Zu jeder wird ein Tropfen Alkylsulfidlösung zugesetzt. Weiters fügt man sowohl zur Blindprobe wie auch zur Probelösung einen Tropfen Metylenblaulösung. Falls die Mischung beträchtliche Mengen Selen enthält, verliert die Lösung ihre Farbe sofort; bei kleinen Mengen verschwindet die blaue Farbe noch deutlich schneller als bei der Blindprobe.

Erfassungsgrenze: 0,08 µg Selen (Volumen eines Tröpfens 0,08 ml)

Grenzkonzentrationen: 1 : 1000000. Bei Ausführung in einer Epruvette können noch 0,3 µg Selen in 2 ml Lösung nachgewiesen werden; die entspricht einer Grenzkonzentration von 1 : 6500000.

Durchführung:

1 ml der Probe Lösung, die alkalisch ist, gebe ich in ein Demogeagenglas ebenso eine Blindprobe. Zu beiden Lösungen gebe ich 10 ml Wasser und anschließend jeweils einen ml Alkalisulfidlösung. Dann füge ich einige ml Methylenblaulösung hinzu.

Reagenzien:

0,2 mol. Natriumsulfidlösung

0,01 %ige Lösung von Methylenblau

10. Zink

Im menschlichem Körper sind 2-4g Zink enthalten. Schwankungen dieses Wertes dürften im Zusammenhang mit dem Insulinstoffwechsel stehen, denn Insulin bildet mit 2 oder 4 Zn^{2+} Aggregate.

Man nimmt an, daß Vitamin A als wesentlicher Faktor bei der Wundheilung nur in Gegenwart ausreichender Zinkmengen verwertet werden kann. In der Medizin gibt es daher spezielle Zink-Präparate.

Ein Mangel kann durch zu geringe Aufnahme oder Ausschwemmung hervorgerufen werden. Folgen sind unter anderem der Verlust der Geschmacksempfindung, Appetitmangel, bei Kindern die Störung des Immunsystems und Wachstumsdepression (Zwergwuchs).

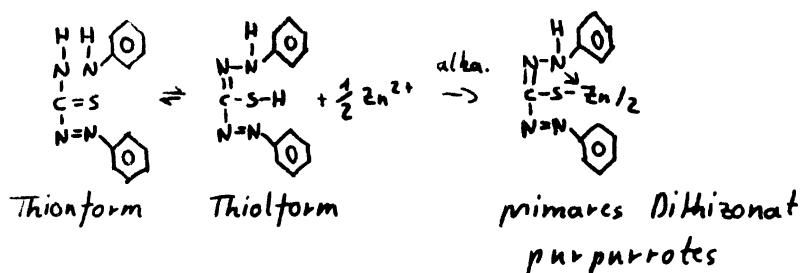
Zink besitzt eine große Funktion im Enzymsystem., es ist metallischer Bestandteil von über 200 Enzymen.

Die Aufnahme sollte täglich 15 mg betragen und wird durch die übliche Mischkost problemlos erreicht.

Die toxische Grenze liegt sehr hoch. 1-2g Zinksalze rufen akute, aber vorübergehende Übelkeit hervor.

Zinksalze bilden sich bei der Lagerung von sauren Lebensmitteln in verzinkten Behältern.

10.1 Nachweis als Dithizon-Chelat



Kation	pH-Bereich	Farbe des Komplexes	Absorptionsmaximum
Cu	2 - 5	rotviolett	550
	7 - 14	gelbbraun	450
Fe	7,5 - 8,5	violettrot	-
Mn	~ 10	braunviolett	-
Zn	6,5 - 9,5	purpurrot	538