

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie

Übungen im Experimentalvortrag
Sommersemester1998

Protokoll zum
Experimentalvortrag

"Alkohol"

vorgelegt von:

Matthias Hannappel
Magdeburgerstr. 47
35041 Marburg

Inhaltsverzeichnis:

1 Allgemeines:

1.1 Zur Geschichte des Alkohols

1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

2 Alkoholische Gärung – Fermentation

Versuch 1a: Nachweis von CO_2 als Gärprodukt

Versuch 1b: Nachweis von $\text{NADH} + \text{H}^+$ bei der Glykolyse

3 Nachweismethoden von Ethanol (beim Menschen)

Versuch 2: Alkoteströhrchen

Versuch 3: Quantitative Alkoholbestimmung mit ADH

4 Ethanol als Energielieferant:

Versuch 4: Simulation eines Verbrennungsmotors

Versuch 5: Brennstoffzelle

5 Ethanol als Ausgangsstoff für chemische Synthesen:

Versuch 6: Darstellung von Ethen

6 Literaturverzeichnis

1 Allgemeines:

1.1 Zur Geschichte des Alkohols

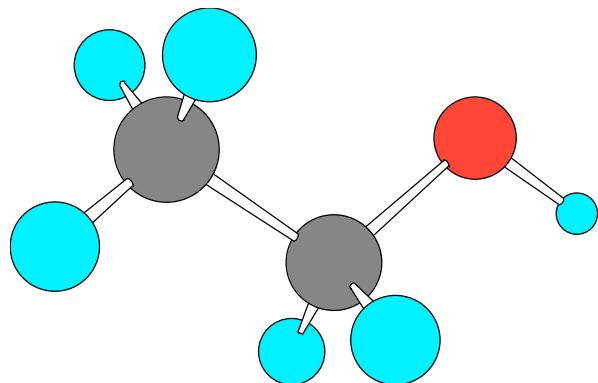
- 6000 v. Chr. Erster bekannter Nachweis des Bierbrauens auf einer sumerischen Keilschrifttafel
- 3500 v. Chr. Erste bekannte Kenntnisse der Weinbereitung
- 800 v. Chr. Die Chinesen destillieren vergorenen Reis (sehr unvollkommen)
- 1200 Destillieren kommt in Süditalien (Salerno) auf
- 1554 Absoluter Alkohol wird zum ersten mal erwähnt
- 1796 Erste Herstellung von wasserfreiem Ethanol mittels Pottasche
- 1826 1. Synthese aus Ethen und Schwefelsäure

1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Ethanol wird auch als Ethylalkohol, Weingeist oder „Alkohol“

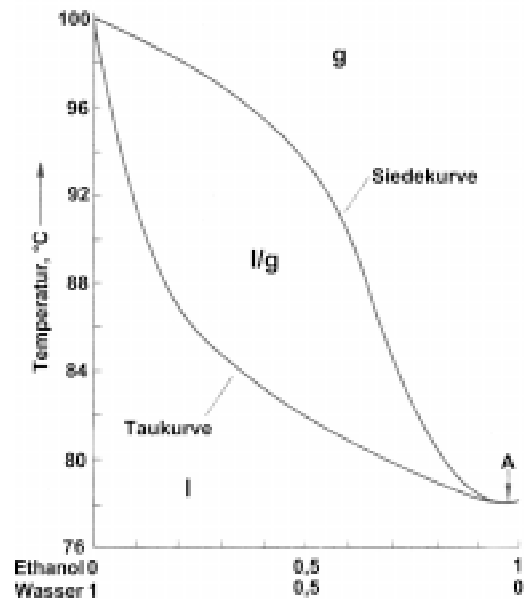
bezeichnet. Der Schmelzpunkt liegt bei $-114.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, der Siedepunkt bei $78,32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mit Luft geht Ethanol ein explosives Gemisch, mit den

Explosionsgrenzen: 3,4-15 Vol.-%, ein. Ethanol ist ein Dipol, er hat ein hydrophiles und hydrophobes Ende und bildet Wasserstoffbrücken aus, die für den hohen Siedepunkt, sowie die gute Mischbarkeit mit polaren Lösungsmitteln verantwortlich sind.



- Mit Wasser bildet Ethanol ein azeotropisches Gemisch:

(95,57 Gew.-% Ethanol und 4,43 Gew.-% Wasser, Sdp.78,2°C):



- Herstellungsmethoden von Ethanol:

Synthetisch wird Ethanol durch die direkte katalytische Hydratisierung von Ethen bei hohen Temperaturen und Drücken oder durch die indirekte Hydratisierung von Ethen mit Schwefelsäure und anschließender Hydrolyse des entstandenen Esters hergestellt.

Bekannter und auch wirtschaftlich bedeutender ist die Fermentation. Bei der Glucose-haltigen Substanzen zu Ethanol vergärt werden. Als Ausgangsstoffe dienen zum Beispiele: Treber, Melasse, Rohrzucker, Obst, usw. sowie stärkehaltige Maischen.

- Wirtschaftliche Bedeutung von Ethanol:

Die Besteuerung von Ethanol ist im Branntweinmonopolgesetz vom 8.4.1922 (letzte Änderung 30.04.1986) festgelegt. Dieses regelt die Besteuerung und die nationalen Marktordnung.

Unter dieses Gesetz fallen alle Branntweine, wozu demnach Erzeugnisse gehören, „die – ohne Rücksicht auf ihre Gewinnungsart und ihren Aggregatzustand – Ethanol enthalten und in denen dieser Weingeist als wertbestimmender Anteil vorhanden ist, sofern nicht für das weingeisthaltige Erzeugnis wie z.B. Bier, Wein oder Schaumwein besondere Bestimmungen gelten oder das Erzeugnis nach Sprach- oder Handelsgebrauch nicht als Branntwein im Sinne des Branntweinmonopolgesetzes angesprochen werden kann.“

- Produzierte Ethanolmengen (1985, in 10⁶ L/a)

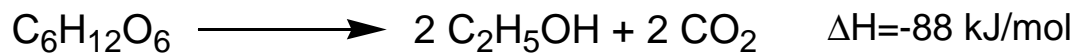
	Synthetisch	Fermentation
West Europa	610	974
Nord Amerika	880	2153
Afrika		155
Süd Amerika		1156
Weltweit	2282	5895

- Verwendung:
 - Alkoholische Getränke (Hauptmenge)
 - Lösungsmittel (für Fette, Öle und Harze)
 - Herstellung von Essenzen
 - Lösungsmittel für Kosmetika (Duftstoffe)
 - Brennstoff (Hartspiritus, Gasohol)
 - Ausgangsstoff in der Biotechnologie

2 Alkoholische Gärung – Fermentation

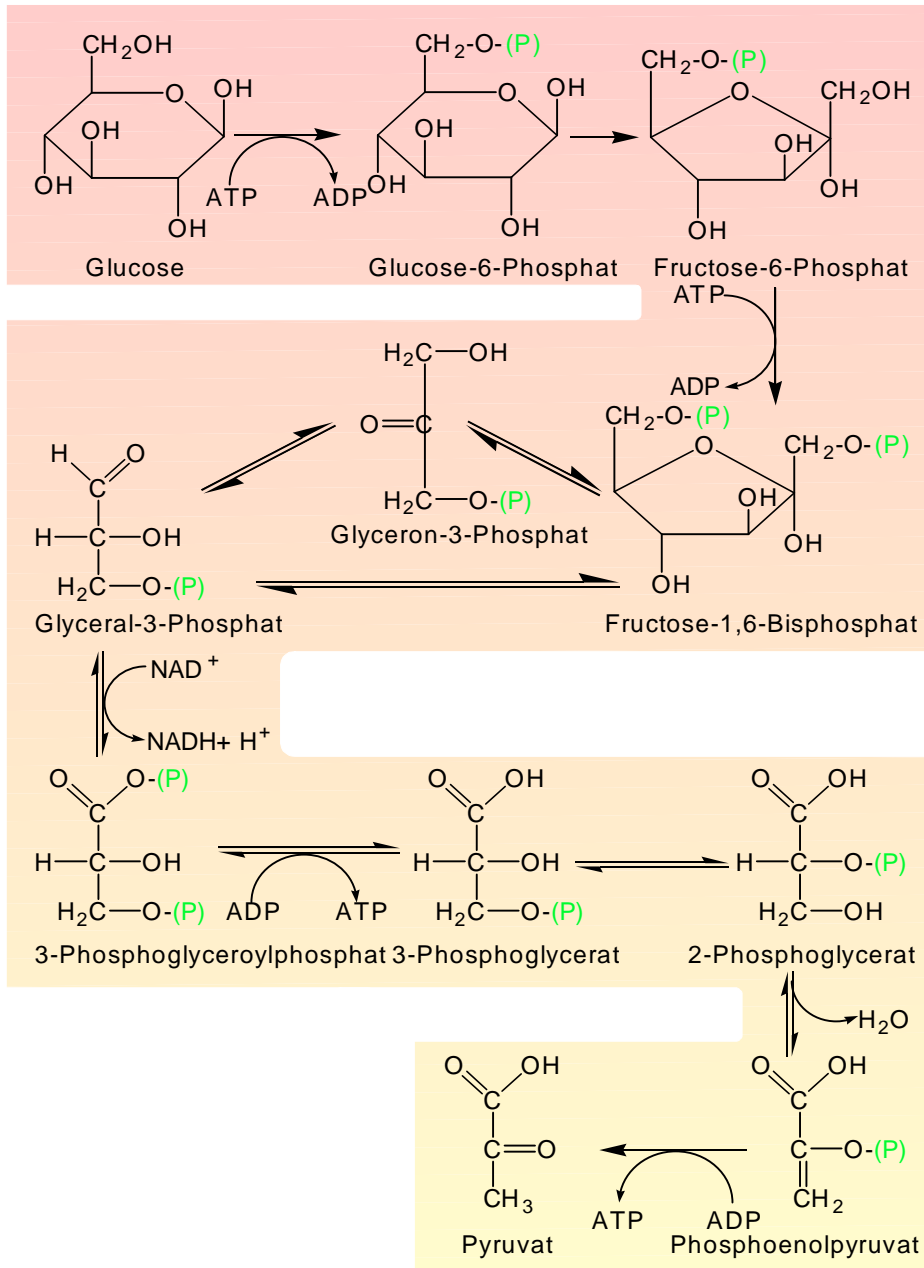
Die alkoholische Gärung verläuft anaerob, welches von L. Pasteur (1822-1893) entdeckt wurde: „*Die Gärung ist die Folge des Lebens ohne Luft.*“ Bei der Gärung werden D-Glucosen (u.a. Hexosen wie D-Fructose u. D-Mannose) zu Ethanol und Kohlendioxid abgebaut. Dieses erfolgt durch in verschiedenen Heferassen vorhandene Enzyme. E. Buchner (1860-1917) entdeckte dieses 1887 und veröffentlichte einen Artikel mit dem Titel: „*Eine Trennung der Gährwirkung von der lebenden Hefezelle ist bisher nicht gelungen; im folgenden sei ein Verfahren beschrieben, welches diese Aufgabe löst.*“

1815 stellte Gay-Lussac die Gärungsgleichung auf:

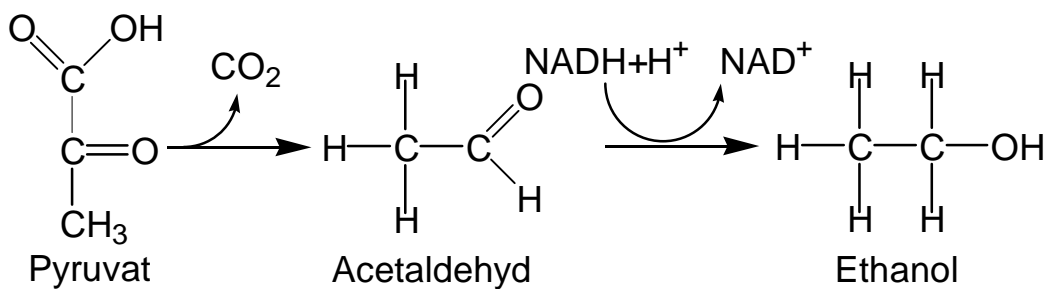


Der genaue Reaktionsverlauf wurde 1933 veröffentlicht und ist bis heute nach den Entdeckern als Embden-Meyerhof-Parnas-(EMP)-Schema gültig.

Glykolyse



Alkoholische Gärung



Versuch 1a: Nachweis von CO₂ als Gärprodukt

Chemikalien: gesättigte Ba(OH)-Lösung, Hefe, Apfelsaft

Geräte: Gärgefäß mit durchbohrtem Stopfen, Kolbenprober
Einleitungsrohr, Schlauch, Reagenzglas

Versuchsbeschreibung: Ein Liter Apfelsaft wird mit der Hefe zusammen in das Gärgefäß gegeben und mit dem durchbohrten Stopfen und einem Gärröhrchen verschlossen. Nach ca. einem Tag an einem warmen Ort ist die Gärung ausreichend in Gang gekommen. Dann kann man den Kolbenprober mit dem entstehenden Gas füllen und anschließend das Gas durch die Bariumhydroxid-Lösung blasen. Es ist ein schneller Ausfall von Bariumcarbonat zu beobachten.

Reaktionsgleichung:



Versuch 1b: Nachweis von NADH + H⁺ bei der Glykolyse mittels Tillmans-Reagenz (DCPIP)

Chemikalien: DCPIP-Lösung (Wasser), Zuckerwürfel, Hefesuspension

Geräte: 2 x Demoreagenzglas

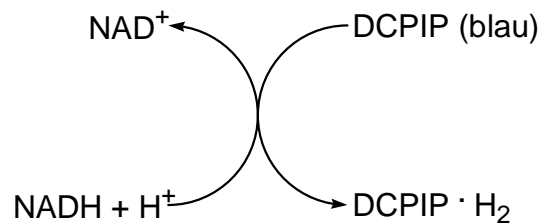
Versuchsbeschreibung: Man löst ca. 1cm³ frische Backhefe in lauwarmem Wasser, verteilt die Suspension auf die beiden Demoreagenzgläser und füllt diese dann bis zur Hälfte mit Wasser auf. In eines der beiden Reagenzgläser gibt man ein Stück Würfelzucker und schüttelt gut durch. Dann gibt man in beide Reagenzgläser je 5 ml einer

DCPIP-Lösung (1g DCPIP auf 10 ml Wasser) und schüttelt wieder gut durch.

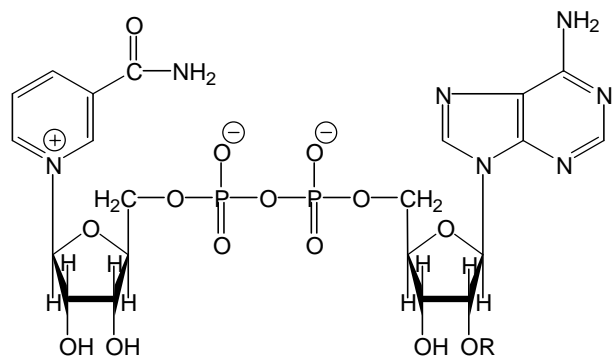
Beobachtungen: Der Inhalt des Zucker enthaltenden Reagenzglases wird zunächst rötlich, dann entfärbt sich die Flüssigkeit, während die Entfärbung bei dem anderen Reagenzglas länger dauert und keine Rotfärbung zu beobachten ist.

Reaktionsgleichungen:

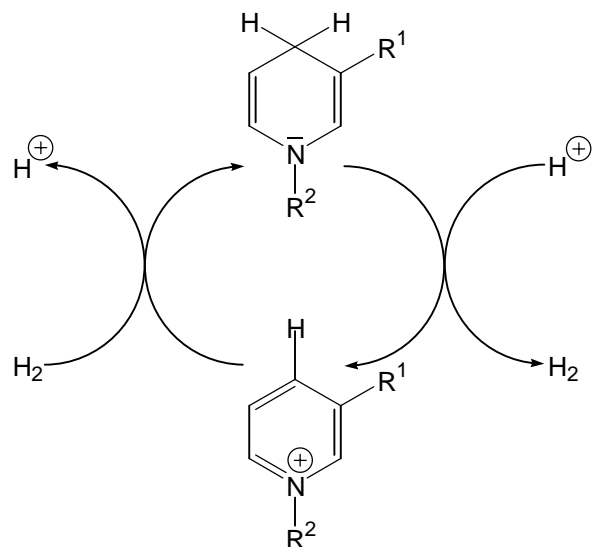
Reaktion von $\text{NADH} + \text{H}^+$ mit DCPIP, welches dabei entfärbt wird:



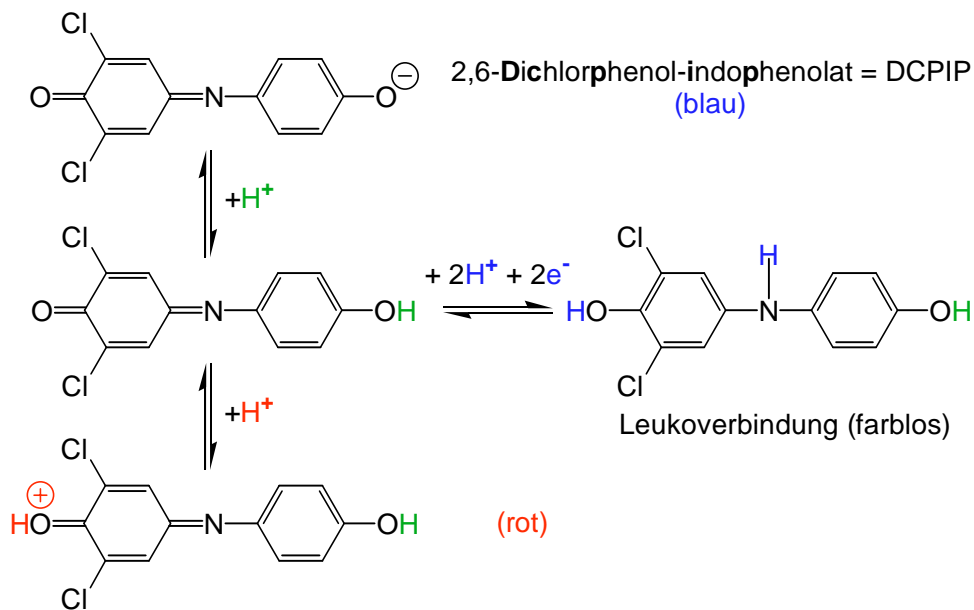
Nicotinamiddinukleotid NAD^+ :



Übergang von NAD^+ zu NADH



Farbigkeit von DCPIP unter verschiedenen Bedingungen:



Erklärung: Das DCPIP wird zunächst durch das bei der Gärung entstehende NADH+H⁺, welches als Säure wirkt, rötlich, dann reduziert es das blaue DCPIP, welches dadurch entfärbt wird. Die langsamere Entfärbung in dem anderen Reagenzglas läßt sich dadurch erklären, daß in der Hefesuspension noch andere Substanzen vorkommen, die als Reduktionsmittel dienen können.

3 Nachweismethoden von Ethanol (beim Menschen)

Für die Berechnung der Blutalkoholkonzentration gibt es eine Näherungsgleichung, die wie folgt lautet:

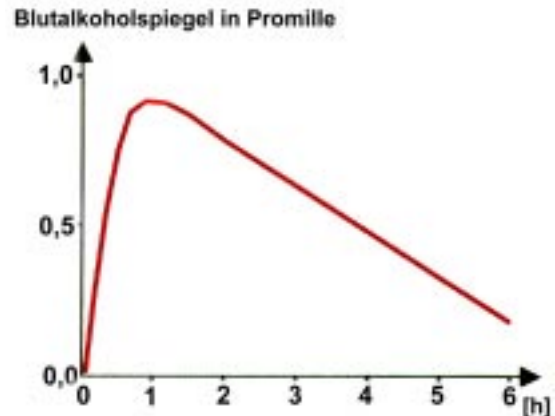
$$\text{Körpergewicht [kg]} \cdot \text{Reduktionsfaktor (0,7)} = \text{Reduktionsgewicht [kg]}$$

$$\text{Alkoholmenge [g]} / \text{Reduktionsgewicht [kg]} = \text{Blutalkoholkonz. [‰]}$$

Ethanolgehalt verschiedener Getränke:

Pils (0,5 l)	16 g
Kräftiger Wein (150 ml)	14 g
Doppelkorn (20 ml)	6 g
Melissengeist (1 Teelöffel)	2,5g

Die Resorption von Ethanol im Körper verläuft relativ schnell (1 Stunde). Der Abbau von Ethanol ist hingegen relativ langsam (1‰ pro Stunde), welches nicht konzentrationsabhängig ist.



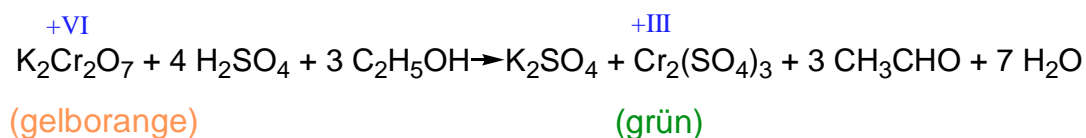
Versuch 2: Alkoteströhrchen

Chemikalien: $K_2Cr_2O_7$, konz. H_2SO_4 , Silikagel, Glaswolle

Geräte: Glasrohr

Versuchsbeschreibung: Zu 100 ml einer gesättigten Kaliumchromat-Lösung gibt man 5 ml konz. Schwefelsäure und lässt diese Mischung auf Silikagel einwirken. Dann befüllt man entsprechend zugeschnittene Glasröhrchen (ca. 15 cm) mit diesem nun orange/gelben Silikagel. Um ein Herausfallen zu verhindern stopft man von beiden Seiten etwas Glaswolle in das Rohr. Nun kann man die Verfärbung der Alkoteströhrchen zum Beispiel durch das Essen einer Weinbrandpraline demonstrieren.

Reaktionsgleichung:



Auswirkungen von Alkoholkonsum auf den menschlichen Körper:

- 0,3 Promille: erste Auswirkungen auf das ZNS (Gangstörungen)
- 0,5 Promille: angesetzte Grenze der Fahrtüchtigkeit (200 DM, 2 P in Flensburg)
- 0,8 Promille: (bis 3000 DM, 4 P in Flensburg, 2 Monate Fahrverbot)
- 1,4 Promille: kräftiger Rausch
- 4-5 Promille: führen häufig zum Tod

In der Gerichtsmedizin muß Ethanol quantitativ bestimmt werden zum Beispiel bei Alkoholsündern. Dieses wird Gaschromatographisch und nach der im Folgenden erklärten enzymatischen Methode gemacht.

Versuch 3: Quantitative Alkoholbestimmung mit Alkoholdehydrogenase

Materialien:

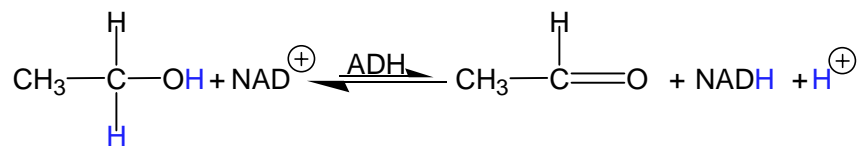
- | | | |
|------------|--------|---|
| 1. Puffer: | 3,32 g | Na ₄ P ₂ O ₇ x 10 H ₂ O, pH 9,0 |
| | 0,83 g | Semicarbazid-Hydrochlorid |
| | 0,17 g | Glycin |
| | 3,2 ml | NaOH (2mol/l) |
| | | mit a. bid. Auf 100 ml auffüllen |
| 2. | 40 mg | NAD in 1 ml a. bid. |
| 3. | 90 mg | Gluthation-SH in 1 ml a. bid |
| 4. | 5 ml | 0,1 %ige Serumalbumin-Lösung |
| 5. | 1 ml | Leber-ADH (30mg/ml, verdünnt mit 4.) |
| 6. | | Ethanolstandarts (0,5 mg/ml bis 3mg/ml) |
| 7. | | Spektralphotometer (345 nm) |
| 8. | | Küvetten |
| 9. | | Mischspatel |
| 10. | | Eppendorfpipette (10-100µl) |

Versuchsbeschreibung:

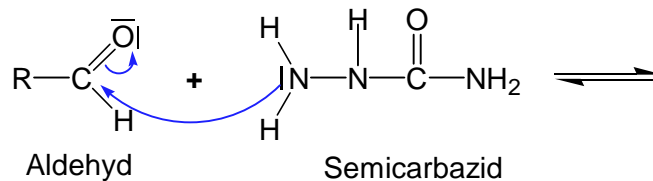
In fünf 1 cm dicke Küvetten werden pipettiert: 2,5 ml Puffer, 60 μ l NAD, 10 μ l GSH, 20 μ l Enzym. Zur Blindprobe gibt man 10 μ l Wasser, zu den anderen je 10 μ l der Ethanolstandarts bzw. der zu untersuchenden Alkoholprobe. Nach dem Umrühren wartet man ca. 30 min., bis der Ethanol quantitativ umgesetzt ist. Dann wird am Photometer die Extinktion gemessen. Mit den Ethanolstandarts lässt sich nun eine Eichgerade ermitteln anhand derer sich die Alkoholkonzentration der Probe bestimmen lässt.

Reaktionsgleichungen:

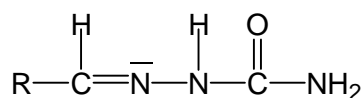
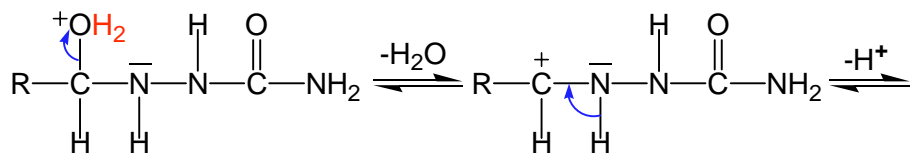
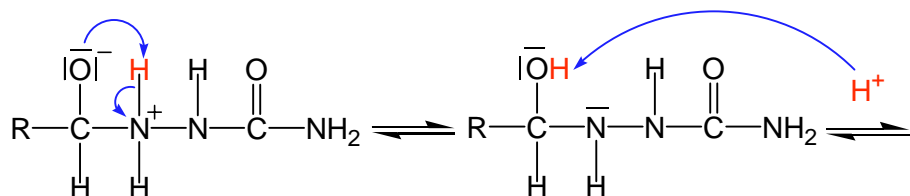
Bruttogleichung:



Abfangen des
Acetaldehyds
mittels

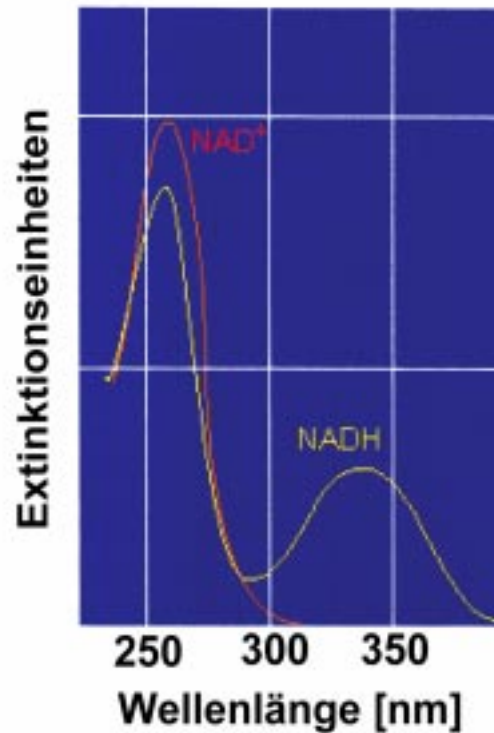


Semicarbazid:



Semicarbazon
(schwerlöslich)

Das Messen der Extinktion beruht auf dem optischen Test nach O. Warburg. Dieser beruht auf den unterschiedlichen Absorptionsmaxima von NAD^+ und NADH . Beide haben ein Absorptionsmaximum bei 255 nm. NAD^+ hat jedoch ein zusätzliches bei 345 nm. Dieses wird ausgenutzt und es lässt sich so feststellen wie viel NAD^+ bereits umgesetzt wurde und wie viel noch vorhanden ist.



4 Ethanol als Energielieferant:

Vorteile:

- Hoher Heizwert von 29,68 kJ/g
- Nachwachsender Rohstoff
- Kann in gängigen Tanks gelagert werden

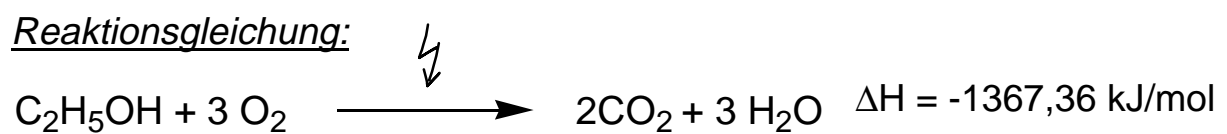
Ethanol wird als potentiell Kraftstoffadditiv („Gasohol“) diskutiert und in Ländern wie Brasilien bereits eingesetzt. Dort werden Autos teilweise bereits mit reinem Ethanol betrieben und die Ethanolproduktion wird vorwiegend für Treibstoffe verwendet.

Versuch 4: Simulation eines mit Ethanol betriebenen Verbrennungsmotors

Chemikalien: O_2 , Ethanol

Geräte: Zündkerze, PE-Flasche, Piezozünder, Verbindungskabel, Stativmaterial

Versuchsbeschreibung: Eine PE-Flasche wird mit Sauerstoff befüllt, dann werden 3-4 Tropfen Ethanol zugegeben und die mit dem Daumen verschlossene PE-Flasche wird gut geschüttelt. Die Flasche wird auf die Zündkerze gestülpt und das Gemisch mit dem Piezozünder gezündet.



Außer in einem Verbrennungsmotor läßt sich die Energie in Ethanol auch durch eine Brennstoffzelle auf elektrochemischem Wege nutzen

Versuch 5: Brennstoffzelle

Platinieren einer Graphitelektrode:

Chemikalien: 0,5 g PdCl₂, 10 ml 1 N HCl

Geräte: 250 ml Becherglas (hohe Form), Dreifuß, Bunsenbrenner, Drahtnetz, Glasstab, 10 ml Meßpipette, Pelusball, 2 Graphitelektroden, 2 Krokodilklemmen, 2 Stativklemmen, 4 Strippen, Voltmeter (3V), Gleichspannungsquelle, Reagenzglas mit Stopfen

Durchführung: In einem 250 ml Becherglas werden 0,5 g Palladiumchlorid in 200 ml dest. Wasser und 10 ml 1 N Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Die noch heiße Lösung elektrolysiert man ca. 1h bei 2,5 V mit Graphitelektroden, wobei sich die Kathode allmählich mit einer

dichten Schicht aus schwarzem Palladium überzieht. Die palladierte Elektrode wird vorsichtig mit dest. Wasser abgespült und in einem Reagenzglas mit Stopfen aufbewahrt. Die Lösung kann für mehrere Palladinierungen verwendet werden und sollte daher aufbewahrt werden.

Brennstoffzelle:

Chemikalien: Kalilauge (3-6 mol/l), Ethanol, H₂O₂

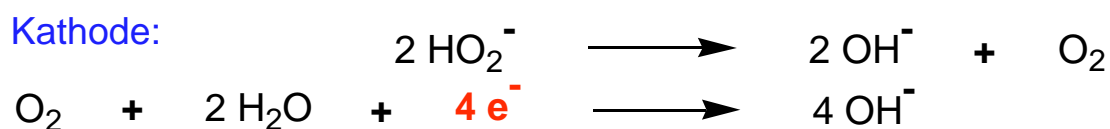
Geräte: Becherglas, Tonzelle, 2 Kohleelektroden, Kleinelektromotor, Verbindungsschnüre,

Durchführung: In ein Becherglas mit Kalilauge stellt man eine ebenfalls mit Kalilauge gefüllte Tonzelle. In die Tonzelle taucht man eine Kohleelektrode und in das Becherglas eine platinierte Kohleelektrode. Man verbindet beide Elektroden elektrisch leitend über einen kleinen Elektromotor. Nun gießt man unter Umrühren Ethanol in das Becherglas. Durch Zufügen einiger ml Wasserstoffperoxid in die Tonzelle erzeugt man dort Sauerstoff. Der Motor fängt an zu laufen.

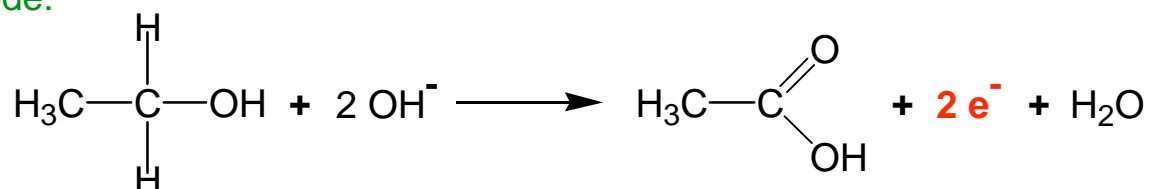
Reaktionsgleichungen:

Elektrodenvorgänge:

An den Elektroden verlaufen formal folgende Umsätze:



Anode:

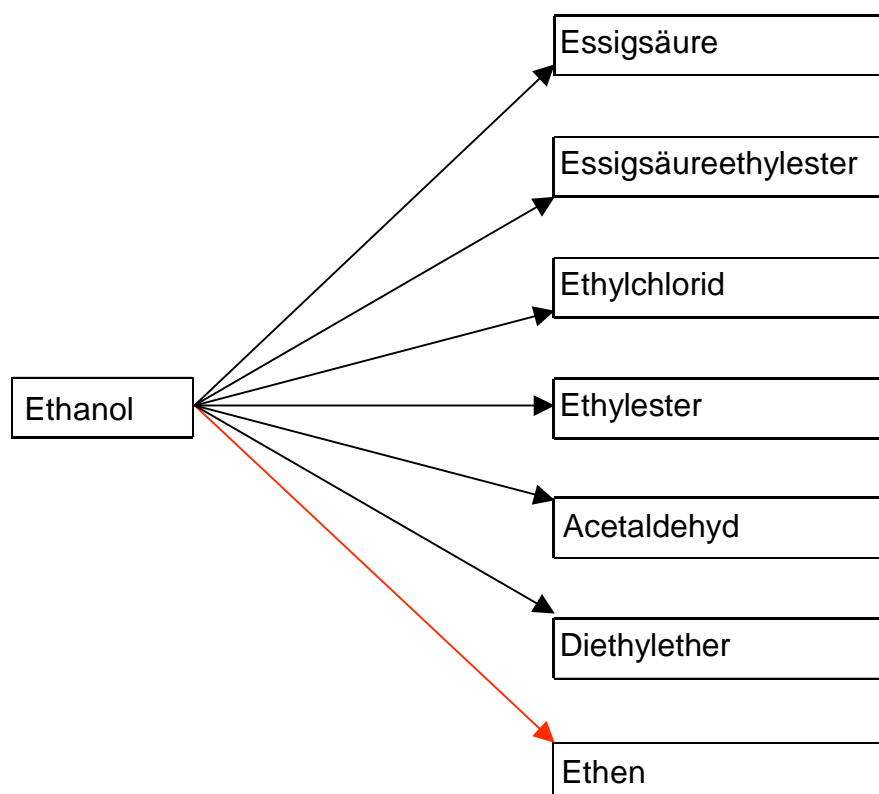


Die Vorteile einer Brennstoffzelle gegenüber einem Verbrennungsmotor liegen in der elektrochemischen Stromerzeugung dadurch wird ein hoher Wirkungsgrad erzielt. Die Elektroden wirken dabei im Gegensatz zu Akkus oder Batterien nur als Katalysatoren und werden daher nicht verändert. Charakteristisch für die Brennstoffzelle ist die kontinuierliche Zuführung des Brennstoffs und des Oxidationsmittels.

5 Ethanol als Ausgangsstoff für chemische Synthesen:

Ethanol ist ein vielseitiger Ausgangsstoff für Synthesen. Jedoch hat dieses in Ländern die sich eine Erdölchemie leisten keinerlei wirtschaftliche Bedeutung. Brasilien die sich keine Erdölchemie leisten können und reich an vergärbaren Stoffen sind stellen Ethen aus Ethanol her. Die meisten Industriestaaten hingegen stellen Ethanol zusätzlich aus Ethen her.

Verbindungen die aus Ethanol synthetisiert werden können:



Versuch 6: Darstellung von Ethen

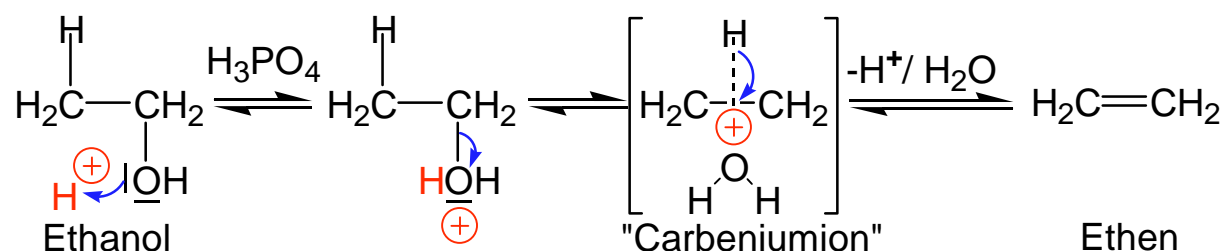
Chemikalien: Ethanol, Phosphorsäure, P_4O_{10}

Geräte: Dreihalskolben, Thermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Gasableitungsrohr, Gaswaschflasche, Ölbad, Heizplatte mit Magnetrührer

Beschreibung: Zur Herstellung einer sirupösen Phosphorsäure gibt man zu 20 ml Phosphorsäure vorsichtig, in kleinen Portionen, unter Rühren 20 g P_4O_{10} . Diese legt man in dem Dreihalskolben vor und bestückt den Kolben mit Thermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Gasableitungsrohr, das das Gas durch eine mit NaOH gefüllte Waschflasche leitet, nach der es dann aufgefangen werden kann. In den Tropftrichter füllt man eine Mischung aus 40 ml Phosphorsäure und 20 ml Ethanol. Dann wird der Kolben auf 200°C erhitzt und die Phosphorsäure/Ethanol Mischung langsam zugetropft.

Reaktionsgleichungen:

Möglicher Reaktionsweg:

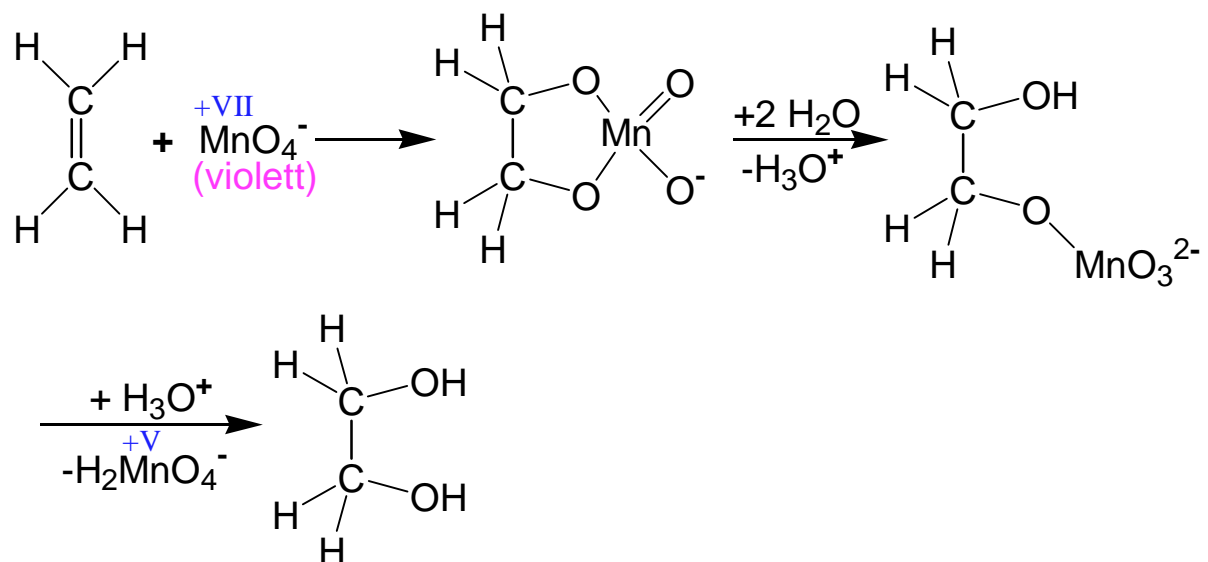


- Primäres Carbeniumion müßte durch umgebende Solvensmoleküle stabilisiert werden
- Kein Hinweis für die Bildung von Carbenium-Ionen bei der Dehydratisierung von Alkoholen

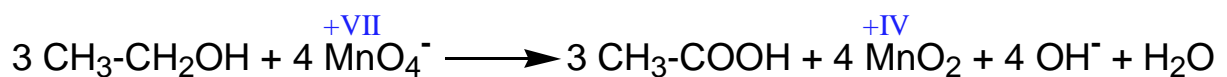
Das Reaktionsprodukt Ethen lässt sich mittels einer verdünnten Kaliumpermanganat-Lösung nachweisen. Dabei wird ausgenutzt, dass Ethen Kaliumpermanganat schneller reduziert als Ethanol. Dazu werden zwei Reagenzgläser mit KMnO_4 -Lösung vorbereitet und ein Kolbenprober mit hergestelltem Ethen befüllt. Zu dem ersten gibt man etwas Ethanol während man in das andere das Ethen mit dem Kolbenprober einbläst.

Reaktionsgleichungen:

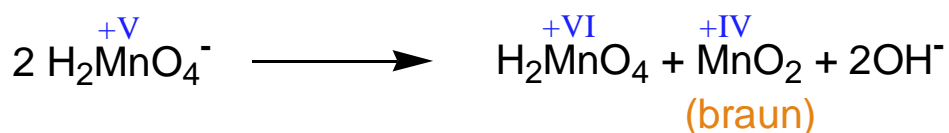
Nachweis des Reaktionsproduktes Ethen (schnell):



Das Mangan(V) disproportioniert:



Blindprobe mit Ethanol (langsam):



6 Literaturverzeichnis

- Christen, H.-R. und Vögtle, F.(1998): Grundlagen der organischen Chemie, Salle-Sauerländer, Frankfurt
- Römpp (1992): Chemielexikon, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York
- Vollhardt, P. (1995): Organische Chemie. VCH, Weinheim, New York