

Experimentalvortrag Nachwachsende Rohstoffe
Krieg um Öl oder Frieden durch die Sonne



Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie – Lehramtsausbildung

Übungen im Experimentalvortrag

Leitung: Herr Dr. Butenuth, Herr Dr. Gerstner, Herr Prof. Müller, Herr Prof. Perst
Wintersemester 2002 / 2003

Vorgelegt von Maik Schmidt

Datum: 18. Dezember 2002



Frieden durch die Sonne

Inhaltsverzeichnis

I. Allgemeine Einleitung

II. Problemsituation

- II.I. Industrielle Stoffproduktion im 21. Jahrhundert*
- II.II. Verknappung der Grundrohstoffe*
- II.III. Alternativen – Nachwachsende Rohstoffe*
- II.IV. Quellen, Vorkommen und Verwendung Nachwachsender Rohstoffe*

III. Nachwachsende Rohstoffe nach Stoffklassen

III.I. Kohlenhydrate

- III.I.I. Allgemeines*
- III.I.II. Folie aus Stärke*
- III.I.III. Folie aus Chitosan*

III.II. Fette und Öle

- III.II.I. Allgemeines*
- III.II.II. Polyester aus Sonnenblumenöl*
- III.II.III. Herstellung von Biodiesel – Rapsölmethylester (RME)*
- III.II.IV. Vergleich der Heizwerte von Diesel und RME*

III.III. Sonstige Nachwachsende Rohstoffe

- III.III.I. Allgemeines*
- III.III.II. Huminsäure als Ionenaustauscher*
- III.III.III. Tensid aus Haarprotein*

IV. Perspektive und Schlussbetrachtung

V. Bibliografie



I. Allgemeine Einleitung

Die Ausbeutung der Ressourcen auf diesem Erdball spielt in der Menschheitsgeschichte seit jeher eine mehr oder minder große Rolle. Solange die Anzahl der Menschen nicht zu groß war bzw. die technischen Möglichkeiten zu vielfältig erschienen, war das Wort „Ressourcenknappheit“ aus dem allgemeinen Sprachgebrauch verdrängt. Mit der Industriellen Revolution und der damit stetig wachsenden Menschheit, tritt das Problem der Endlichkeit der Ressourcen in den Vordergrund der Diskussion.

Aber erst in den letzten 30 Jahren des 20. Jahrhunderts werden politische Lösungen für diesen permanenten Konflikt in Betracht gezogen. Verschiedene Nationen übernehmen hierbei eine Vorreiterrolle, allen voran die Bundesrepublik Deutschland. Letztlich sind aber immer noch ökonomische Sachzwänge für eine Umsetzung möglicher Alternativen entscheidend. Entscheidungen, die gar die ultima ratio des Nationalstaates, den Krieg, ins Kalkül ziehen. Kriegerische Auseinandersetzungen um Ressourcen werden laut Experten die Kriege des 21. Jahrhunderts beherrschen. Der bevorstehende Krieg am Golf oder auch der Einsatz in Afghanistan sind aktuelle Anzeichen für derartige Konflikte.

Auseinandersetzungen, die aber nicht nötig wären, hätten die Entscheidungsträger vor Jahrzehnten, die Mutter des Lebens - die Sonne und die mit Sonnenlicht verbundenen Möglichkeiten und Chancen ernst genommen.

Dieser Vortrag soll einen kleinen Einblick in die Strategie der Sonne, dauerhaften Frieden auf der Erde zu sichern, gewähren.

II. Problemsituation

II.1. Industrielle Stoffproduktion im 21. Jahrhundert

Die weltweite Produktionsweise ist durch lineare Prozesse gekennzeichnet. Es gibt folglich einen Anfang und ein Ende. Am Anfang steht die Gewinnung eines Rohstoffes und am Ende die Entsorgung. Unterwegs zwischen Anfang und Ende



Frieden durch die Sonne

werden weitere Rohstoffe verbraucht und eine große Menge Energie verschwendet. Auch das Ende eines Produktes „verbraucht“ dabei Energie. Erst in den letzten drei Jahrzehnten haben sich in einigen Bereichen der Industrie cyclische Prozesse etabliert. Prozesse, die keinen Anfang und kein Ende kennen.

Während des letzten Jahrhunderts hat sich ein Rohstoff, eine Ressource als besonders begehrt und damit besonders gefährdet herausgestellt. Dies ist das Erdöl. Erdöl ist der Rohstoff Nummer eins. In nahezu allen industriellen Prozessen finden wir Substanzen, die eine petrostämmige Basis haben. Die Industrie hängt am Tropf des Öls. Keine Frage, dass eine derartige Abhängigkeit der Industrie nicht wünschenswert erscheint. Stattdessen die Industrie nun die Endlichkeit des Rohstoffes Erdöl zur Kenntnis nimmt und neue Prozesse etabliert, wirtschaftet sie weiter wie bisher. Recyclisierung spielt in den industriellen Stoffströmen eine bislang noch untergeordnete Rolle. Die Alternativen werden als nicht finanzierbar oder die Produkte als minderwertig bezeichnet.

II.II. Verknappung der Grundrohstoffe

Die Folgen der Ausbeutung an endlichen Rohstoffen auf der Mutter Erde sind offensichtlich: Aufgrund des Nichtvorhandenseins von cyclischen Prozessen verknappen sich die Ressourcen.

Dabei stellt sich zunächst die Frage, welche Rohstoffe weltweit in welchem Ausmaß Verwendung finden. Fossile Rohstoffe nahezu ausschließlich zu energetischen Zwecken genutzt, d. h. die Grundrohstoffe werden derart veredelt, dass sie in Kraftfahrzeugen, in Kraftwerken o. ä. eingesetzt werden können.

Lediglich knapp 4 % der Jahresproduktion von Erdöl werden in der chemischen Industrie zur Weiterverarbeitung genutzt. In diesem Vortrag werden Varianten zur Produktion von verschiedenen Produktklassen auf der Basis von Sonnenenergie vorgestellt.



Frieden durch die Sonne

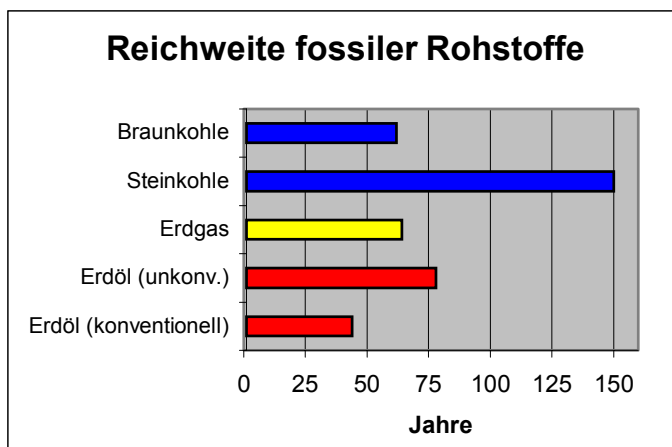


Abbildung: Reichweite fossiler Rohstoffe

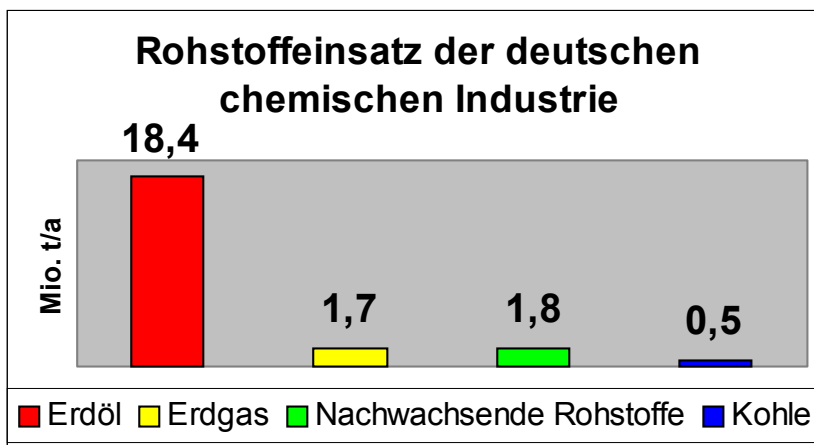


Abbildung : Rohstoffeinsatz der dt. chemischen Industrie

In der deutschen chemischen Industrie werden circa 22 Millionen Tonnen Rohstoffe pro Jahr eingesetzt. Circa 20 Millionen Tonnen oder 89 Prozent entfallen auf Erdöl und Erdgas; circa 0,5 Millionen Tonnen oder 2 Prozent auf Kohle und 1,8 Millionen Tonnen auf nachwachsende Rohstoffe; dies sind knapp 10 Prozent des gesamten Rohstoffverbrauchs.

II.III. Alternativen – Nachwachsende Rohstoffe

Eine denkbare Alternative für die chemische Industrie stellen die so genannten Nachwachsenden Rohstoffe dar.

Unter nachwachsenden Rohstoffen versteht man Pflanzen oder deren Inhaltsstoffe (u.a. Biopolymere bzw. BAW's (biologisch abbaubare Rohstoffe)), die ganz oder in Teilen als Rohstoffe für die Industrie (...) genutzt werden können.

Im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen erneuern sie sich jährlich oder in überschaubaren Zeiträumen. Grundprodukte aus nachwachsenden Rohstoffen, die



Frieden durch die Sonne

in der chemischen Industrie eingesetzt werden, sind Öle und Fette, Stärke, Cellulose und Zucker.

In der heutigen Gesellschaft sind Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen weitgehend unbekannt. Es spielen Produkte eine große Rolle, die möglichst toll aussehen und demnach äußerst kompliziert herzustellen sind. Allen voran werden hier die verschiedensten Kunststoffe genannt. Und diese sind – so der Volksmund – doch bestimmt auf unglaublich komplizierte Art und Weise synthetisch herzustellen.

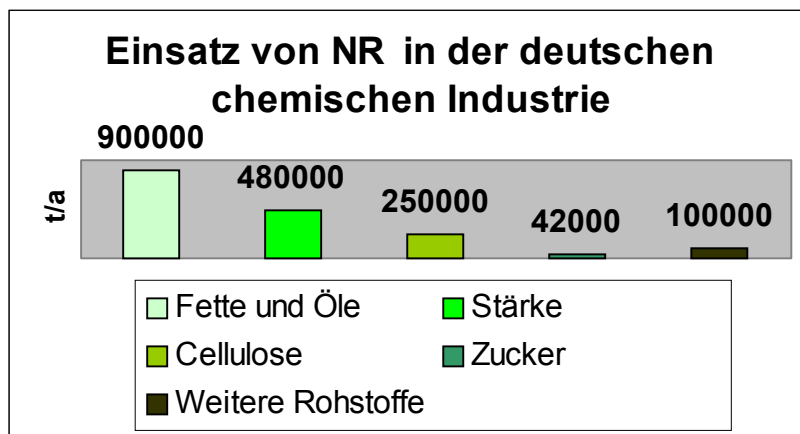


Abbildung: Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen in der dt. chemischen Industrie

II.IV. Quellen, Vorkommen und Verwendung nachwachsender Rohstoffe

Die nachfolgende Tabelle gibt einen groben Überblick bezüglich der Quellen und der Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen.

Rohstoff	Herkunft	Chemische Produkte	Verwendung
Pflanzenöle Pflanzenfette	Ölfrüchte Sonnenblumenkerne etc.	Fettsäuren Glycerin Fettsäureester Fettsäureamide	Tenside Weichmacher Kosmetika Kunststoffe Kraftstoffe
tierische Fette	Schlachtabfälle Tierkörperverwertung	wie Pflanzenöle	wie Pflanzenöle
Cellulose	Holz Faserpflanzen	Celluloseester Regeneratcellulose	Verpackungsfolie Kunstfasern Lackrohstoffe
spezielle Polysaccharide	Pflanzensamen Insektenpanzer	Ester und andere Derivate	Fällungsmittel Flockungsmittel Folien



Frieden durch die Sonne

Huminsäure	Humus Torf Kohle	Huminsäuren	Ionenaustauscher Fällungsmittel
Pflanzenharze ätherische Öle	Holz Zitrusfrüchte	Terpene und Derivate	Lösemittel Riechstoffe Aromastoffe

An Ölen und Fetten werden in der Bundesrepublik jährlich fast 900 000 Tonnen verbraucht. Der überwiegende Teil wird importiert, Rapsöl und Sonnenblumen spielen als heimische Rohstoffe eine Rolle. Haupteinsatzgebiete sind Tenside und Weichspüler. Darüber hinaus sind sie Ausgangsstoffe für Schmieröle, Weichmacher für Kunststoffe, Textil-, Papier- und Lederhilfsmittel. Leinöl oder Sojaöl kommen bei der Herstellung von Lacken und Farben vor.

Der Stärkeverbrauch der chemischen Industrie beträgt etwa 465 000 Tonnen im Jahr. Der Einsatz erfolgt überwiegend im Klebstoffsektor, für Hilfsmittel zur Papierherstellung und Packmaterialien sowie für Polyurethan-Kunststoffe und biotechnologische Prozesse.

Etwa 250 000 Tonnen Cellulose liefern Fasern für die Textilindustrie und Filtermaterialien; Cellulose ist auch Grundstoff für die chemische Industrie und die Chemiefaserindustrie.

Der Verbrauch an Zucker als industrieller Rohstoff beträgt in Deutschland nur etwa 32 000 Tonnen pro Jahr. Zucker findet Verwendung für biotechnologische Prozesse und als Baustein für Vitamine und Polyurethan-Kunststoffe.

Circa 100 000 Tonnen weitere Produkte auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie Proteine (Kleber, Folien), Steroide, Kolophonium und Pflanzeninhaltsstoffe werden zu Spezialprodukten und Pharmazeutika verarbeitet.

Diese Einsatzgebiete für nachwachsende Rohstoffe sind historisch gewachsen. Für eine größere Verwendung in der chemischen Industrie und damit eine Verschiebung oder Ergänzung der Rohstoffbasis, müssen überzeugende wirtschaftliche Gründe vorliegen.



Frieden durch die Sonne

III. Nachwachsende Rohstoffe nach Stoffklassen

III.I. Kohlenhydrate

III.I.I. Allgemeines

Kohlenhydrate sind wichtige Naturstoffe, die praktisch nur von pflanzlichen Organismen synthetisiert werden. Heute ist die Bezeichnung Kohlenhydrate ein Sammelbegriff für die verschiedenen Zuckerarten oder solche Verbindungen, die sich von Zuckern ableiten. Kohlenhydrate werden deshalb auch Saccharide (lat. saccharum = Zucker) genannt. In der systematischen Namensgebung erhalten diese Substanzen die Endung -ose, wie z.B. Glucose für Traubenzucker und Fructose für Fruchtzucker.

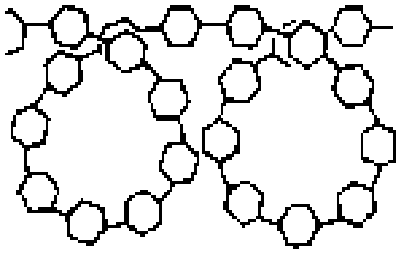
Der Name Kohlenhydrate ist historisch bedingt. Als man im vorigen Jahrhundert begann, diese organischen Verbindungen zu analysieren, fand man heraus, dass diese Substanzen fast ausnahmslos aus Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bestehen, wobei Wasserstoff und Sauerstoff praktisch im Zahlenverhältnis 2:1, genauso wie im Wasser, auftreten. Als allgemeine Formel für Kohlenhydrate wurde $C_n(H_2O)_m$ gefunden. Man vermutete daher, dass es sich hier um Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasser handelt (Hydrate des Kohlenstoffs = Kohlenhydrate). Heute weiß man, dass diese Stoffe keineswegs Wassermoleküle enthalten. Der Name wurde dennoch beibehalten.

III.I.II. Folie aus Stärke

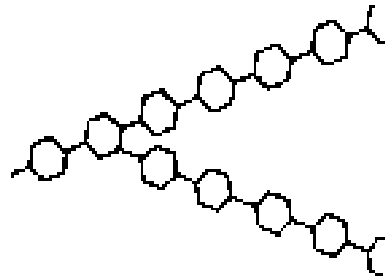
Stärke ist ein Polysaccharid, gehört somit zu den Kohlenhydraten und ist in der Natur als Reserve- bzw. Speicherstoff weit verbreitet." "Sie besteht aus Glucoseeinheiten und kommt in zwei Formen vor: der *Amylose* und dem *Amylopektin*, in denen die Glucoseeinheiten 1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind. Das Amylopektinmolekül verzweigt sich, im Gegensatz zur Amylose, etwa alle 30 Glucoseeinheiten weiter über eine 1,6-glycosidische Bindung." "Wobei die Amylose (Helixstruktur) die filmbildenden Eigenschaften aufgrund ihrer unverzweigten Struktur besitzt und somit zur Folienherstellung geeignet ist.



Frieden durch die Sonne



Amylose
 α -1,4 glycosidisch verknüpft



Amylopektin
zusätzlich α -1,6 glycosidisch verknüpft

Die Zusammensetzung der Stärke aus diesen Disaccharideinheiten ist von der betrachteten Kulturpflanze abhängig, die wiederum das physikalische und chemische Verhalten der Stärke beeinflusst. Davon abgesehen ist Stärke ein wichtiger Rohstoff in den unterschiedlichsten Industriezweigen. Obwohl der Polymerisationsgrad der Kartoffelstärke größer ist als z.B. bei der Maisstärke, wird jedoch für die Folienherstellung letztere verwendet, da erstens der Stärkegehalt im Mais im Vergleich der heimischen Kulturpflanzen am höchsten ist, und zweitens beinhaltet die Maisstärke weniger Phosphatderivate mit hoher hygroskopischer Wirkung als die Kartoffelstärke, was zu einer besseren Polykondensation der Glucoseeinheiten bzw. zu einer verlangsamten Zersetzung der Stärkefolie führen kann. Dies sind die Hauptgründe für die Wahl der Maisstärke als native Stärke für die Folienherstellung in den durchzuführenden Versuchen.

Verwendete Geräte

Becherglas mit Abdeckung (Uhrglas)

Wasserbad

Brenner und Dreifuß

Glasstab

Verwendete Chemikalien

Maisstärke

Glycerinlösung (w = 50 %)

Lebensmittelfarbstoffe



Versuchsdurchführung

Etwa 4 g feuchte (oder 2,5 g trockene) Stärke werden in einem Becherglas in einer Mischung aus 20 ml Wasser und 2 ml Glycerinlösung (w = 50 %) suspendiert. Zur Färbung der Folie kann man auch noch 1-2 ml Lebensmittelfarbstofflösung zugeben. Die mit einem Uhrglas abgedeckte Mischung wird in einem Wasserbad mindestens 15 min lang gekocht und dabei ab und zu gerührt. Danach sollte das heiße Gel noch so flüssig sein, dass es aus dem Becherglas fließt.

Anschließend wird das heiße Gel auf dem Boden einer umgedrehten PE-Schüssel verteilt. Zum Trocknen wird die Schüssel etwa zwei Stunden bei 100 - 105 °C im Trockenschrank oder über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Die Folie kann dann von der Platte abgezogen werden.

Der Rand der abgezogenen Folie sollte mit einer Schere beschnitten werden, um zu dünne oder eingerissene Stellen zu entfernen und um dadurch weiteres Einreißen zu vermeiden.

Deutung

Das Grundprinzip der Folienherstellung aus nativer Stärke besteht in der Partialhydrolyse, also dem Abbau des verzweigten Amylopektins zu Glucoseeinheiten, um die störenden Verzweigungen zu beseitigen und somit die spätere Filmbildung zu erhöhen. Die Filmbildung entsteht durch die Ausbildung von intermolekularen Bindungen, den Wasserstoffbrückenbindungen, zwischen den Hydroxylgruppen.

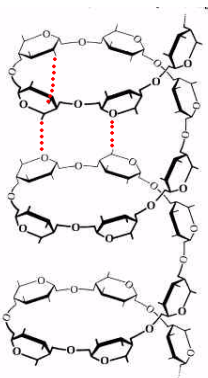


Abbildung: Amylose-Helix mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen



Frieden durch die Sonne

Jedoch entstehen bei der Filmbildung kristalline Strukturen, die sich durch schlechtes Reißverhalten auf die Folie auswirken. Um nun dies zu unterbinden, werden sog. Weichmacher, wie z.B. Propantriol, hinzugegeben, wodurch sich diese kristalline Strukturen etwas lockern, aufgrund der hygroskopischen Wirkung des Weichmachers und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Weichmacher- und Stärkemoleküle.

Stärke besitzt ein großes Anwendungspotenzial. Dabei nutzt man die vielfältigen Eigenschaften der Stärke, wie z. B.:

- natürliche polymere Struktur
- Variabilität der strukturbildenden Komponenten
- Quellbarkeit
- Gelbildung
- Filmbildung
- geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit
- geringe Entflammbarkeit
- biologische Abbaubarkeit

Folgende Tabelle soll einen Überblick bezüglich der industriellen Einsatzmöglichkeiten von Stärke geben.



Frieden durch die Sonne

Tabelle: Wichtige industrielle Einsatzmöglichkeiten von Stärke

Industriezweig	Produkte	Bemerkung
Papier und Pappe	Pack-Papiere Zeitungspapiere Graphische Papiere Wellpappen laminierte Papiere	60 % der tech. Stärkeverwendung; Verbesserung der Papierstabilität
Baustoffe	Gips-Karton-Platten Mineralfaser-Platten	
Textilherstellung	Schlichtemittel Appreturmittel Wäschesteife (stärken)	Abriebschutz und Glätte Griffigkeit Dextrin-Überzug
Klebstoffe	Tapetenkleister Leime für Holzplatten	Quellstärke, Dextrin, Stärkeether
Biotechnologie	Stärke als Nahrungsquelle (Kohlenstoff) für Mikroorganismen zur Fermentation von z.B. Aminosäuren, Antibiotika, organischen Säuren oder Biopolymere	
Kunststoffe	Verpackungen und Folie Formteile	
Reinigungsmittel	Wäsche-Seifen Wasch-Pulver Wasch-Rohstoffe	
Kosmetik und Pharmazie	Zahn-Pasten Creme Gesichtspuder Trockenshampoo Tabletten Antibiotika Vitamin C	Sorbit als Feuchthaltemittel gute Adsorbionseigenschaften

III.I.III. Folie aus Chitosan

Das Chitin, aus dem das Chitosan gewonnen wird, besteht aus dem N-Acetylglucosamin als Grundbaustein (Monomer), wobei die Monomere 1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind. Das Monomer ähnelt in seinem Aufbau einem Glucosemolekül. Chitin bildet das Exoskelett u.a. von Krebstieren, Pilzen und Insekten, wobei hauptsächlich die Chitinpanzer der Krebstiere zur Chitingewinnung verwendet werden, da sie in großer Menge als Nebenprodukt der Lebensmittelerzeugung anfallen. In Neuseeland fallen große Mengen an Tintenfischen an, die als Abfall angesehen werden und ebenfalls Chitin als Stützmaterial beinhalten. Das daraus gewonnene und zu Folien verarbeitete Chitosan ist elastischer als das Chitosan, das aus den Chitinpanzern von Krebstieren gewonnen wird.

Der Werkstoff Chitosan wird aus dem stickstoffhaltigen Kohlenhydrat Chitin durch Verseifung hergestellt.



Frieden durch die Sonne

Um nun eine Folie aus Chitosan herzustellen, wird Chitosan bevorzugt zuerst in verdünnter Essigsäure gelöst, v.a. wegen seinen zahlreichen Aminogruppen. Eine Massenkonzentration der Essigsäure von 2-3% reicht bereits aus, um eine viskose Lösung zu erhalten.

Verwendete Geräte

Becherglas (250 ml)
Magnetrührer mit Heizplatte
Acrylglasplatte
Messpipette (50 ml)
Spatel
Sieb

Verwendete Chemikalien

Chitosan
Essigsäure (c=2 mol/l)

Versuchsdurchführung

50 ml Essigsäure werden im Abzug in das Becherglas (250 ml) gegeben. 1 g Chitosan wird nun langsam zur Essigsäure hinzugegeben, während die Temperatur der Heizplatte ca. 500 °C beträgt und der Magnetrührer auf ca. 500 U/min eingestellt ist, damit sich die Chitosanschuppen einigermaßen gut in der Lösung verteilen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Magnetrührers wird dann anschließend immer weiter gesenkt, bis sie bei ca. 100 U/min angelangt ist, weil die Viskosität bereits nach 3 Minuten ansteigt und somit das Rühren erschwert. Der Versuchsansatz kann nach vollständigem Lösen der Chitosanschuppen durch das Sieb auf die Acrylglasplatte gegossen werden. Auf das Verstreichen mit dem Spatel sollte erst einmal verzichtet werden, weil durch die beträchtliche Menge an Essigsäure der Versuchsansatz trügerisch voluminös aussieht. Nach einer Trocknungszeit von mindestens 3 Tagen ist die Essigsäure verdunstet und eine dünne Chitosanfolie bleibt zurück.



Deutung

Durch das Verdunsten des Lösungsmittels können nun Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amino- und Hydroxylgruppen ausgebildet werden, die für die Filmbildung verantwortlich sind.

Daneben wird die Ausbildung eines Polykations als filmbildend angesehen.

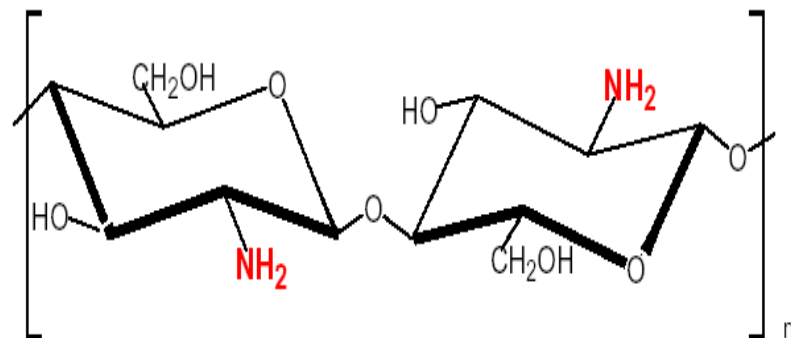


Abbildung : Chitosan

Chitosan findet eine breite Anwendung in der Industrie. Seine filmbildenden Eigenschaften werden in der Produktion von Kunststoffen und Folien verwendet. Daneben wird es in der Abwasserbehandlung als Komplexbildner eingesetzt. In der letzten Vergangenheit ist die Verwendung von Chitosan als Schlankheitsmittel aufgekommen.

In den USA wird Chitosan darüber hinaus in der Kontaktlinsenherstellung verwendet.

III.II. Fette und Öle

III.II.I. Allgemeines

Fette ist eine Sammelbezeichnung für viskose Tri-Glycerinester höherer Fettsäuren. Fette auf pflanzlicher Basis bestehen nahezu ausschließlich aus geradkettigen und ungesättigten Fettsäuren. Wohingegen Fette auf „tierischer“ Basis verzweigt und oft gesättigt sind.



Frieden durch die Sonne

Allen gemein ist die Tatsache, dass sie wasserunlöslich, geruchlos und geschmacksneutral sind. Im Folgenden werden Fette und Öle auf pflanzlicher Basis behandelt.

III.II.II. Polyester aus Sonnenblumenöl

Eine Ölpflanze, die in Mitteleuropa kultiviert werden kann, ist die Sonnenblume. Mit ihrem hohen Anteil an einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren ist sie nicht nur für die menschliche Ernährung wichtig, sondern auch für die organische Synthese ein „wichtiger“ Grundstoff.

Unter anderem kann auf Basis von Sonnenblumenöl ein Kunststoff, ein Polyester hergestellt werden. Zunächst ist es notwendig, ein Epoxid aus dem Sonnenblumenöl herzustellen:

Verwendete Geräte

Rundkolben
Tropftrichter
Messpipetten
Messzylinder
Scheidetrichter
Bechergläser
Wasserbad
Magnetrührer
Rückflusskühler

Verwendete Chemikalien

Sonnenblumenöl
Ameisensäure (w=0,99)
 H_2O_2 (w=0,3)
 H_3PO_4 (w=0,85)
NaOH (w=0,3)
Diethylether
Natriumsulfat (wasserfrei)
 H_2O

Versuchsdurchführung

In einem Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 35 g Sonnenblumenöl und 7,5 ml Ameisensäure vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird in ein auf 70° C temperiertes Wasserbad getaucht. Unter kräftigem Rühren wird eine Mischung aus einem Tropfen ortho-Phosphorsäure in 35 ml H_2O_2 -Lösung mit einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen / Sekunde hinzugegossen. Zur Vervollständigung

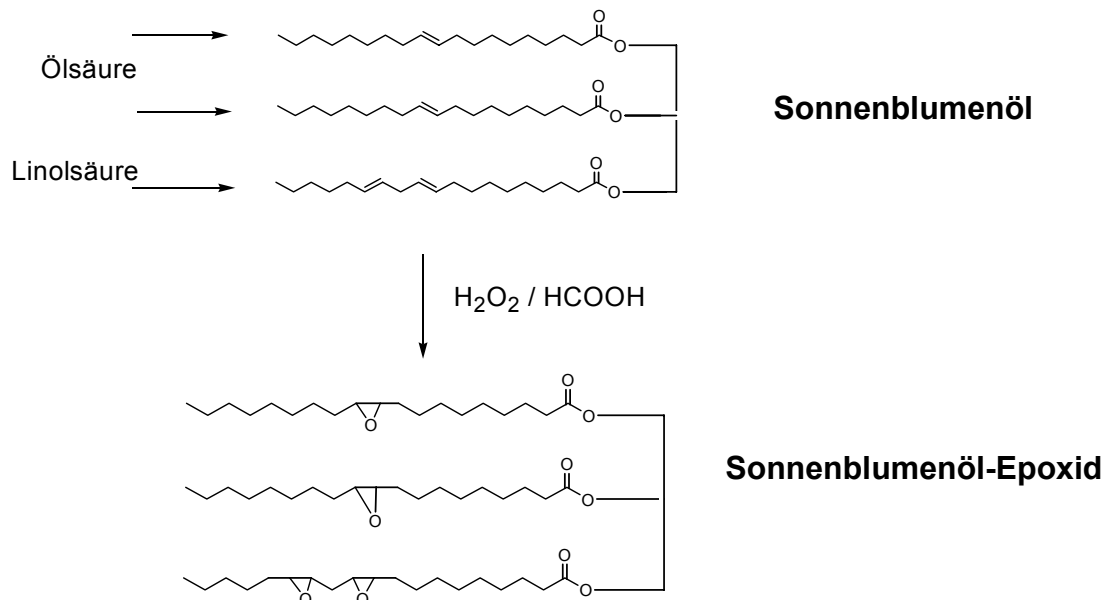


Frieden durch die Sonne

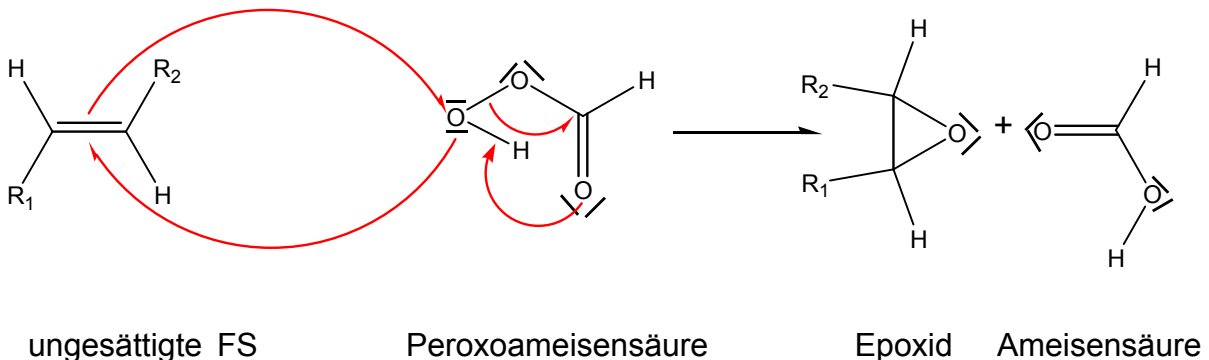
der Reaktion wird der Ansatz noch 30 min. bei 70° C weitergerührt. Die Gesamtreaktion beträgt ca. 60 min.

Nachdem der Reaktionsansatz auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, werden unter Rühren 20 ml Wasser hinzugegeben. Dann neutralisiert man die enthaltene Säure unter Rühren und unter Kühlung mit einem Wasserbad vorsichtig mit etwa 20 ml NaOH. Nach Zugabe der Lauge soll etwa ein pH 5 – 7 eingestellt sein. Die Mischung wird mit 50 ml Diethylether ausgeschüttelt und die organische Phase im Scheidetrichter getrennt. Man trocknet über Natriumsulfat. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Es bleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das im Kühlschrank erstarrt.

Reaktion – 1. Teil: Bildung eines Pflanzenölepoxids



Mechanismus der Epoxidierung:



Frieden durch die Sonne

Das gebildete Epoxid eignet sich z. B. als Komponente zur Synthese eines Polyesters.

Verwendete Geräte

Reagenzglas, schwerschmelzbar
Brenner
Glasstab

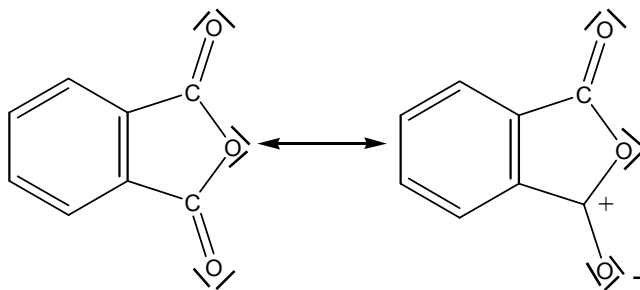
Verwendete Chemikalien

Pflanzenölepoxid
Phtalsäueanhydrid

Versuchsdurchführung

In einem Reganzglas werden 3,5 g Phtalsäureanhydrid und 5 g Pflanzenölepoxid miteinander vermengt. Unter gelegentlichem Rührem mit einem Glasstab wird der Ansatz mit dem Brenner vorsichtig erhitzt. Das Fortschreiten der Reaktion ist an der Viskositätszunahme und anschließender Aushärtung zu erkennen.

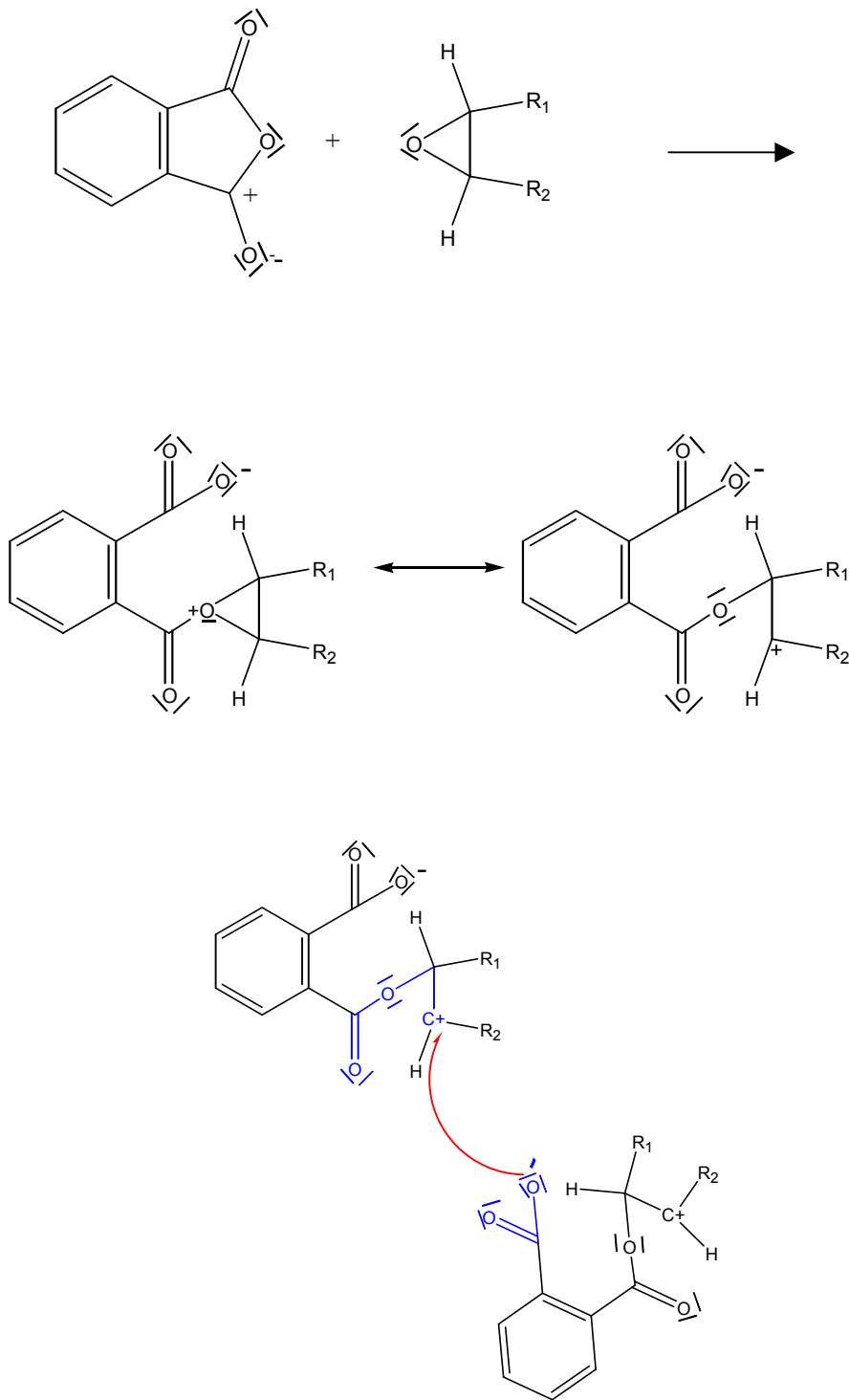
Reaktion – 2. Teil: Bildung eins Polyesters



Mesomere Grenzstruktur des Phthalsäureanhydrids



Frieden durch die Sonne



Anschließend erfolgt eine Polykondensation zum Polyester.

Polyester finden eine breite Verwendung in der Kunststoffindustrie und in der Bekleidungsindustrie.



Frieden durch die Sonne

III.II.III. Herstellung von Biodiesel – Rapsölmethylester (RME)

Ein nachwachsender Rohstoff mit zunehmender Bedeutung ist das Rapsöl. Um das Rapsöl technisch zu verwenden, wird es chemisch verändert. Als Rapsölmethylester findet es schließlich als Dieselsubstitut eine Anwendung:

Verwendete Geräte

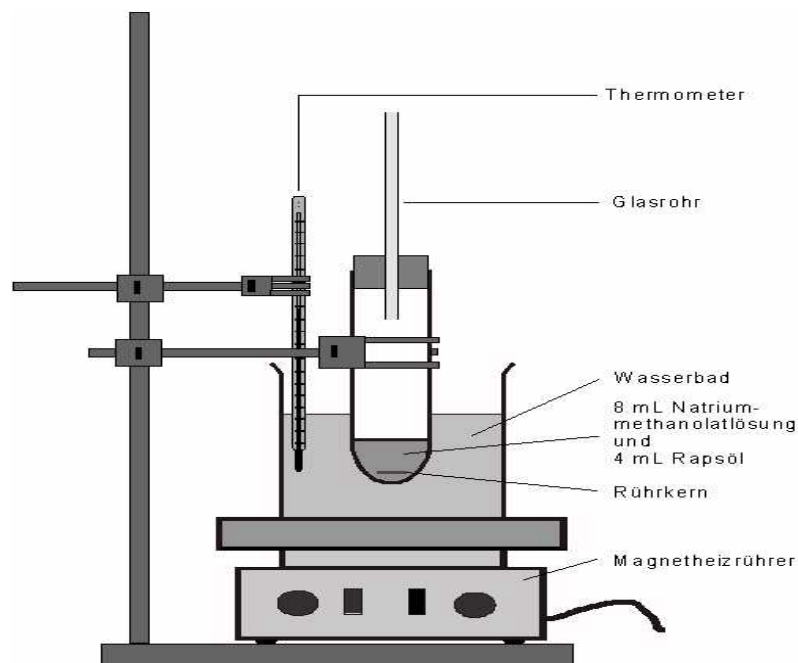
Becherglas
Stativmaterial
Pipette
3 große Reagenzgläser
heizbarer Magnetrührer
kleiner Rührkern
digitales Temperaturmessgerät
Rückflusskühler für Reagenzglas:

Verwendete Chemikalien

Natriummethanolat-Lösung
Rapsöl

durchbohrter Stopfen mit etwa 40 cm langem Glasrohr

Aufbau



Frieden durch die Sonne

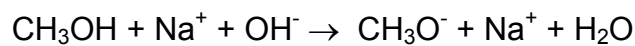
Durchführung

Das Becherglas wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und auf 75 °C erhitzt. 8 mL der Methanolat-Lösung und 4 mL Rapsöl werden in ein trockenes Reagenzglas gegeben und der Rührkern hinzugefügt. Nachdem das Glasrohr als Kühler aufgesetzt wurde, wird unter intensivem Rühren im Wasserbad erwärmt.

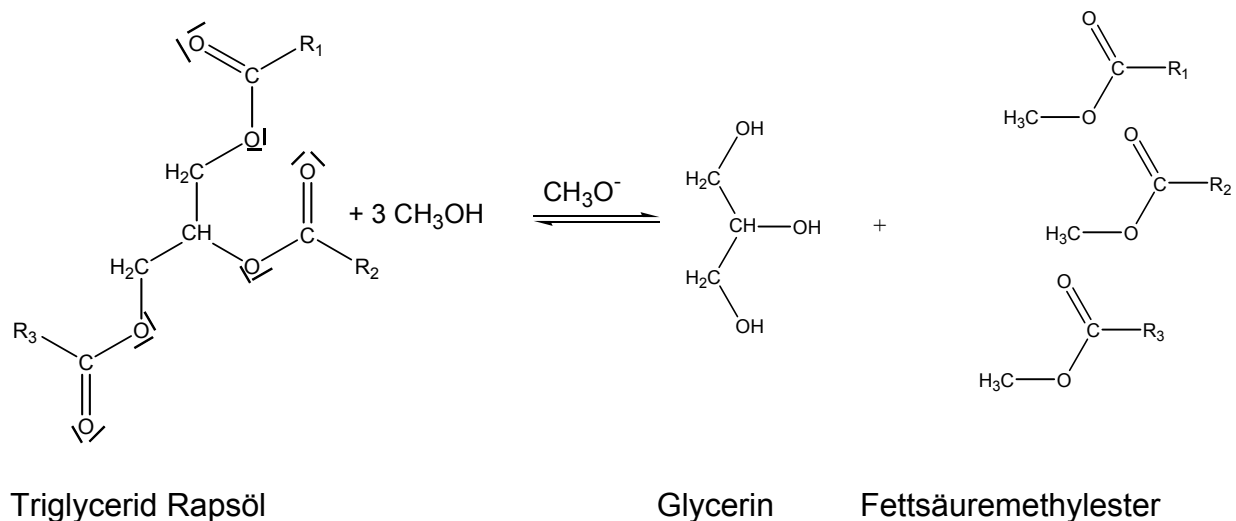
Es bildet sich beim Rühren zunächst eine milchige Emulsion, nach etwa fünf Minuten Reaktionszeit eine klare Lösung. Der Rührer wird ausgeschaltet und der Reagenzglasinhalt in ein zweites Reagenzglas gegeben, das zu etwa 3/4 mit Wasser gefüllt ist. Es bilden sich zwei Phasen. Nach kurzem Umschütteln wartet man erneut die Phasentrennung ab und pipettiert die obere Phase in das dritte Reagenzglas.

Reaktion

Die Natriummethanolat-Lösung sollte bereits vor dem Unterricht hergestellt werden. Das sich bei der Reaktion von Methanol mit Natriumhydroxid einstellende Gleichgewicht

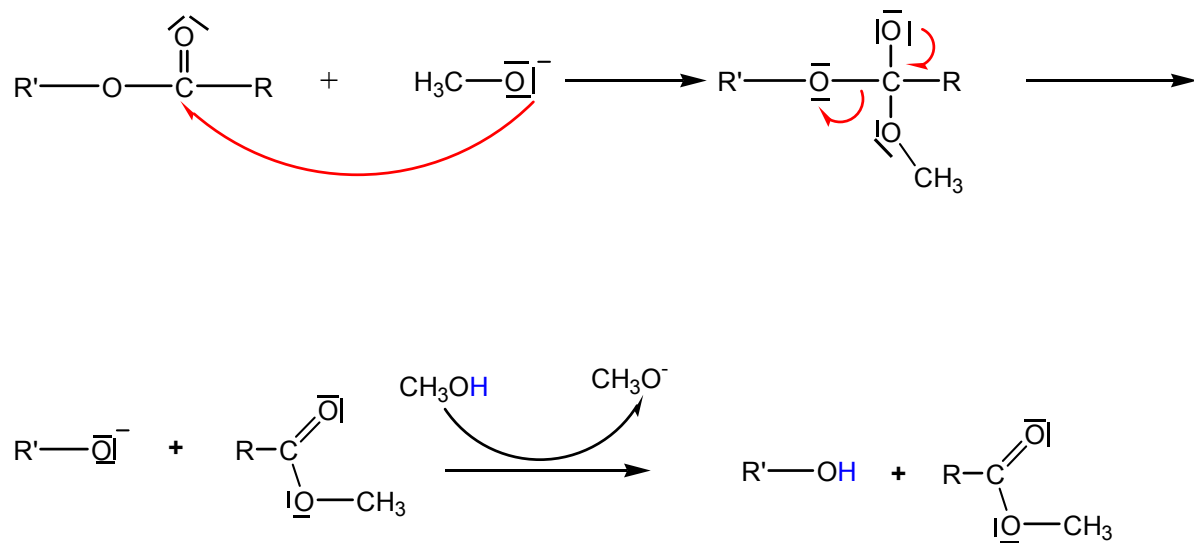


liegt auf der rechten Seite.



Frieden durch die Sonne

Die **Umesterung** läuft über folgenden Mechanismus:



Die Edukte Rapsöl und Methanolat-Lösung sind sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 75 °C nicht miteinander mischbar. Durch Methanolat-Ionen katalysiert findet eine Umesterung des Rapsöls statt. Dabei bildet sich ein Gemisch aus Fettsäuremethylester (hauptsächlich Ölsäure-, Linolsäure- und Linolensäuremethylester) und Glycerin. Diese Stoffe sind in der Hitze in Methanol löslich.

Mischt man die Reaktionslösung mit Wasser, reagiert das Natriummethanolat teilweise zu Natronlauge und Methanol. Sowohl das Methanol als auch das Glycerin, die Natronlauge und das Natriummethanolat lösen sich im Wasser. Die Methylester der Fettsäuren – der Biodiesel - bilden die obere (nicht-wässrige) Phase.

Der Rapsölmethylester (RME) kann nun in Dieselfahrzeugen als Kraftstoff verwendet werden.

Der Markt der Biokraftstoffe befindet sich in einem dynamischen Aufschwung. Mit der Maßgabe der EU-Biokraftstoffrichtlinie, den Anteil biogener Kraftstoffe im Verkehrssektor ab 2005 sukzessive von 2 % auf 5,75 % bis zum Jahr 2010 zu erhöhen, erfährt die Biokraftstoffproduktion eine außerordentliche Unterstützung von der EU-Kommission.



Frieden durch die Sonne

Auf nationaler Ebene wurde die Befreiung aller Biokraftstoffe von der Mineralölsteuer beschlossen, wodurch sich ihre Wirtschaftlichkeit erheblich verbessert. So konnte durch vergleichbare Preisvorteile in den vergangenen Jahren bereits Biodiesel erfolgreich am Markt etabliert werden. Der relative Preisvorteil zum sich stetig verteuernenden, fossilen Dieselkraftstoff führte zu einer Verzehnfachung der Biodiesel-Produktionskapazitäten, von 100.000 t im Jahr 1997 auf ca. 1 Mio. t 2003.

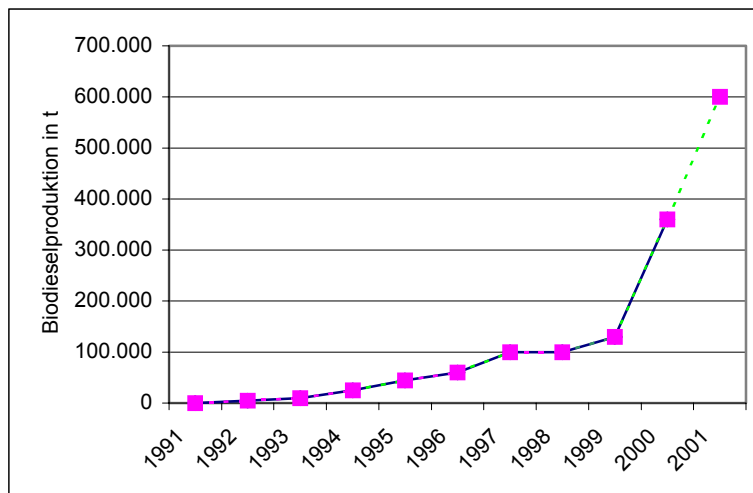


Abbildung : Entwicklung der Biodieselproduktion in der BRD

Mit der Mineralölsteuerbefreiung sämtlicher Biokraftstoffe und den EU Mengenvorgaben wird nun ein ähnlicher Boom bei sämtlichen Biokraftstoffen erwartet. In Verbindung mit den Erhöhungen der Mineralölsteuern und der Entwicklung des Rohölpreises kann Biodiesel zu wettbewerbsfähigen Preisen angeboten werden. Im Jahr 2000 lag der Preis von Biodiesel im Mittel um 11 Pf je Liter unter dem Preis von fossilem Dieselkraftstoff.

Mittlerweile ist in der Bundesrepublik auch ein flächendeckendes Netz von Biodieseltankstellen errichtet worden, das knapp 1500 Tankstellen umfasst.

Dennoch liegt der Anteil von Biodiesel am gesamten Dieserverbrauch in der BRD bei nur 1,1 %. Der Anteil am Gesamtkraftstoffmarkt beträgt lediglich 0,55 %.

Die Perspektiven für ein weiteres Wachstum des Marktes für RME sind unter den gegebenen Voraussetzungen außerordentlich gut.

Einerseits die kontinuierlich steigenden Rohölpreise sowie die Steuerbefreiung des RME, andererseits auch die geringere Belastung der Umwelt durch Emissionen lassen steigende Absatzzahlen vermuten.



Frieden durch die Sonne

III.II.IV. Vergleich der Heizwerte von Diesel und RME

Die Heizwerte der in Kraftfahrzeugen verwendeten Brennstoffe stehen in direktem Zusammenhang mit dem Kraftstoffverbrauch; dabei führen geringere Heizwerte zu einem höheren Kraftstoffverbrauch. Im Folgenden geht es darum, die Heizwerte von Biodiesel und Diesel zu vergleichen.

Heizwerte können exakt bestimmt werden, indem beispielsweise die bei der Verbrennung von 1 kg Brennstoff freigesetzte Energiemenge bestimmt wird. Für einen Vergleich auf qualitativer Ebene kann der Versuch deutlich vereinfacht werden, indem die Massen an Biodiesel und Diesel verglichen werden, die erforderlich sind, um eine bestimmte Masse Wasser um einen bestimmten Temperaturbetrag zu erhöhen.

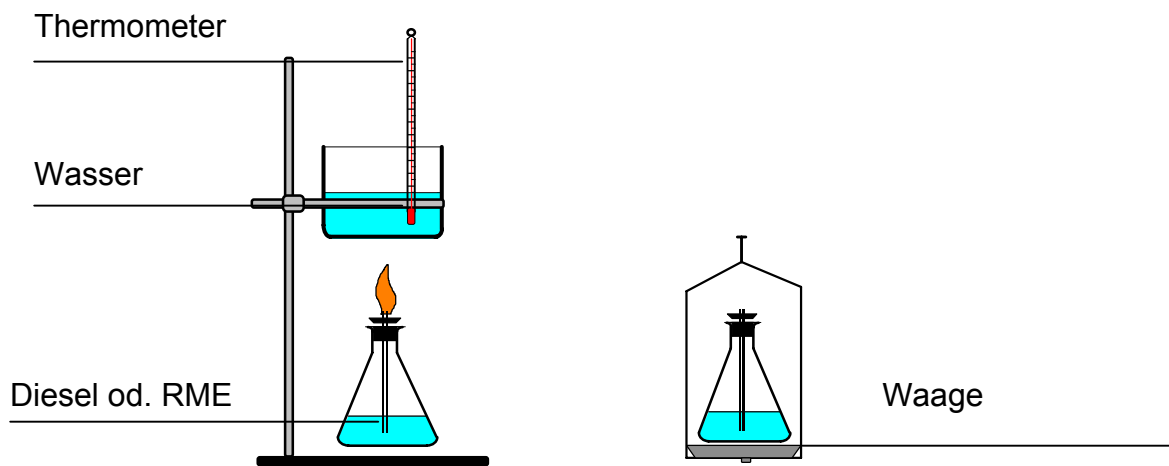
Verwendete Geräte

Stativmaterial
2 Kristallisierschalen
digitale Thermometer
2 Erlenmeyerkolben
Kerzendocht
Feuerzeug
2 Digitale Waagen

Verwendete Chemikalien

Rapsölmethylester
Diesel
Wasser

schematischer Versuchsaufbau



Versuchsdurchführung

Nach obiger Darstellung werden zwei identische Versuchsanordnungen gewählt, damit ein direkter Vergleich der beiden Systeme möglich ist. In die Kristallisierschalen wird die gleiche Menge Wasser gefüllt und der gleiche Abstand zu den darunter befindlichen Waagen eingestellt. Die digitalen Temperaturfühler werden mit dem identischen Abstand zum Boden der Kristallisierschalen angebracht. In die Erlenmeyerkolben wird zum einen der Dieseldieselkraftstoff, zum anderen der Rapsölmethylester eingefüllt und die Kerzendochte mit gleicher Länge in die Kolben eingebracht. Die jeweilige Einwage wird schriftlich festgehalten. Nun entzündet man nahezu gleichzeitig die beiden „Öllämpchen“ und misst die Temperatur des darüber befindlichen Wassers.

Nach einer Temperaturzunahme von $\Delta 10 \text{ K}$, wird die jeweilige Auswage notiert und der Quotient gebildet. Dieser ist der relative Heizwert von Diesel zu RME.

Auswertung

Nach anfänglichen Schwierigkeiten konnten folgende Werte gemessen werden:

Substanz	Einwage	Auswage	Verbrauch
Diesel	604 g	311 g	293 g
RME	622 g	300 g	322 g

Der relative Heizwert von Diesel zu RME, der mit diesem System bestimmt wurde beträgt:

$$\begin{aligned} H_{\text{rel.}} &= 322 \text{ g} / 293 \text{ g} \\ &= 1,09 \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass der experimentell bestimmte Heizwert von Biodiesel um 9 % unter dem von herkömmlichen Diesel liegt. Folglich ist der Kraftstoffverbrauch um 9 % über dem mit herkömmlichen Diesel.



Frieden durch die Sonne

III.III. Sonstige Nachwachsende Rohstoffe

III.III.I. Allgemeines

Unter Punkt II.IV wurden weitere NR entsprechend des Vorkommens und der Verwendung aufgelistet, dass ich an dieser Stelle darauf verzichten möchte und lediglich zwei Beispiele exemplarisch diskutieren möchte.

III.III.II. Huminsäure als Ionenaustauscher

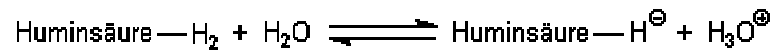
Viele unbelastete Gewässer, vor allem in Mooregebieten, erscheinen schmutzig und trübe. Die grünlich-braunen Schwebstoffe, die sich im Wasser befinden, sind jedoch kein Anzeichen für ein zerstörtes biologisches Gleichgewicht. Im Gegenteil, sie dienen vielen Organismen als Lebensgrundlage und sind ein wichtiger Faktor für eine intakte Umwelt. Lagern sich diese Schwebstoffe ab, entsteht beim Verrotten der Biomasse Humus (lat. *humus* = Erdreich). Torf ist reine Humussubstanz, die auch zahlreich im Kompost vorhanden ist. Den Hauptanteil der Humusstoffe bilden die Huminsäuren. Diese sind hochkomplexe Makromoleküle mit verschiedensten funktionellen Gruppen. Als schwache Säure/Base-Systeme sowie als Komplexbildner enthalten sie Ankergruppen, die sie hervorragend zum Austausch bzw. zur Fixierung von Kationen befähigen. Humusstoffe wirken milieustabilisierend und verbessern aus diesem Grund die Qualität anderer Böden, wenn man sie diesen beimischt. Sie speichern sehr gut Wasser, stabilisieren als schwach wirkende Säuren den pH-Wert des Bodens und sorgen dafür, dass er konstant mit Metall-Ionen versorgt wird, ohne dass der nächste Regen diese wieder ausschwemmt. Die Humusstoffe lagern sich in der Natur mit den fixierten Metall-Ionen in den Ufersedimenten ab. Solche Sedimente werden aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften gerne zur Düngung verwendet. Sind die Sedimente jedoch mit Schwermetall-Ionen belastet, dürfen diese wegen ihrer Giftigkeit nicht zu diesem Zweck genutzt werden.

Moorwasser ist reich an Huminsäuren und darum arm an Metall-Ionen. Pflanzen, die in einer solchen Umgebung leben, müssen sich bestens an diesen Standort angepasst haben. Das Torfmoos ist solch eine Pflanze. Aber auch Azaleen oder

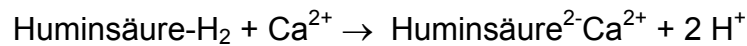


Frieden durch die Sonne

Rhododendren gedeihen besonders gut auf calciumarmen Böden. Moorwasser ist aber nicht nur arm an Metall-Ionen, es ist auch sehr sauer. Dies rührt einerseits von den sauren Eigenschaften der Huminsäuren her: Sie übertragen als schwache Säuren Protonen auf Wassermoleküle.



Andererseits werden wie bei allen sauren Kationenaustauschern im Verlauf der Austauschreaktion Protonen freigesetzt (und anschließend auf Wassermoleküle übertragen).



Herstellung des Huminsäure - Ionenaustauschers

Verwendete Geräte

10 l Glasgefäß

Glasstab

Zentrifugengläser

Zentrifuge

Filterpapier

Verwendete Chemikalien

Torf

NaOH (1 mol / L)

HCl (1 mol / L)

Ethanol

Versuchsdurchführung

In Laugen bilden Huminsäuren lösliche Anionen. Deshalb lassen sich diese aus Torf leicht mittels Natronlauge extrahieren und anschließend als schwache Säuren mit starker Mineralsäure fällen.

Das Glasgefäß wird zur Hälfte mit Torf gefüllt und mit NaOH übergossen, so dass der Torf gänzlich bedeckt ist. Es wird kräftig umgerührt und einige Tage stehen gelassen. Im Anschluss daran wird die Lösung abdekantiert und filtriert. Die



Frieden durch die Sonne

abdekantierte Lösung versetzt man mit so viel Salzsäure, dass die Huminsäure ausfällt und abgefiltert bzw. abzentrifugiert werden kann. Der schwarze Niederschlag (Zentrifugat) wird mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

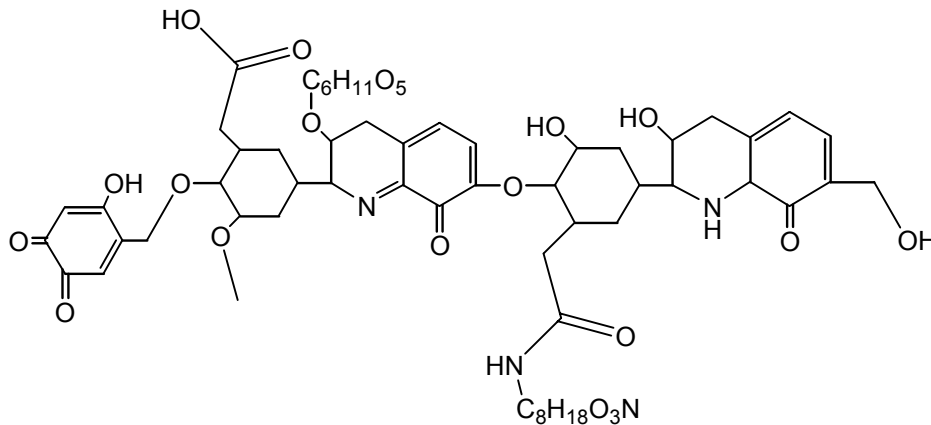


Abbildung: Strukturvorschlag für eine Huminsäure

Da der Prozess der Humifizierung von verschiedenen Parametern, wie Druck, Ausgangssubstanzen (Der Tod ist der Meister), Zeit, abhängig ist, gibt es keine einheitliche Formel für Huminsäure. Vielmehr gibt es nur Strukturmerkmale, welche die Säuren charakterisieren. (phenolische OH-Gruppen, Carboxylgruppen, etc.).

Huminsäure als Ionenaustauscher

Verwendete Geräte

Ionenaustauschersäule

Becherglas

Glaswolle

Quetschhahn

Verwendete Chemikalien

CuSO₄-Lösung (c = 0,01 mol /l)

Schwefelsäure (w=0,1)

Wasser

NH₃ (w=0,25)



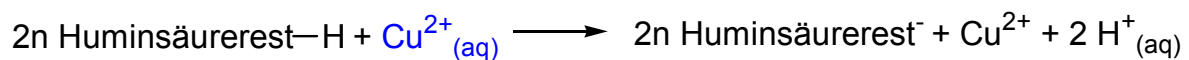
Frieden durch die Sonne

Versuchsdurchführung

Man gibt 10 g der Huminsäure in einen Erlenmeyerkolben und übergießt sie mit Schwefelsäure. Um zu erreichen, dass der Austauscher möglichst vollständig in der protonierten Form vorliegt, lässt man ihn über Nacht in Schwefelsäure liegen, filtriert anschließend und gibt den Austauscher in eine Ionenaustauschersäule. Man wäscht nun mit Wasser, bis das Eluat annähernd neutral ist.

In die Säule füllt man nun 50 ml der Kupfersulfatlösung. Die ersten 20 ml des Eluats werden verworfen. Danach prüft man den pH-Wert, dessen Farbe führt mit Ammoniak-Lösung den Test auf Kupferionen durch.

Reaktion



Deutung

Aufgrund der zahlreich vorhandenen Carboxylgruppen und phenolischen OH-Gruppen wirken Huminsäuren als schwach saure Kationenaustauscher. Dieser Effekt lässt sich leicht demonstrieren, in dem man eine verdünnte, aber noch deutlich blau gefärbte Kupfer (II) Lösung in eine Austauschersäule gießt, die Huminsäure enthält. Das Eluat ist farblos und hat einen deutlich geringeren pH-Wert im Vergleich zur ursprünglichen Kupfer (II) Lösung: Der gemessene pH-Wert liegt bei ca. 1. Der pH-Wert der Kupfersulfatlösung beträgt ca. 4. Das Eluat ist farblos, während die Kupfersulfatlösung hellblau ist.

Auch mit Ammoniak lassen sich keine Cu-Ionen nachweisen – das Eluat bleibt farblos. Nach Behandlung des Austauschers mit Schwefelsäure lassen sich Kupferionen wieder nachweisen.

Huminsäuren finden technische Anwendung wie oben dargestellt als Ionenaustauscher. Sie werden als biologisch abbaubare Austauscher in Kläranlagen eingesetzt, um Schwermetallionen aus den Abwässern heraus zu komplexieren.



Frieden durch die Sonne

Daneben finden sie Anwendung in der Tierfuttermittelindustrie. Vorhandene Schwermetallionen werden komplexiert, die Huminsäure-Schwermetall-Komplexe von den Tieren verzehrt und chemisch unverändert wieder ausgeschieden. Das für den Menschen interessante Fleisch des Tieres ist somit frei von Schwermetallen.

III.III.III. Tensid aus Haarprotein

Aus NR können auch auf vielfältige Arten und Weisen Tenside hergestellt werden. Tenside sind oberflächenaktive, waschaktive Substanzen. Die Molekülstruktur besteht aus einem langkettigen unpolaren und lipophilen Teil und aus einem kurzkettigen polaren hydrophilen Teil. Im Vergleich mit herkömmlichen Seifen zeigen Tenside keine Neigung zur Bildung von Ca- oder Mg-Salzen, welche die Waschwirkung beeinträchtigen.



Abbildung: Ein herkömmliches, käufliches Tensid.

Tenside neigen zur Micellenbildung. Die folgende Abbildung zeigt das „Gleichgewicht“ in dem sich die Tensidmoleküle im Wasser befinden. Die Micellenbildung kann durch den Tyndalleffekt nachgewiesen werden, in dem ein Lichtstrahl durch eine Lösung mit Tensiden geschickt wird.

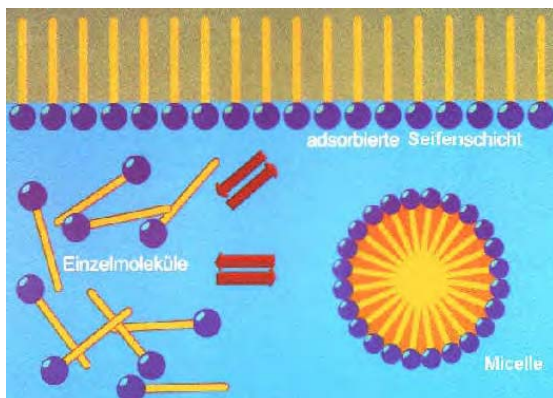


Abbildung: verschiedene Anordnung der Tensidmoleküle in Wasser



Frieden durch die Sonne

In der Regel sind Tenside synthetisch hergestellte Substanzen. Es gibt aber auch Tenside, die auf der Basis von NR hergestellt werden können: Zum Beispiel aus dem Protein des menschlichen Haares:

Zunächst muss dazu das Haar-Protein hydrolysiert werden:

Verwendete Geräte

Becherglas
Uhrglas
Reagenzglas
Trockenschrank
Glasstab

Verwendete Chemikalien

Haare (fettfrei)
HCl
Natriumcarbonat

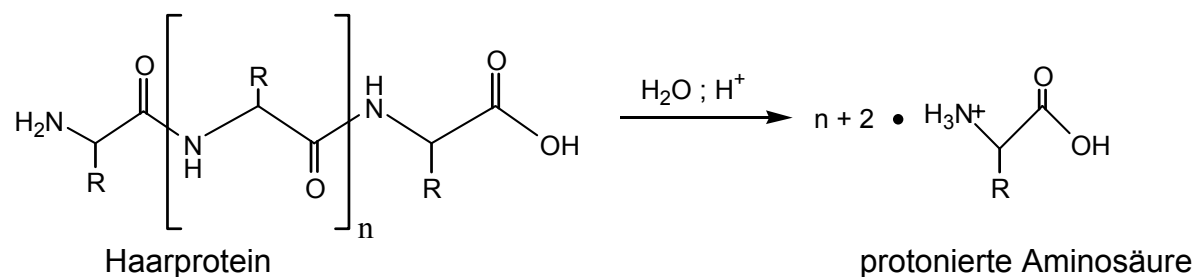
Durchführung

Ein Reagenzglas wird am oberen Ende erhitzt und ausgezogen, so dass der Durchmesser noch ausreicht, um einen Glasstab einzuführen.

Dann füllt man 0,5 g fein geschnittene fettfreie Haare und 5 bis 10 ml Salzsäure in die Ampulle ein und schmilzt sie zu.

Die Ampulle wird dann in ein Becherglas gestellt, dessen Boden mit 10 g Natriumcarbonat bedeckt wurde. Das Becherglas deckt man mit einem Uhrglas ab und stellt den Ansatz bei 110° C über Nacht in den Trockenschrank.

Reaktion



Die Hydrolyse des Haarproteins verläuft sauer katalysiert. Die Amidbindung ist schwerer hydrolysierbar als beispielsweise die Esterbindung. Der +M-Effekt des Amid-Stickstoff-Atoms ist hierfür verantwortlich. Da es sich um eine heterogene Katalyse handelt, müssen die Bedingungen drastisch gewählt werden.



Frieden durch die Sonne

Bei der sauren Katalyse werden die erhaltenen Aminosäuren nicht zerstört.

Im weiteren Verlauf wird nun das Tensid hergestellt:

Verwendete Geräte

Erlenmeyerkolben
Reagenzglas
Messpipetten

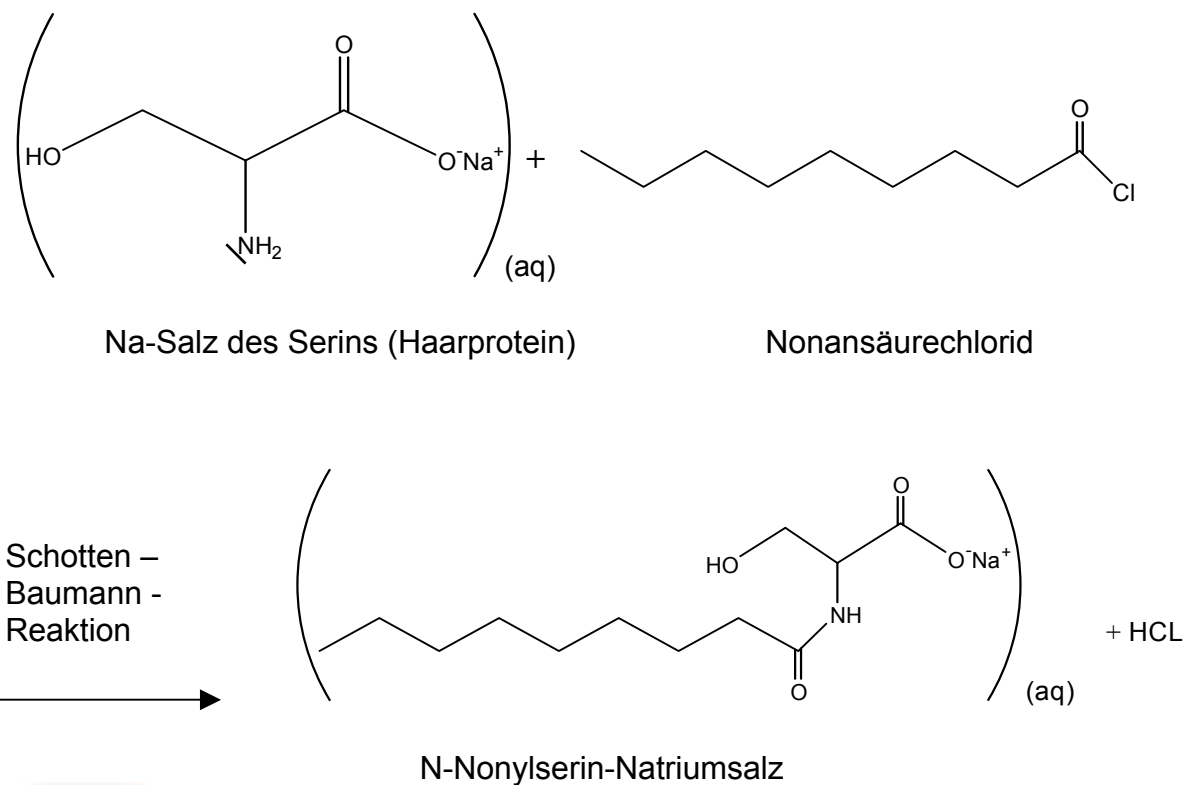
Verwendete Chemikalien

Haarhydrolysat
Nonansäurechlorid
NaOH (c= 2 mol /l)
Wasser

Versuchsdurchführung

In einem Erlenmeyerkolben werden 10ml Wasser vorgelegt. Dazu pipettiert man 5 ml Haarhydrolysat und gibt vorsichtig 25 ml NaOH hinzu. Die Lösung muss alkalisch sein. Nun gibt man in drei Portionen 1 ml Nonansäurechlorid hinzu und schüttelt jeweils um. Danach wird die Lösung mehrere Minuten gut geschüttelt. Es hat sich ein Tensid gebildet.

Reaktion



Frieden durch die Sonne

Deutung

Das gebildete Tensid ist an der Schaumbildung deutlich zu erkennen. Amide, die durch Reaktion von Aminosäuren und langkettigen Fettsäuren entstehen, haben Tenseigenschaft. Wie alle Tenside haben die hergestellten Kondensationsprodukte einen langkettigen unpolaren Molekülteil, der durch die Fettsäure gebildet wird. Der hydrophile Molekülteil besteht aus einer Aminosäure, die im Experiment dem Haarhydrolysat entstammt. Um die Herstellung des Tensids in kurzer Zeit zu ermöglichen, wird mit Carbonsäurechloriden analog einer Schotten – Baumann – Reaktion gearbeitet. Das eingesetzte Nonansäurechlorid kann technisch durch Ozonolyse von Ölsäure erhalten werden.

Der Vorteil dieses Tensids ist die gute Hautverträglichkeit durch die Aminosäurekomponente des Haares. Außerdem sind sie vollständig biologisch abbaubar und belasten somit nicht die Umwelt. Verwendung finden derartige Tenside in der Kosmetikindustrie zum Beispiel in dermatologischen Reinigungsmitteln.

IV. Perspektive und Schlussbetrachtung

In Zeiten einer zunehmenden Globalisierung einerseits und den dadurch entstehenden ökonomischen Druck auf die Wirtschaftsräume andererseits, spielen die Rohstoffkosten eine größer werdende Rolle. Verknappen sich die Grundrohstoffe weiterhin, so können die NR in nächster Zukunft eine Alternative sein.

Derzeit sind sie nicht wirtschaftlich. Für einzelne Bereiche werden aber äußerst positive Szenarien vorausgesagt. An erster Stelle ist hier der Biokraftstoffmarkt zu nennen, der in den vergangenen Jahren stetig angewachsen ist.

Weiterhin ist es abzuwarten, wie sich die sicherheitspolitische Situation weltweit entwickelt, um die Gefahr von Verteilungskriegen um Rohstoffe zu interpretieren.

Sicher ist nur, dass die Menschheit an einem Wendepunkt ihrer Entwicklung steht.

Warten wir ab, in welche Richtung die Reise geht...



Frieden durch die Sonne

V. Bibliografie

Bader, H.J. / Sommerfeld, H.: Nachwachsende Rohstoffe im Unterricht (1), Chem. Sch. 41 (2), 1994

Bader, H.J. / Sommerfeld, H.: Nachwachsende Rohstoffe im Unterricht (2), Chem. Sch. 41 (3), 1994

Blume, R. / Bader, H.J.: Umweltchemie im Unterricht, Berlin 1995

Falbe, J. / Regitz, M. (Hg.): Römpp Chemie-Lexikon, Stuttgart 1995

Sommerfeld, H. / Birkholz, E. / Bader, H.J.: Schulversuche mit Chitin und Chitosan, in: Behrendt, H.: Zur Didaktik der Physik und Chemie, Alsbach 1995

Sommerfeld, H.: Modellreaktionen zur Technologie nachwachsender Rohstoffe, Aachen 1993



Frieden durch die Sonne