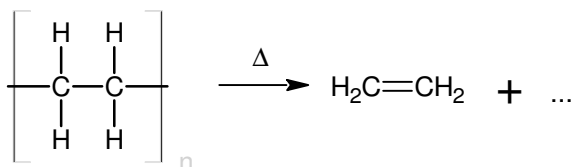


Versuchsprotokoll

Pyrolyse von LDPE Einfache Versuche mit Ethen

Gruppe 3, Typ: Assiversuch

1. Reaktionsgleichung



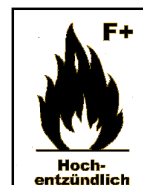
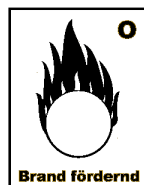
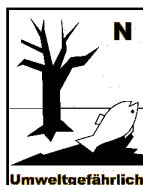
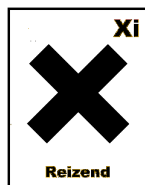
2. Zeitbedarf

	Teil 1	Teil 2	Teil 3	Teil 4	Teil 5
Vorbereitung	5 min				5 min
Durchführung	20 min	5 min	5 min	15 min	5 min
Nachbearbeitung	10 min		1 min	1 min	3 min

3. Chemikalien

Name	Summenformel	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Einsatz in der Schule
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	Xi	36	2-22-26	S I
Kaliumpermanganat	KMnO ₄	Xn, O, N	8-22-50/53	2-60-61	S I
Ethen	C ₂ H ₄	F+	12	2-9-16-33	LV

Gefahrensymbole



4. Materialien/Geräte

3 Reagenzgläser, Stopfen, 5 20mL-Spritzen mit Kanüle, Bunsenbrenner, Stativmaterial, 3 Bananen, 3 1L-Gefrierbeutel (ohne Weichmacher), Klebeband, kleines Bechergläschen, Seife, Kabelisolierung

5. Versuchsaufbau

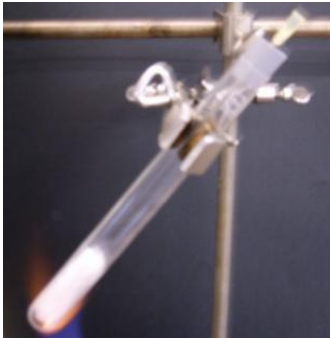


Abb. 1: Pyrolyse von LDPE



Abb. 2: Untersuchung auf Wasserlöslichkeit

6. Versuchsdurchführung

- I. Pyrolyse von LDPE: Ein 1 L-Gefrierbeutel wird klein gerollt und tief in ein Reagenzglas gesteckt. Dieses wird mit einem Stopfen verschlossen und unten am Beutel erwärmt (Abb. 1). Sobald weiße Nebelschwaden aufsteigen wird die Kanüle durch den Stopfen gestochen und das Gas mit der Spritze aufgezogen. Da am Anfang zu erst die Luft aus dem Reagenzglas vertrieben werden muss, wird das Gas aus den ersten beiden Spritzen verworfen. Anschließend werden die fünf Spritzen für die nachfolgenden Versuche gefüllt und mit Klebeband luftdicht verschlossen.
- II. Nachreifung von Bananen mit dem Pyrolysegas: Es wird die Reifung von 3 Bananen beobachtet. Die erste liegt ganz normal an Luft, die zweite wird in einen Gefrierbeutel gesteckt, die Luft aus dem Beutel herausgedrückt und luftdicht verschlossen. Mit der dritten Banane wird wie mit der zweiten verfahren und anschließend das Gas (40 mL) aus 2 Spritzen aus Versuch I in den Beutel gegeben. Dazu wird mit einer Kanüle durch den Beutel gestochen und das Loch schließlich mit Klebeband zugeklebt.
- III. Untersuchung des Pyrolysegases auf Brennbarkeit: In einem kleinen Bechergläschen wird in eine Seifenlösung mit einer der Spritzen aus Versuch I etwas Pyrolysegas eingeleitet. Die entstehenden Blasen werden angezündet. Anschließend wird das restliche direkt aus der Spritze stammendes Gas angezündet.
- IV. Untersuchung des Pyrolysegases auf Wasserlöslichkeit: Ein Reagenzglas wird zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt. Es werden zwei Kanülen durch den verschließenden Stopfen gesteckt, wovon eine mit einer Kabelisolierung bis annähernd zum Boden verlängert wird. Die andere reicht bis ca. 2 cm über die Wasseroberfläche (Abb. 2). Nun wird die erste Kanüle mit einer Spritze aus Versuch I versehen. Der zweiten Kanüle wird eine leere Spritze aufgesetzt. Anschließend wird das Gas aus Spritze 1 in das Wasser eingeleitet, Spritze 2 wird wenige Minuten später aufgezogen. Auch das Gas aus dieser Spritze wird wie im zweiten Teil von Versuch III direkt angezündet.
- V. Untersuchung des Pyrolysegases auf ungesättigten Charakter: In ein Reagenzglas wird $\frac{4}{5}$ Natriumcarbonat-Lösung gegeben und diese mit wenigen Kristallen Kaliumpermanganat versetzt, bis eine schwach violette Lösung entsteht. Das Reagenzglas wird verschlossen und mit einer Spritze mit Kanüle das Gas aus Versuch I in die Lösung eingeleitet.

7. Beobachtung

- I. Der Gefrierbeutel schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit. Dabei entstehen weiße Nebelschwaden (Abb. 1). Die heiße klare Flüssigkeit wird beim Abkühlen braun und wachsartig fest.
- II. Die Bananen reifen alle gleich schnell. Es ist kein Unterschied beobachtbar.
- III. Beim Einleiten des Gases in die Seifenlösung entstehen Blasen. Werden diese angezündet, so verpuffen diese leicht (Abb. 3). Das Pyrolysegas verbrennt mit gelber Flamme (Abb. 4).
- IV. Bei Einleitung des Gases in das Reagenzglas mit Wasser entstehen Blasen die aufsteigen. Das Gas, das in der anderen Spritze aufgezogen wird verbrennt ebenso wie das in Versuch III.
- V. Beim Einleiten des Gases entstehen Blasen die aufsteigen. Nach ca. 15 min hat sich der obere Teil der violetten Lösung braun verfärbt. Nach weiteren 30 min. ist dieser Teil farblos, während der untere Teil der Lösung keinen Farbumschlag zeigt (Abb. 5 und 6).



Abb. 3: Brennende Ethenblase



Abb. 4: Brennendes Ethengas

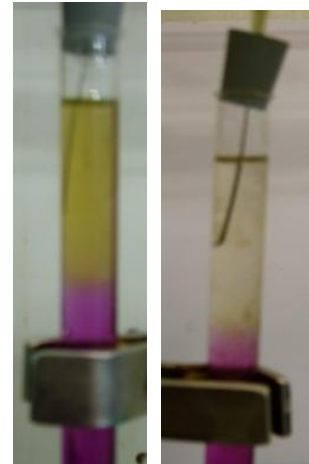


Abb. 5 und 6: Entfärbung von Kaliumpermanganat

8. Entsorgung

Der Rückstand aus Versuch I wird geschmolzen, auf ein Filterpapier geschüttet und kalt im Behälter für Feststoffe entsorgt. Die Lösung mit dem Kaliumpermanganat kommt neutral in den Behälter für anorganische Lösungen. Die anderen Lösungen werden in den Abguss gegeben.

9. Fachliche Analyse

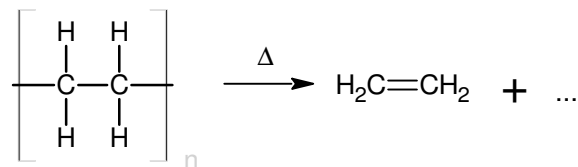
Beim Polyethylen handelt es sich um einen Thermoplast, also um einen Kunststoff, der sich in Wärme immer wieder neu verformen lässt. Seit 1957 wird dieser Stoff vor allem für Gas- und Wasserrohre und als Verpackungsmaterial eingesetzt. Unterschieden wird Polyethylen in zwei Haupttypen:

- LPDE (low density polyethylene): verzweigte Molekülketten mit geringer Dichte ($0,915 - 0,92 \text{ g/cm}^3$), sehr flexibel und weich, wärmebeständig bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$, Haupteinsatzgebiet: Herstellung von Folien

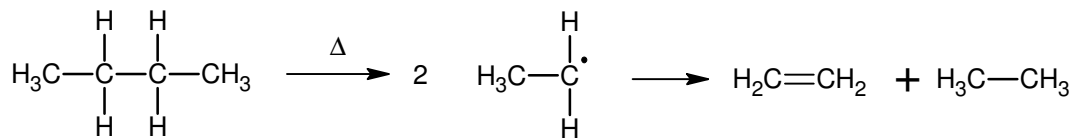
- HDPE (high density polyethylene): lange, kaum verzweigte Ketten mit hoher Dichte (0,96 – 0,97 g/cm³), steif und abriebfest, wärmebeständig bis 90 °C, Haupteinsatzgebiet: Herstellung von Hohlräumen (Flaschen, Kanister), Verpackung für Haushaltswaren

Polyethylen ist normalerweise milchig-trüb und matt. Es verbrennt mit gelber Flamme und ist beständig gegen Säuren, Laugen und andere Chemikalien. Es ist zwar durchlässig für Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, jedoch nicht für Gas- und Wasserdampf, wodurch die Bedeutung des Polyethylens für die Ableitungsrohre deutlich wird. Hergestellt wird der Kunststoff durch Polymerisation von Ethylen gas.

I. Beim Gefrierbeutel handelt es sich also um LDPE. Als Pyrolyse wird die thermische Zersetzung eines Stoffes bezeichnet. Dieses Verfahren ähnelt dem thermischen Cracken. In diesem Versuch wurde das Polyethylen unter Wärmezufuhr thermisch zersetzt und Ethengas gebildet:



Wird die Temperatur weiter erhöht, kann es auch zur Bildung des Ethens über Ethylradikale kommen. Dabei wird Butan homolytisch in zwei Ethylradikale gespalten und diese reagieren dann weiter zu Ethen und Ethan:

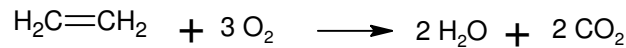


II. In diesem Versuch konnte zwar keine Veränderung im Reifeprozess der Bananen festgestellt werden, jedoch beschleunigt Ethen den Reifeprozess von Früchten. Die Früchte selber produzieren während einer bestimmten Reifephase Ethen und helfen so benachbarten Früchten bei ihrem Reifeprozess. Diese Eigenschaft des Ethens wird industriell genutzt. So werden z.B. Bananen grün geerntet und schon in den Anbauländern in Kammern mit Ethen begast. So können viele Reifetage gespart werden, bis zum Verkauf der Banane. Äpfel sondern sehr viel Ethengas ab. Aus diesem Grund sollten Äpfel und Bananen zu Hause nicht zusammen gelagert werden, denn die Bananen werden so schneller braun als gewünscht. In Gewächshäusern und im Freien kann Ethen als Reifebeschleuniger nicht genutzt werden, da es sich mit der Luft zu stark verdünnt. Deshalb werden dort Ethen-Lösungen eingesetzt, mit denen die Pflanzen bespritzt werden. Die darin enthaltenen Verbindungen spalten das Ethen erst ab, wenn sie auf der Pflanze angekommen sind.

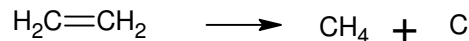
Seit den 90er-Jahren werden genveränderte Tomaten gezüchtet, dessen Gen, welches für die Ausschüttung von Ethen zuständig ist, ausgeschaltet wurde. Diese Tomaten sind länger haltbar und können durch die Ethenbegasung gezielt zur Reife gebracht werden.

Das Scheitern dieses Versuchs könnten entweder daran gelegen haben, dass 40 mL Ethengas für einen 1 L-Beutel zu wenig sind, oder aber, dass der Beutel durch das Klebeband nicht richtig luftdicht verschlossen war.

III. Leitet man Ethengas in Seifenlösung ein, so bilden sich Ethenblasen. Werden diese angezündet, so verbrennt das Ethengas unter Zufuhr von Luftsauerstoff zu Wasser und Kohlenstoffdioxid:

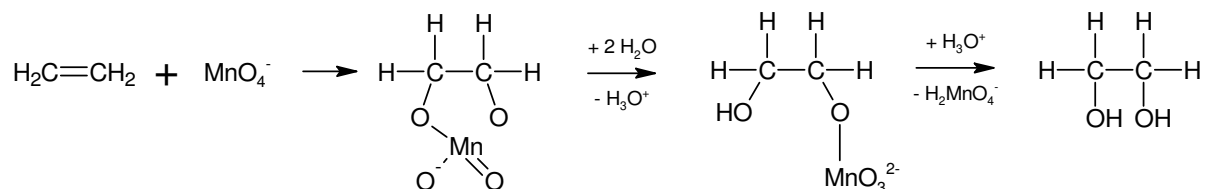


Da die Ethenblasen sehr klein sind ist immer genügend Luftsauerstoff vorhanden, weshalb es vollständig verbrennt. Daher ist kein Unterschied zu der Verbrennung des Gases direkt aus der Spritze zu beobachten. Wären die Ethenblasen größer, könnte die Sauerstoffzufuhr nicht ausreichen und es würde unter rußender Flamme verbrennen, wobei Methan und Kohlenstoff entstehen würden:

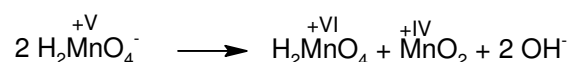


IV. Da Wasser ein polares Lösungsmittel ist, löst sich das unpolare Ethen nicht in Wasser. Die aufsteigenden Blasen sammeln sich im Luftraum im Reagenzglas über dem Wasser. Dadurch entsteht ein Gemisch von Ethen und Luft, wodurch das Ethen in geringerer Konzentration vorliegt, als vor dem Einspritzen. Nach der Pyrolyse liegt das Ethen in sehr hoher Konzentration vor, d.h. die Explosionsgefahr ist relativ gering. Wird nun Ethen mit Luft versetzt, so wird der Ethen-Gehalt in dem Gemisch herabgesetzt. Liegt der Gehalt zwischen 2,7 – 28,8 %, so besteht akute Explosionsgefahr. Wird der Luftanteil weiter erhöht, so nimmt die Explosionsgefahr wieder ab, wenn weniger als 2,7 % Ethen in dem Gemisch vorhanden sind. Da nicht abgeschätzt werden kann, wie viel Ethen in dem Gemisch, das nach Durchleiten des Gases durch Wasser, vorhanden ist, sollte auf eine Entzündung des Gases verzichtet werden.

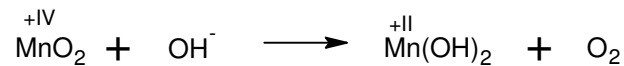
V. Leitet man Ethen in eine Lösung aus Natriumcarbonat und Kaliumpermanganat ein, so verfärbt sich die Lösung von violett nach braun. Es entsteht ein Übergangszustand, in dem das Manganmolekül über zwei Sauerstoffatome an das Ethanmolekül gebunden ist. Unter Zufuhr von Wasser wird dieser Komplex wieder aufgespalten und es bildet sich Diethanol. Anhand des Übergangszustandes wird deutlich, dass diese Reaktion stereospezifisch ist, da das Permanganat von einer Seite angreift und dementsprechend die OH-Gruppen im Diethanol beide auf der gleichen Seite liegen und damit eine cis-Verbindungen darstellen.



Die Manganverbindung disproportioniert weiter zu Braunstein (MnO_2), unter Abspaltung von Hydroxidionen:



Der Braunstein wiederum reagiert mit den Hydroxidionen zum schwach-rosa bis farblosen Manganhydroxid:



Aufgrund der Doppelbindung des Ethens ist dieses Molekül typisch für eine Additionsreaktion. Zu 75 % werden aus Ethen Kunststoffe hergestellt, wie z.B. Polyethylen (PET, Plastikflaschen), Ethylendichlorid zur Herstellung von PVC und Ethylenoxid und Ethylenbenzol zur Herstellung von Polystyrol. Wegen seiner narkotischen Wirkung wurde es neben Lachgas zur leichten Betäubung eingesetzt, jedoch wieder abgesetzt, weil es stark brennbar ist und unangenehm riecht. Heutzutage gibt es außerdem noch wirkungsvollere Narkosemittel. Während des zweiten Weltkrieges wurde Ethen beim Angriff auf Festungen genutzt. Dabei wurde es elektrisch gezündet. Die Besatzung wurde durch die entstandene Explosion unschädlich gemacht. Explosive Gemische liegen dann vor, wenn der Ethenanteil in der Luft zwischen 3 und 36 % beträgt.

10. Didaktische Analyse

Der zeitliche Aufwand der einzelnen Versuche ist nicht sehr hoch, jedoch wäre es auf keinen Fall sinnvoll alle Versuche in der Schule durchzuführen, weil insgesamt der zeitliche Aufwand mit jedem Versuch steigt. Der interessanteste Versuch, die Nachreifung der Bananen, hat in diesem Fall leider nicht funktioniert. Von anderen Studenten weiß ich, dass dieser Versuch häufig nicht klappt und deshalb ist er leider für die Schule ungeeignet. Würde er klappen wäre er sicher interessant für die Schüler, da sie einen Teil der Alltagschemie kennen lernen würden, von dem sie vorher keine Ahnung hatten. Sie würden sehen, dass Chemie nicht immer nur giftig und gefährlich sein muss, sondern für den Menschen wirklich von großem Wert sein kann. Vielleicht liegt das Problem des Versuches an mangelnder Dichte des Gefrierbeutels, so dass das Ethengas trotz des Zuklebens entweicht. Die Löslichkeit und Brennbarkeit des Ethens sind keine spektakulären Versuche, können jedoch gut in die organische Chemie einführen und auf das Thema Eigenschaften organischer Substanzen überleiten. Aus diesem Grund sind diese Versuche in Klasse 12 einzuordnen. Da keine giftigen Substanzen benutzt werden und diese Versuche keinen großen materiellen Aufwand darstellen, können die Versuche von den Schülern in kleinen Gruppen selber durchgeführt werden. Nur die Pyrolyse sollte der Lehrer selbst machen, da die Schmelze schnell überkochen kann und die Schüler verletzt werden könnten.

Anhand des Ethens kann auch die Doppelbindung und ihre Eigenschaften, wie Länge und Bindungswinkel, eingeführt werden. Die Alkankette ist dabei noch nicht allzu groß und sorgt somit überflüssiger Irritation vor. Hier können auch gut die Begriffe gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorgestellt werden.

11. Literatur

Versuchsquelle:

[1] Wiederholt, E., *Zur Sauerstoffbestimmung der Luft im Anfangsunterricht*, in *Chemie & Schule* 1999/2 S. 9 - 11

Fachquellen:

[2] *Lehrplan Chemie für die Jahrgangsstufen G7 bis G12* des hessischen Kultusministeriums, 2005 (http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2)

[3] Fachinformationszentrum Chemie, <http://www.chemgapedia.de> (letzter Zugriff: 18.10.08, 15:09 Uhr)

[4] Mortimer, Charles E., *Chemie*, 7., korrigierte Auflage, Thieme, Stuttgart, 2001

[5] Vollhardt, K. Peter C., Schore, Neil E., *Organische Chemie*, Vierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005

[6] Wikimedia Foundation Inc., <http://de.wikipedia.org> (letzter Zugriff: 18.10.08, 15:09 Uhr)