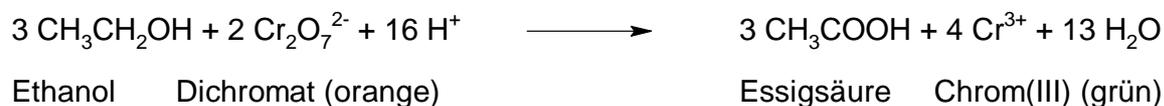


Versuch Nr. 006

## Alkoholtester



### Chemikalien

Name	Formel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Bemerkung
Silicagel	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	2 Spatelspitzen ca. 1 g	--	--	--	Staub nicht einatmen
Kaliumdichromat	(K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	1 Spatelspitze	49-46-21-25-26-37/38-41-43-50/53	53-45-60-61	T+, N	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich; erbgutveränderndes Potential für Menschen. Carc.Cat.2, Muta.Carc.2
Konz. Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ca. 2 mL	35	26-30-45	C	
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	einige Tropfen	11	7-16	F	.

### Materialien

- 1 Reagenzglas
- 1 10 mL-Messpipette
- 1 100 mL-Becherglas
- 1 Glasrohr (z.B. abgesägtes und abgeschmolzenes Reagenzglas, das an beiden Seiten offen ist)
- 1 Spatel
- 2 Bechergläser
- Glaswolle
- 2 Luftballons

### Versuchsdurchführung [Lit 1]

Man löst eine Spatelspitze Kaliumdichromat in 2 mL konz. Schwefelsäure. Mit der Lösung tränkt man etwas Silicagel. Dann überführt man die Mischung in ein Glasröhrchen und verschließt dieses an beiden Seiten locker mit Glaswolle. Nun überführt man 1 Tropfen eines

alkoholhaltigen Getränks oder reinen Ethanols in einen Luftballon, bläst diesen auf und entlässt die Alkoholdämpfe in das befüllte Glasröhrchen.

### **Beobachtung**

Der Inhalt des Röhrchens färbt sich von orange nach grün, wenn Alkoholdämpfe hindurchgeleitet werden.

### **Reaktionsvariante [Lit 2]**

Silicagel (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>: 5 g

Kaliumdichromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>): 20 mL einer Lösung mit c = 0.1 mol/L

Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, c = 6 mol/L): 10 mL

Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): einige Tropfen

5 g farbloses Silicagel werden zunächst in ein 100 mL-Becherglas überführt sowie die Kaliumdichromat-Lösung (c = 0.1 mol/L) und die verdünnte Schwefelsäure (c = 6 mol/L) angesetzt. Nun gibt man 20 mL der Kaliumdichromat-Lösung sowie 10 mL verdünnte Schwefelsäure zum Silicagel und lässt über Nacht das Dichromat in das Silicagel einziehen.

Am nächsten Tag wird die Lösung filtriert und das nun gelbe Silicagel auf dem Filterpapier in einer Petrischale im Exikkator wiederum über Nacht getrocknet.

Nun kann das etwa 1 g des trockenen Silicagels in ein Glasrohr eingefüllt und jenes auf beiden Seiten locker mit einem Glaswollebausch verschlossen werden. Ein Luftballon wird nun mit 1 Tropfen der zu untersuchenden alkoholhaltigen Getränkeprobe oder reinem Ethanol gefüllt und auf dem Glasrohr befestigt. Der Luftballon wird aufgeblasen und die Alkoholdämpfe in das Glasrohr abgelassen.

Das zuvor intensiv gelbe Silicagel färbt sich grün.

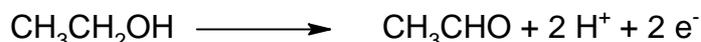
### **Entsorgung**

Reste an reiner Schwefelsäure werden neutral in den Abguss entsorgt. Das trockene mit Kaliumdichromat behaftete Silicagel wird in die Feststofftonne gegeben und die Chromatabfälle neutral in den Behälter für schwermetallhaltige Abfälle im Anorganik-Labor.

### **Fachliche Analyse**

Ethanol kann als primärer Alkohol ohne Bruch von C-C-Bindungen bis zur Essigsäure oxidiert werden. Die Reaktion liefert aber zweistufig ab: zuerst entsteht Acetaldehyd, der im zweiten Schritt zur Säure oxidiert wird. Als Oxidationsmittel dient Kaliumdichromat in der Oxidationsstufe VI, das bis zum Crom(III) reduziert wird.

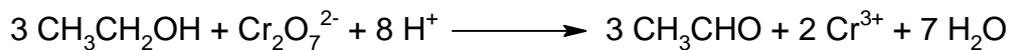
Oxidation:



Reduktion:



Gesamtreaktion:

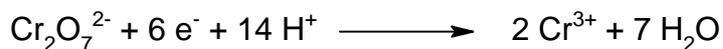


Der gebildete Aldehyd kann weiter zur Carbonsäure oxidiert werden:

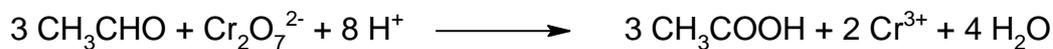
Oxidation:



Reduktion:

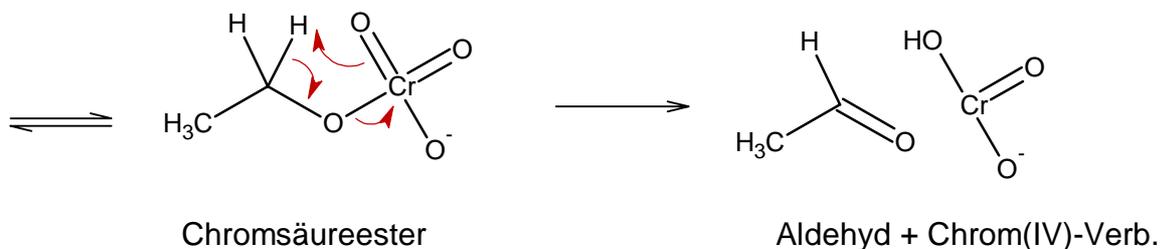
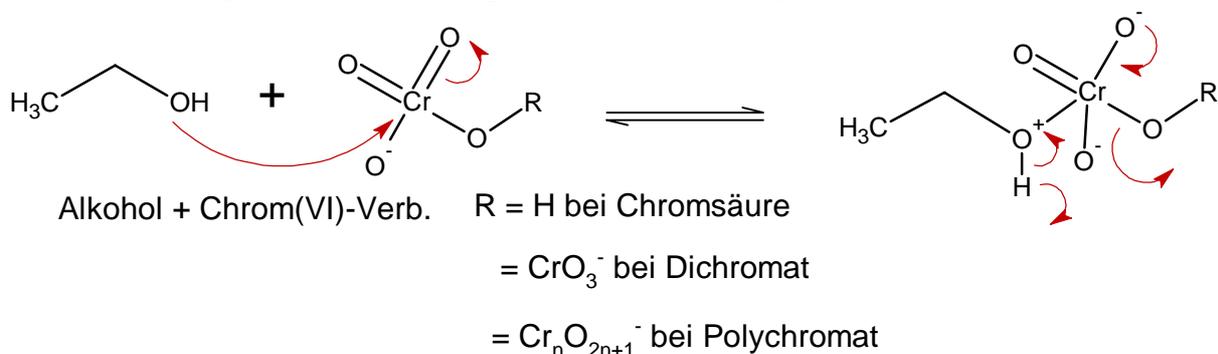


Gesamtreaktion:



Mechanistisch betrachtet kann man jede der Oxidationen, die auch als „Jones-Oxidation“ bezeichnet werden, in zwei Teilschritte aufteilen. Zuerst bildet sich im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion ein Chromsäureester. Die jeweilige Chrom(VI)-Verbindung hängt vom pH-Wert ab: Im Neutralen dominieren gelbe Chromate, im leicht Sauren orange Dichromate, während im stark Sauren rote Polychromate vorliegen.

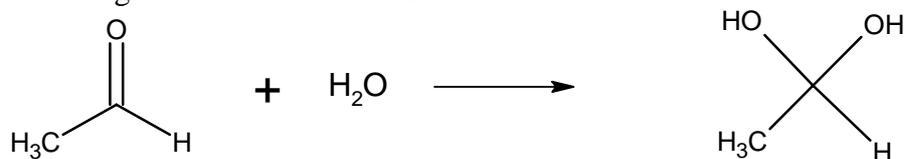
Nach der Esterbildung kommt es zur eigentlichen Reduktion; dieses ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Nachweis durch Deuterierungsexperimente – starker Isotopeneffekt) unter Ausbildung einer Chrom(IV)-Spezies und dem Aldehyd.



Chrom(IV)-Verbindungen sind nicht stabil, sie wandeln sich entweder durch Ein-Elektronen-Transfer in Chrom(III)-Verbindungen oder durch Komproportionierung mit Chrom(VI) in

Chrom(V) um, um von dort zur Oxidationsstufe 3 zu gelangen. Egal auf welchem Weg: Am Ende liegt grünes  $\text{Cr}^{3+}$  vor.

Durch einen Angriff von Wasser wird der Aldehyd hydratisiert und kann dann entsprechend dem obigen Mechanismus zur Säure oxidiert werden.



Um eine solche Weiterreaktion zu verhindern, kann man entweder den Aldehyd laufend destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernen, bevor er weiter oxidiert wird, oder man arbeitet wasserfrei mit Verbindungen wie Pyridinium-chloro-chromat (PCC).

Früher wurde die Atemalkoholkonzentration von Autofahrern über mit Dichromat gefüllte Teströhrchen [Lit. 3] bestimmt und von der Intensität des auf die Konzentration geschlossen. Die Werte waren jedoch relativ ungenau und wurden üblicherweise noch durch eine Bestimmung der Blutalkoholkonzentration gesichert. Im Bild ist oben ein (gebrauchtes) Teströhrchen der Polizei zu erkennen; die Luftmenge wird durch einen aufgesteckten Beutel, der durch das Röhrchen aufzublasen ist, bestimmt. Unten ein Teströhrchen, wie es es z.B. bei Ebay zu kaufen gibt (ca. 15 €).



Mittlerweile werden stattdessen elektronische Geräte zur Bestimmung der Atemalkoholkonzentration eingesetzt; in diesen wird Ethanol in einer Katalysatorschicht elektrochemisch oxidiert und die dabei fließenden Ströme bestimmt. Diese Verfahren sind so zuverlässig, dass eine Blutabnahme nicht mehr nötig ist.

Teströhrchen sollten übrigens frisch hergestellt werden, da der Inhalt bei der Lagerung schnell die Farbe ändert.

### **Didaktisch-methodische Analyse**

Dieser Versuch ist einer der Standardversuche zur Oxidation von Alkoholen und leitet gut zum nächsten Thema der Aldehyde und Ketone, aber auch zu den Carbonsäuren über. Durch die Wahl des besprochenen Oxidationsprodukts – Acetaldehyd oder Essigsäure – lässt sich dieses leicht steuern. Fachlich wird man wahrscheinlich nur die einfachen Oxidationsgleichungen besprechen, da der Mechanismus für die Schüler, die zu diesem Zeitpunkt ja noch keine Ester besprochen haben, zu komplex wäre.

Das Thema Alkohole wird in einem Schüleralter durchgeführt, wo Alkohol und Straßenverkehr – sei es auf dem eigenen Roller, sei es im Auto von etwas älteren Freunden – eine große Rolle spielen. Hier kann die Behandlung von Alkoholteströhren die Chemie aus dem Getto der Erlenmeyerkolben und Reagenzgläser befreien und Lebensweltbezug herstellen. Gleichzeitig bietet sich ein guter Anknüpfungspunkt zur Behandlung des Themas Alkoholmissbrauch und die physiologischen Wirkungen von Alkohol.

Abstand nehmen sollte man von Anregungen, den Alkohol selbst in die Apparatur einzublasen, nachdem man vorher eine alkoholhaltige Praline („MonCherie“) gegessen hat. Alle Handlungen, die dazu führen, dass Chemikalien in den Mund gelangen könnten, sollten unterlassen werden – auch wenn man natürlich aufpassen und einen neuen, sauberen Schlauch nehmen kann, so dass wahrscheinlich nichts passiert. Besser ist es in diesem Fall, kommerziell erhältliche Röhren (Polizei, Ebay) zu nutzen und diese außerhalb des Chemieraums ausprobieren zu lassen.

Der Versuch beruht zudem auf einer unangenehmen Chemikalie: Kaliumdichromat ist krebserregend und damit eigentlich für den Schulunterricht nicht zugelassen, laut Soester Liste [Lit. 4] jedoch jedoch im Lehrerversuch zulässig.

Die beiden Varianten unterscheiden sich nicht in Bezug auf die Reaktion oder die Sichtbarkeit ihres Effekts, aber die als Reaktionsvariante bezeichnete Version verlangt einen Beginn der Vorbereitungen zwei Tage vor der Durchführung, und ob das immer so gut planbar ist?

### **Literatur**

1. <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/auto/a-v-007.htm>
2. <http://chem.lapeer.org/Chem1Docs/Breathalyzer.html>
3. Fa.Dräger:  
[http://www.draeger.com/ST/internet/DE/de/Produkte/Detection/AlcoDrug/atemalkohol\\_und\\_drogenmessung.jsp](http://www.draeger.com/ST/internet/DE/de/Produkte/Detection/AlcoDrug/atemalkohol_und_drogenmessung.jsp)
4. <http://www.learn-line.nrw.de/angebote/gefahstoffdb/>
5. Protokoll von Julia Kranz, OC-Lehramtspraktikum, SS 2004