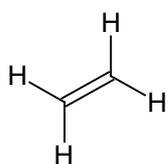


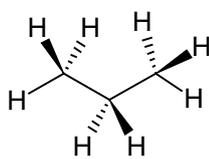
Gruppe 3 – vorgegebener Versuch

Vergleich von PE-Pyrolysegas und Feuerzeuggas im Lowcost-GC

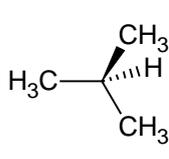
Strukturformeln:



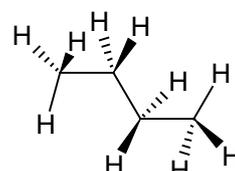
Ethen



Propan



Iso-Butan



Butan

Zeitbedarf:

Vorbereitung:	20 min
Versuchsdurchführung:	30 min
Nachbereitung	15 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
Pyrolysegas (Hauptbest. Ethen)	C_2H_4	20 mL	12-67	9-16-33-46	F ⁺	S 1
Propan	C_3H_8	20 mL (im Gemisch)	12	9-16	F ⁺	S 1
Iso-Butan	C_4H_{10}	20 mL (im Gemisch)	12	9-16	F ⁺	S 1
Butan	C_4H_{10}	20 mL (im Gemisch)	12	9-16	F ⁺	S 1
konz. Schwefelsäure	$H_2SO_{4(l)}$	3 mL	35	(1/2)-26-30-45	C	S 1
Ethanol	$C_2H_5OH_{(l)}$	2 mL	11	(2)-7-16	F	S 1

Geräte und Materialien:

- Gefrierbeutel
- 3 x 20 mL Spritze
- 4 x 2 mL Spritze
- 2 x Kanülen
- Silikonschlauch (ca. 15 cm Länge)
- 2 x Reagenzgläser mit Gummistopfen
- Molekularsieb-Perlen (0,5 nm)
- PC mit Lowcost-GC
- Bunsenbrenner

Versuchsaufbau:



Abb. 1: Ethanol-Schwefelsäure Gemisch mit Molsieb-Perlen zur Ethen-darstellung.



Abb. 2: Lowcost-GC.



Abb. 3: PC mit Lowcost-GC.

Versuchsdurchführung:

Darstellung des Ethens:

Es werden 2 mL Ethanol und 3 mL konzentrierte Schwefelsäure sowie eine etwa 3 - 4 cm dicke Schicht an Molekularsieb-Perlen (0,5 nm) in ein Reagenzglas gegeben und mit einem Gummistopfen verschlossen. Der Gummistopfen wird mit einer Kanüle zwecks Gasentnahme durchbohrt. Nun erhitzt man das Gemisch über der Bunsenbrennerflamme, bis eine Gasentwicklung stattfindet. Das Gas wird mit einer 20 mL Spritze an der Kanüle entnommen. Die ersten drei Spritzen mit dem gebildeten Gas werden verworfen. Erst die vierte Spritze wird zur weiteren Untersuchung verwendet und mit dem Kanülideckel fest verschlossen.

Darstellung des Pyrolysegases:

Ein PE-Gefrierbeutel wird in kleine Streifen geschnitten und in ein Reagenzglas gegeben, bis dieses etwa zu einem Drittel gefüllt ist. Nun verschließt man das Reagenzglas mit einem Gummistopfen und durchbohrt diesen erneut mit einer Kanüle zwecks Gasentnahme. Anschließend erhitzt man das Reagenzglas über der Bunsenbrennerflamme, bis das Polyethylen schmilzt und schließlich einen Gasnebel bildet. Das Gas kann nun mit einer 20 mL Spritze entnommen werden. Wie schon bei der vorangegangenen Gas-Darstellung werden die ersten drei Spritzenfüllungen verworfen. Erst die vierte Spritze wird zur weiteren Untersuchung verwendet und mit dem Kanülideckel fest verschlossen.

Abfüllen des Feuerzeuggases:

Eine 20 mL Spritze wird mit Feuerzeuggas befüllt. Dazu wird die Spritze mit einem Silikon-schlauch an die Dose mit dem Feuerzeuggas angeschlossen.

Untersuchungsreihe am Lowcost-GC:

Nun werden nacheinander jeweils 1 mL der folgenden Gase, bzw. Gasmischungen in die Einfüllkanüle des Lowcost-GC gefüllt und ein Gaschromatogramm erstellt. Die Gase werden dazu aus den vorbereiteten 20 mL Spritzen entnommen.

- 1) Feuerzeuggas
- 2) Ethen
- 3) PE-Pyrolysegas
- 4) PE-Pyrolysegas und Ethen
- 5) Ethen und Feuerzeuggas

Beobachtungen:

Darstellung des Ethens:

Schon bei Raumtemperatur entwickelten sich kleine Gasbläschen. Beim Erhitzen über der Bunsenbrennerflamme wurde die Gasentwicklung stärker. Zeitweise schäumte das Gemisch aufgrund der starken Gasbildung auf. Zudem bildete sich Rauch, der sich nach einiger Zeit wieder auflöste. Das abgefüllte Gas war nun farblos. Durch Abkühlen der Lösung konnte die Gasentwicklung vermindert werden.

Darstellung des Pyrolysegases:

Beim Erhitzen über der Bunsenbrennerflamme schmolz das Material und begann nach kurzer Zeit zu sieden. Schließlich verdampfte die Flüssigkeit unter Rauchbildung. Der Rauch verschwand nach kurzer Zeit, so dass das abgefüllte Gas nun farblos war.

Abfüllen des Feuerzeuggases:

Das abgefüllte Feuerzeuggas war farblos.

Untersuchungsreihe am Lowcost-GC:

Nacheinander wurden zu den Gasen bzw. Gasmischungen 1) bis 5) ein GC erstellt (vgl. Fachliche Analyse). Ein Messvorgang dauerte etwa 2 min.

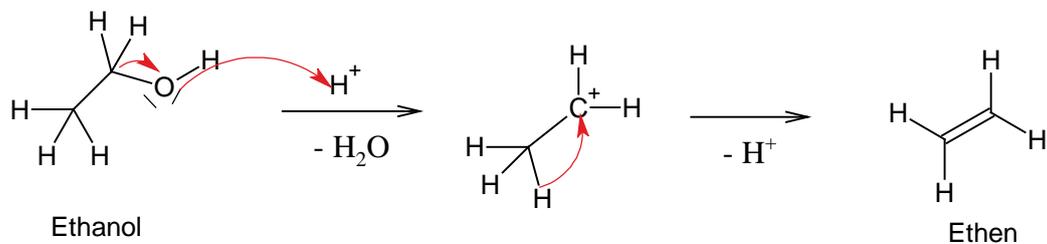
Entsorgung:

Das Schwefelsäure-Ethanol-Gemisch wurde neutralisiert und von den Molekularsieb-Perlen abgetrennt. Die neutrale Lösung wurde in den Ausguss gegeben. Alle Gasreste wurden unter dem Abzug freigesetzt. Die Molekularsieb-Perlen, die verwendeten Spritzen und Kanülen und das Reagenzglas mit den Resten der Pyrolyse wurden trocken in der Feststofftonne entsorgt.

Fachliche Analyse:

Darstellung des Ethens:

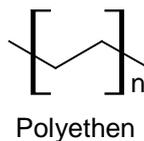
Ethen kann durch Erhitzen eines Ethanol-Schwefelsäure-Gemisches auf etwa 140 – 150 °C dargestellt werden. Dabei zerfällt das Ethanol säurekatalysiert zu je einem Molekül H₂O und Ethen.



Die Molekularsieb-Perlen wirken vermutlich aufgrund der Alumo-Silicat-Struktur und ihrer großen, porösen Oberfläche als Katalysator. Zudem sind sie in der Lage Wasser-Moleküle zu binden und auf diese Weise die Reaktion zu Gunsten der Produktbildung zu beeinflussen. Schließlich kommt ihnen beim Erhitzen der Flüssigkeit im Reagenzglas eine Funktion als Siedesteinchen zu.

Darstellung des Pyrolysegases:

Der verwendete Gefrierbeutel besteht aus Polyethen (Trivialname: Polyethylen). Dieses Polymer ist auf Grund der gesättigten C-C-Bindungen den Alkanen zuzurechnen.



Erhitzt man Alkane auf hohe Temperaturen, werden C-H- und C-C-Bindungen homolytisch gespalten. Diesen Prozess bezeichnet man als Pyrolyse. Bei der Dissoziation der Makromoleküle bilden sich kleinere Radikale, welche zu höheren oder niederen Alkanen bzw. Alkenen rekombinieren können. Auf diese Weise entsteht ein kompliziertes Gemisch aus Alkanen und Alkenen. Je mehr Energie man dabei einem System zuführt, desto mehr Bindungen werden aufgebrochen. In der Folge werden sowohl die Radikale als auch die rekombinierten Alkane und Alkene kurzkettiger. Auch bei der durchgeführten Pyrolyse eines PE-Gefrierbeutels ist ein Gemisch aus vielen flüchtigen Alkan- und Alkenverbindungen zu erwarten.

Das verwendete Feuerzeuggas:

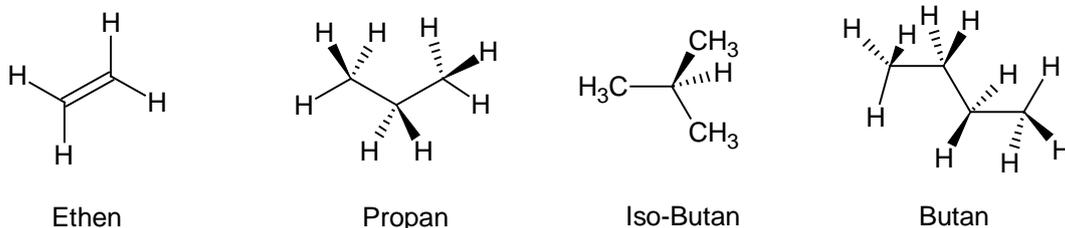
Feuerzeuggas besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Propan, Butan und Iso-Butan. Der Anteil der jeweiligen Gase kann je nach Hersteller variieren.

Untersuchungsreihe am Lowcost-GC:

Wie jede Form der Chromatographie erfolgt auch bei der Gaschromatographie eine Auftrennung von Stoffen unter Ausnutzung unterschiedlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften. Dabei besteht die stationäre Phase eines Lowcost-Gaschromatographen aus einem

porösen Feststoff, der mit einer nichtflüchtigen Flüssigkeit (meist einem Öl) getränkt ist und sich in einem Schlauch befindet. Als mobile Phase wird in diesem Versuch die einfache Umgebungsluft verwendet. Dieses Trägergas wird in einem gleichmäßigen Gasstrom durch den Schlauch mit der Stationären Phase geleitet. Die Gase lösen sich in der Flüssigkeit und bleiben dabei mehr oder weniger gut haften. Eine Sonde am Ende dieses Schlauchs registriert die getrennten Komponenten, indem sie die Wärmeleitfähigkeit des ankommenden Gases misst (vgl. Versuchsaufbau Bild (2)). Die gemessene Wärmeleitfähigkeit wird gegen die Zeit in einem Diagramm aufgetragen. Das entstehende Diagramm lässt Rückschlüsse über die Anzahl der Komponenten eines Gases, sowie dessen Konzentration und Beschaffenheit zu. Je kleiner, kurzkettiger und unverzweigter ein Gas ist, desto weniger tritt es in Wechselwirkung mit der stationären Phase und desto schneller passiert es den Weg durch den Schlauch. Je größer die Konzentration eines ankommenden Gases ist, desto größer wird die Veränderung der registrierten Wärmeleitfähigkeit, d. h. desto größer wird auch der Ausschlag der aufgezeichneten Kurve.

Führt man eine Gaschromatographie eines Gemisches aus Ethen, Propan, Iso-Butan und Butan durch, so werden die unterschiedlichen Gase in eben genannter Reihenfolge registriert. Warum das so ist wird deutlich, wenn man sich die Strukturformeln der genannten Gase vor Augen führt.



Das Ethen ist das kleinste und Unverzweigteste Gas und steht damit am wenigsten in Wechselwirkung mit der stationären Phase. Das nächst größere Molekül ist das Propan. Im direkten Vergleich von Butan und Iso-Butan fällt auf, dass das Butan zwar weniger verzweigt ist, aber dafür eine längere Kette besitzt. In diesem Fall führt die größere Kettenlänge zu einem erhöhten Maß an Wechselwirkungen mit der stationären Phase.

Bei allen Chromatogrammen wurde unmittelbar nach Zugabe des Analyse-gases ein Anstieg der Kurve verzeichnet. Dieser ist auf den kurzzeitigen Anstieg des Gasdrucks im System zurückzuführen. In den folgenden Auswertungen wird dieser erste Peak, welcher aus dem Befüllen der Anlage mit dem Analyse-gas resultiert, vernachlässigt.

1) Die Messung des verwendeten Feuerzeuggases ergab folgendes Chromatogramm.

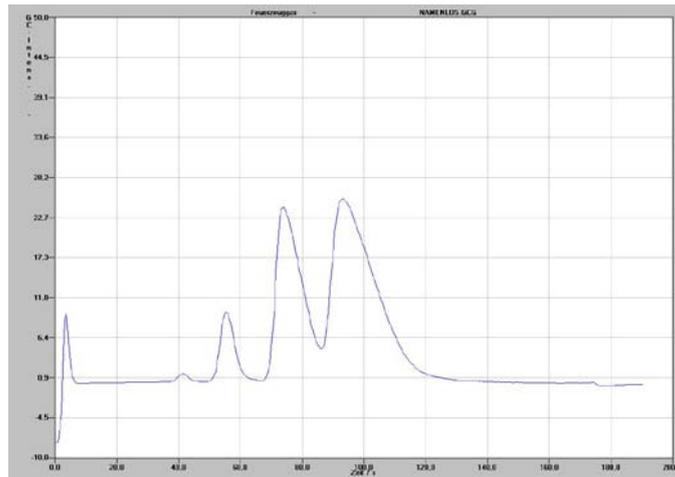


Abb. 4: Chromatogramm des Feuerzeuggases.

Im Diagramm sind drei Peaks erkennbar. Dabei entspricht der erste Peak den charakteristischen Merkmalen von Propan (55 sec). Der zweite Peak den von Iso-Butan (75 sec) und der dritte Peak den von Butan (93 sec). Der erste, sehr kleine Ausschlag kann auf Messungsschwankungen zurückgeführt werden. Möglicherweise ist dieser Ausschlag auch ein Hinweis auf Spuren von Ethan. Damit enthält das Feuerzeuggas Propan, Iso-Butan und Butan. Der Anteil des Propans ist deutlich geringer als der des Iso-Butans und Butans. Butan und Iso-Butan liegen annähernd in der gleichen Konzentration vor.

2) Die Messung des Ethens ergab folgendes Chromatogramm.

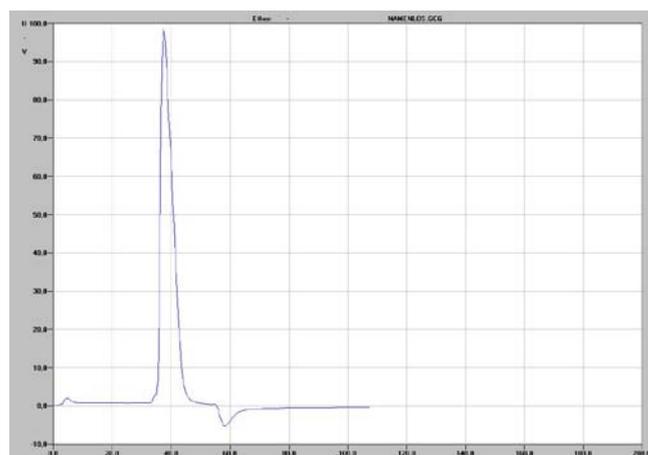
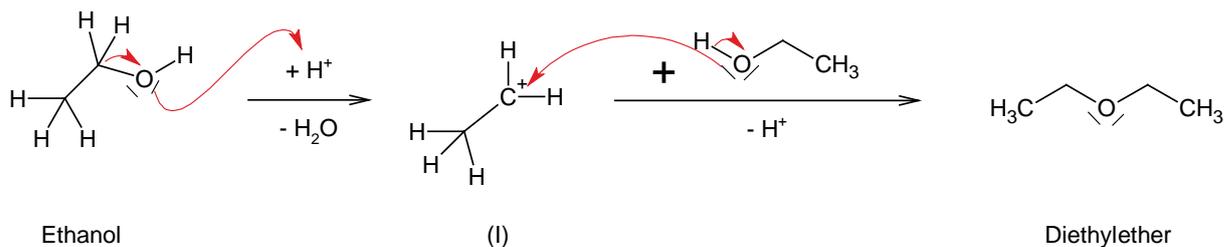


Abb. 5: Chromatogramm des Ethens.

Das Ethen ergab genau einen Peak bei 38 sec. Das Diagramm zeigt, dass es sich bei dem analysierten Gas um reines Ethen handelte. Damit kann das dargestellte Ethen als Referenzgas für das Gasmisch 4) und 5) verwendet werden. Zudem wird ein negativer Aus-

schlag bei etwa 55 sec registriert. Dieser Negativausschlag ist charakteristisch für Diethylether. Dieser Ether wird in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Ethen-Darstellung gebildet. Durch Protonierung des O-Atoms der Alkohol-Gruppe des Ethans wird ein Wassermolekül vorgebildet, welches als Abgangsgruppe das Molekül verlässt. Es kommt zur Bildung eines Carbokations (I), das einen stark elektrophilen Charakter besitzt. Nun greift ein weiteres Ethanol-Molekül mit einem freien Elektronenpaar des O-Atoms als Nucleophil an. Durch den starken Elektronensog des Sauerstoffatoms wird fast gleichzeitig am O-Atom deprotoniert. Als Produkt wird Diethylether gebildet.



3) Die Messung des PE-Pyrolysegases ergab folgendes Chromatogramm.

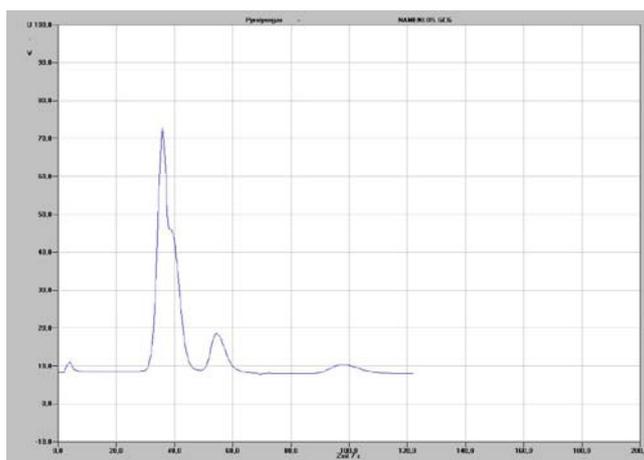


Abb. 6: Chromatogramm des PE-Pyrolysegases.

Es ist ein großer Peak mit Schulter bei 38 sec, sowie ein kleiner Peak bei 55 sec und ein sehr schwacher Peak bei 95 sec erkennbar. Die schwachen Peaks sind Hinweise auf einen kleinen Anteil an C3-Kohlenstoffketten (Propan, Propen) (55 sec) und C4-Kohlenstoffketten (Butan, Buten) (95 sec) im Pyrolysegas. Der große Peak charakterisiert das Ethen, welches am schnellsten durch den Schlauch des GC diffundiert. Dabei entsteht die Schulter durch einen Anteil an Ethan im Pyrolysegas. Ethan benötigt zur Diffusion durch den Schlauch etwas mehr Zeit als Ethen aufgrund des höheren Wasserstoffanteils im Molekül.

4) Die Referenzmessung des PE-Pyrolysegases mit Ethen ergab folgendes Chromatogramm.

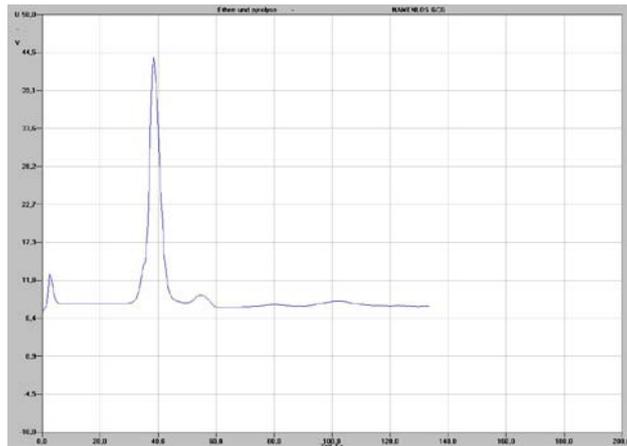


Abb. 7: Chromatogramm des PE-Pyrolysegases mit Ethen.

Es ist ein großer Peak bei 38 sec sowie ein kleiner Peak bei 55 sec registriert worden. Durch den großen Ausschlag bei 38 sec kann der Hauptbestandteil des Gasgemisches als Ethan/ Ethen identifiziert werden. Der kleine Peak bei 55 sec zeigt die C3-Fraktion des enthaltenen PE-Pyrolysegases an. Alle übrigen Ausschläge der Kurve sind zu klein um zuverlässige Aussagen treffen zu können. Sie sind jedoch ein Hinweis auf geringe Anteile an höherkettigen Alkanen und Alkenen, die bei der Pyrolyse gebildet wurden.

Wird das Chromatogramm der Ethen-Darstellung (Abb. 6) zu einem Vergleich herangezogen, so kann folgende Beobachtung gemacht werden. Der Peak der C3-Fraktion (55 sec) ist nur halb so groß wie auf dem Chromatogramm der Ethen-Darstellung (Abb. 6). Das PE-Pyrolysegas ist nur zu etwa 50 % in der Probe enthalten. Durch einen Verdünnungseffekt beim Mischen der Proben fällt auch der Ausschlag des Peaks um 50 % geringer aus. Im Gegensatz dazu fällt die Ausprägung des Ethan/ Ethen Peaks (38 sec) in beiden Chromatogrammen etwa gleich groß aus. Durch große Ethan/ Ethen Anteile in beiden Gasen kam es zu einem Überlagerungseffekt, der sich in einem konstant hohen Peak äußerte. Aus dem Befund kann geschlossen werden, dass das PE-Pyrolysegas zu einem großen Teil aus Ethan/ Ethen bestand.

Der große Anteil des Ethans/ Ethens im PE-Pyrolysegas kann mit der hohen Wärmezufuhr erklärt werden. Durch das Erhitzen über der Bunsenbrennerflamme wurde eine ausreichend große Menge an Wärme zugeführt, um das Polyethen in sehr kurzkettige Radikale zu spalten, welche sich bevorzugt zu Ethan/ Ethen (evtl. auch zu einem kleinen Anteil Ethan) rekombiniert haben.

5) Die Referenzmessung des Ethens mit dem Feuerzeuggas ergab folgendes Chromatogramm.

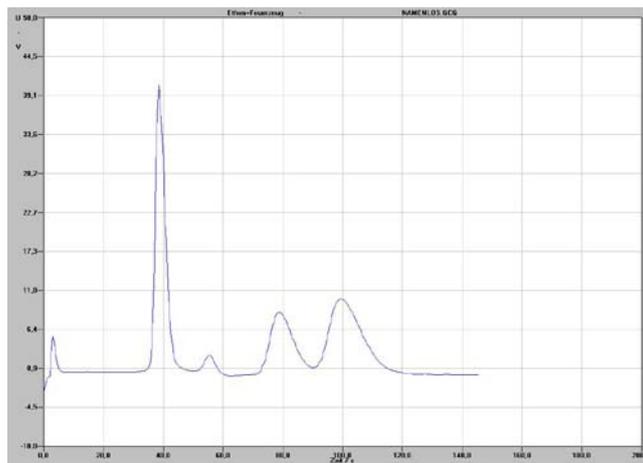


Abb. 8: Chromatogramm des Ethens mit Feuerzeuggas.

Es ist jeweils ein Peak bei 38 sec, 55 sec, 78 sec und 98 sec erkennbar. Der erste Peak ist am größten und kann dem Ethen zugeordnet werden. Die drei weiteren Peaks können dem Propan (55 sec), dem Iso-Butan (78 sec) und dem Butan (98 sec) zugeordnet werden. Aus dem Diagramm lässt sich ableiten, dass sich das Feuerzeuggas tatsächlich aus längererkettigen Gasen als dem Ethen zusammensetzt.

Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

Der Versuch kann wie folgt in die Themengebiete des hessischen Lehrplans (G8) eingebettet werden.

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
7G.1	1.4 Trennverfahren für Stoffgemische: Homogene und heterogene Stoffsysteme: Trennverfahren für Stoffgemische an Beispielen aus Alltag, Industrie und Umwelt kennen lernen und erörtern. Labortechniken anwenden: Chromatographie.
10G	Gaschromatographie: Auswertung einfacher Gaschromatogramme (Kohlenwasserstoffe, Alkanole etc.).

2. Aufwand

Für den Versuch werden ein Lowcost-GC und ein Computer benötigt. Ein Computer sollte standardmäßig an jeder Schule verfügbar sein. Der Lowcost-GC indes stellt eine Besonderheit dar, die nicht zwingend zur Grundausstattung einer Chemiesammlung zählt. Die verwendeten Chemikalien sind sehr preiswert und werden nur in Kleinstmengen benötigt. Die Kosten dieses Versuchs sind dennoch recht hoch, da die Anschaffung eines Lowcost-GC berücksichtigt werden muss. Der Versuch kann inklusive Vor- und Nachbereitung innerhalb einer Doppelstunde durchgeführt werden. Damit ist dieser Versuch gut für den Unterricht geeignet.

3. Durchführung

Die Darstellung der Gase ist einfach und funktioniert zuverlässig. Alle Chemikalien sind nach HessGiss für Schülerversuche zugelassen. Die Gaschromatographie ist ein zuverlässiges Verfahren zur Auftrennung von Gasgemischen. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten ist in diesem Versuch eindeutig möglich. Da in der Regel nur ein Gaschromatograph zur Verfügung steht, sollte bei der Planung als Schülerversuch beachtet werden, dass jeweils nur eine Schülergruppe an dem Gerät arbeiten kann.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: **Chemie und Schule**, 2/1999, S. 11 – 14.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, **Organische Chemie, Dritte Auflage**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- Reinhard Brückner, **Reaktionsmechanismen, 3. Auflage**, Elsevier GmbH, München, 2004.
- Charles E. Mortimer, Ulrich Müller, **Chemie, das Basiswissen der Chemie**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank**, Zugriff: 12.05.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.