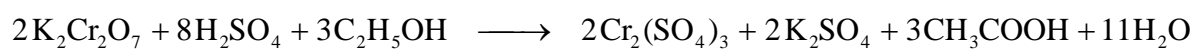


Gruppe 6 – Pflichtversuch

Alkoholtest mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat

Reaktion/ Strukturformeln:



orange

grün

Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 min
 Versuchsdurchführung: 30 min
 Nachbereitung 15 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
Schwefelsäure konz.	H ₂ SO ₄	2 mL	35	26-30-45	C	S 1
Kaliumdichromat	K ₂ Cr ₂ O ₇	Spatelspitze	45-46-60-61-8-21-25-26-34-42/43-48/23-50/53	53-45-60-61	O, T ⁺ , N	Keine Schülerexperimente erlaubt. (*)

(*) Ersatzstoffprüfung ist besonders wichtig.

Geräte und Materialien:

- Reagenzglas
- Rohrzange
- Tesafilmstreifen
- Glaswolle
- Luftballon
- Silicagel
- Becherglas
- Pulvertrichter

Versuchsaufbau:



Abb. 1.: Vorbereitetes Teströhrchen. In einem Glasröhrchen befindet sich zwischen zwei Glaswollepfropfen Silicagel, welches ein Schwefelsäure-Dichromat-Gemisch trägt. Der Luftballon ist mit wenigen Tropfen Alkohol gefüllt.

Versuchsdurchführung:

In einem Becherglas wird in 2 mL konzentrierter Schwefelsäure 1 Spatelspitze Kaliumdichromat gelöst. Anschließend wird die Lösung mit einigen Gramm Silicagel gemischt. Nun nimmt man ein Reagenzglas und entfernt das geschlossene Ende durch Abbrechen mit einer Rohrzanze. Um das weitere Absplittern von Glas an der Bruchstelle zu verhindern, wird diese mit einem Tesafilmstreifen umwickelt. Dieses Ende wird nun mit Glaswolle verschlossen. Jetzt wird das Silicagel-Gemisch in das vorbereitete Röhrchen gefüllt und das offene Ende ebenfalls mit Glaswolle verschlossen. Ein Luftballon wird mit einigen Tropfen Ethanol gefüllt und an das unversehrte Ende des Röhrchens geklemmt. Man wartet nun einige Minuten ab.

Beobachtungen:

Bevor der Luftballon mit der Ethanol-Probe angeklemt wurde war das Silicagel mit dem Schwefelsäure-Dichromat-Gemisch orange-braun gefärbt.



Abb. 2.: Teströhrchen vor Anklebmen des Luftballons.

Etwa 10 min nach dem Anbringen der Ethanol-Probe war etwa $\frac{1}{4}$ der Testsubstanz auf der Seite des Luftballons smaragdgrün gefärbt. Nach weiteren 10 min war etwa die Hälfte der Testsubstanz auf der Luftballonseite tief grün gefärbt.

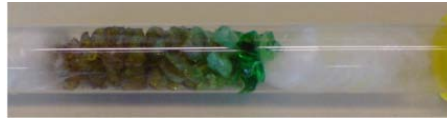


Abb. 3.: Grünfärbung der Testsubstanz nach 20 min.

Da keine weitere Veränderung wahrgenommen werden konnte wurde der Versuch nach 25 min Abgebrochen.

Entsorgung:

Das Teströhrchen wurde samt Testsubstanz in die Feststofftonne gegeben. Trockene Reste des Silicagel-Schwefelsäure-Dichromat-Gemisches wurden ebenfalls in der Feststofftonne entsorgt. Die wässrigen Lösungen, die beim Reinigen der Glasgefäße anfielen wurden neutralisiert und in den Sammelbehälter für anorganische Lösungsmittel gegeben.

Fachliche Analyse:

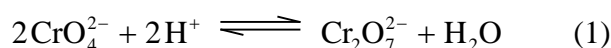
Ethanol, auch bekannt als Genussalkohol, ist Bestandteil von alkoholischen Getränken. Aufgrund seiner pharmakologischen Wirkung zählt es zu den Hypnotika. Ethanol übt eine unspezifische, reversible Wirkung auf das Zentrale Nervensystem des Körpers aus, was sich in zunehmender Euphorie, Enthemmung, Desorientierung und abnehmender Urteilsfähigkeit äußern kann. Ethanol zählt zu den Zellgiften. Übermäßiger Alkoholkonsum kann zu Ohnmacht, Koma oder sogar Eintritt des Todes führen.

Etwa 95 % des aufgenommenen Alkohols werden im Körper (hauptsächlich in der Leber) zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut. Die übrigen 5 % werden mit dem Urin ausgeschieden. Der Abbau von Ethanol erfolgt linear mit der Zeit. Der Organismus eines Erwachsenen kann ungefähr 10 mL reines Ethanol pro Stunde abbauen. Diese Menge entspricht etwa einer halben Flasche Bier, einem halben Glas Wein oder einem Glas Schnaps. Solche Vergleiche können jedoch nur grobe Richtwerte angeben. Der Alkoholspiegel eines Menschen setzt sich aus vielen unterschiedlichen Parametern wie z. B. dem Körpergewicht, dem Alkoholgehalt des Getränks und der Geschwindigkeit mit der es verzehrt wurde zusammen. Er kann damit bei gleicher Verhaltensweise unterschiedlicher Personen stark variieren.

Gegenwärtig darf in der Bundesrepublik Deutschland bei Überschreiten eines Blutalkoholspiegels von 0,5 ‰ kein Kraftfahrzeug mehr geführt werden. Nach aktuellen Bestrebungen der Drogenbeauftragten der Bundesregierung, Sabine Bätzing, wird zurzeit über eine Senkung dieses Grenzwertes auf 0,3 ‰ nachgedacht (Stand 28.02.09).

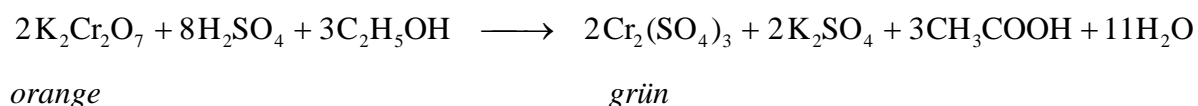
Um die Einhaltung dieses Grenzwertes zu gewährleisten sind Alkohol Testverfahren bei Verkehrskontrollen notwendig. Ein Schnelltest, der vor Einführung elektronischer Geräte von der Polizei benutzt wurde basiert auf einer Redoxreaktion mit dem Dichromat-Anion. Über den Farbwechsel vom Orange des Chrom(VI) zum Grün des Chrom(III) in Gegenwart von Alkohol in der Atemluft, kann der generelle Konsum von Alkohol nachgewiesen werden und ggf. zu genaueren Blut- und Urinuntersuchungen veranlassen. Die wissenschaftliche Grundlage dieser Nachweisreaktion ist die Diffusion von Blutalkohol über die Lungen in die Atemluft.

Als Testsubstanz verwendet man schwefelsaures Dichromat. Das saure Milieu wählt man, da die Oxidationswirkung des Dichromats in saurer Umgebung deutlich größer als in basischer Umgebung ist. In der Lösung stellt sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem gelbfarbenen Chromat CrO_4^{2-} und dem orangefarbenen Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ein.



Durch den niedrigen pH-Wert, wird das Gleichgewicht gemäß des Prinzips des kleinsten Zwangs nach rechts verschoben. Die Schwefelsäure-Dichromat-Lösung nimmt eine intensive Orangefärbung an. Als Trägermaterial dieses Gemisches kann z. B. ein Silicagel verwendet werden. Es ist stark hygroskopisch und nimmt das nach obiger Reaktionsgleichung gebildete Wasser sofort auf. Auch dieser Effekt sorgt für die Lage des Gleichgewichts auf Produktseite. Ähnlich wie Aktivkohle besitzt Silicagel eine sehr große Oberfläche (bis zu $800 \text{ m}^2/\text{g}$), an der das Dichromat anhaften kann.

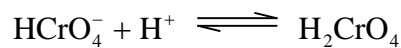
Sind Alkohol Moleküle anwesend, so werden sie vom Chrom(VI) zunächst zum Aldehyd, in einem zweiten Schritt dann zur Carbonsäure oxidiert. Als weiteres Produkt wird das grünfarbene Chrom(III) gebildet. Die Gesamtreaktion kann in der folgenden Reaktionsgleichung ausgedrückt werden.



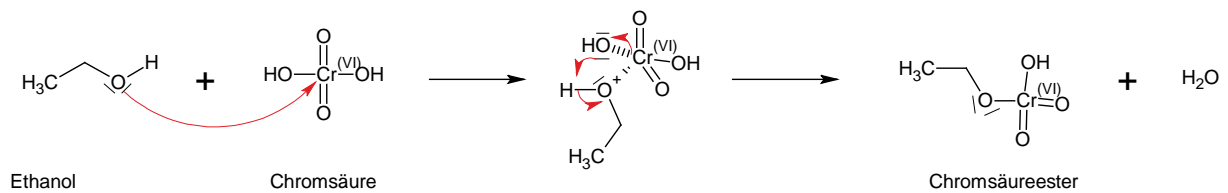
Die Gesamtreaktionsgleichung suggeriert, dass das Ethanol direkt vom Dichromat-Molekül zur Carbonsäure oxidiert wird. Tatsächlich ist die Reaktion in vielen Einzelschritten zu betrachten.

Zunächst reagiert ein Methanolmolekül mit einem Chromsäuremolekül zu einem Chromsäureester und einem Wassermolekül. Das Chromsäuremolekül entsteht gemäß der Rückreaktion

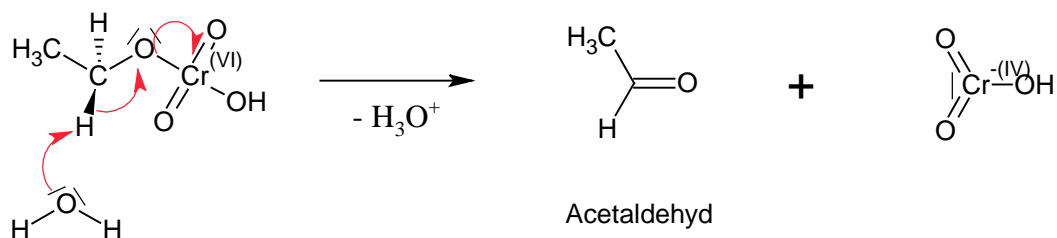
der Gleichung (1) und der anschließenden Protonierung des Hydrogenchromats durch ein Proton der Schwefelsäure.



Das freie Elektronenpaar des O-Atoms der Alkohol-Gruppe greift nun direkt am Chromatom der Chromsäure an. Das Proton des gebildeten einfach positiv geladenen Sauerstoffatoms wird nun abgespalten um einen stabileren Zustand zu erreichen. Gleichzeitig wird eine Hydroxy-Gruppe der Chromsäure protoniert und als Wassermolekül abgespalten, da das Chrom sonst 7-fach positiv geladen wäre. Es bildet sich ein Chromsäureester, bei dem das Chromatom immer noch die Oxidationszahl 6 trägt.

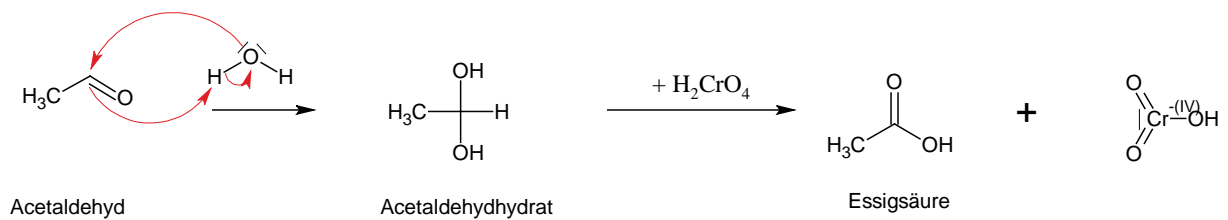


Der nächste Schritt gleicht dem Mechanismus einer E2-Reaktion. Ein Wassermolekül, das als milde Base fungiert, entfernt eins der Protonen, die zum Alkohol-Sauerstoffatom benachbart sind. Das frei gewordene Elektronenpaar klappt nun zum Sauerstoffatom. Unter Mitnahme des Cr-O-Bindungselektronenpaars tritt HCrO_3^- aus dem Molekül aus. Als weiteres Zwischenprodukt bildet sich Acetaldehyd. Das Chrom hat nun die Oxidationszahl (IV). In saurer Umgebung hat dieser Stoff die Farbe Grün.



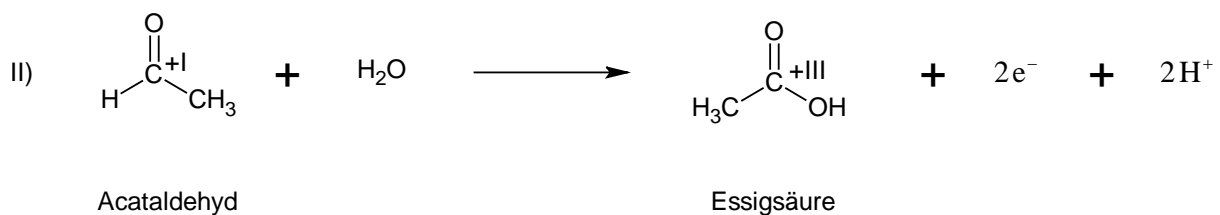
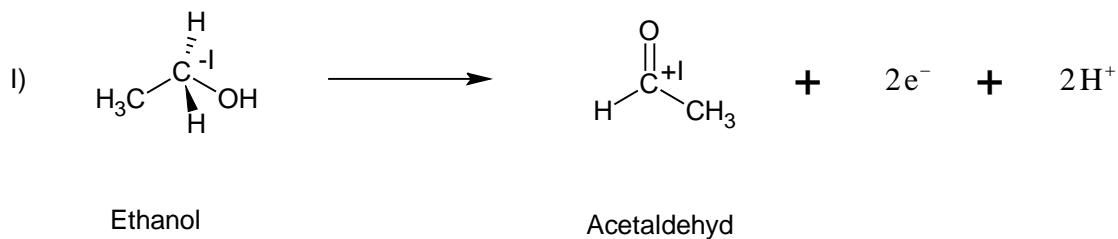
Die Chrom(IV)-Verbindung kann auf zweierlei Weise weiter reagieren. Eine Möglichkeit der Folgereaktion besteht in einer Disproportionierung zu Chrom(III) und Chrom(V). Das Chrom(IV) und das Chrom(V) haben weiterhin ein großes Oxidationspotential und stehen für weitere Oxidationsreaktionen zur Verfügung. Am Ende der Reaktionskette ist das Chrom(VI) vollständig zum Chrom(III) reduziert worden. Das Chrom(III) hat eine intensiv grüne Farbe. Als Reduktionsmittel steht aber nicht nur der Alkohol zur Verfügung. Analog zum Mechanismus der Oxidation des Alkohols zum Aldehyd, kann das Aldehydhydrat zur Carbonsäure oxidiert werden. Zur Hydratation greift ein freies Elektronenpaar eines Wassermoleküls am C-Atom der Carbonylgruppe des Aldehyds an. Eines der Protonen des entstehenden positiv geladenen Sauerstoffatoms wird durch das umklappende Elektronenpaar der C-O-

Doppelbindung abgefangen. Das Acetaldehydhydrat kann nun analog zum obigen Mechanismus mit der Chromsäure zur Essigsäure weiterreagieren.

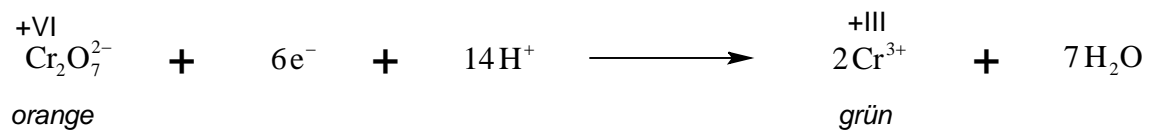


Die stattfindenden Redoxreaktionen können formal in die folgenden Oxidationsreaktionen I) und II) sowie in die Reduktionsreaktion gegliedert werden.

Oxidation:



Reduktion:



Dieser auf Farbumschlag basierende Nachweis von Alkohol in der Atemluft gilt mittlerweile als veraltet. Die aktuell verwendeten elektronischen Messgeräte basieren auf der Grundlage von Gaschromatographen, elektrochemischen Analysatoren und Infrarotspektrometern. Sollte einmal ein elektronisches Kontrollgerätee bei einer Verkehrskontrolle ausfallen, so wird der oben beschriebene Alkoholnachweis mit Dichromat auch heute noch verwendet.

Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

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

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
10G	<u>Alkanole</u> : Chemische Reaktionen (Verbrennung und unvollständige Oxidation); Anwendung von Oxidationszahlen; Oxidationsmittel (z.B. Kupfer(II)-oxid, Dichromat-Ionen, Permanganat-Ionen, Anode)
10G	<u>Ethanol</u> : Alcotest-Reaktion; physiologische Wirkung von Ethanol; soziale und gesundheitliche Aspekte des Alkoholmissbrauchs. (Fakultativ)
11G.1	<u>Alkanole</u> : Reaktionen der Alkanole; Reaktionstyp der Substitution; Redox-Reaktionen primärer und sekundärer Alkanole; Unterschied zu tert. Alkanolen.
11G.1	<u>Alcotest-Reaktion</u> : Erstellen einer Redox-Gleichung (Nachweis der Elektronenübertragung; galvanisches Element). (Fakultativ)

2. Aufwand

Die verwendeten Glasgeräte sind Bestandteil der Grundausrüstung einer Chemie Sammlung. Vor Versuchsbeginn sollte geprüft werden, ob eine Rohrzange verfügbar ist, um das Reagenzglas bearbeiten zu können. Die verwendeten Materialien (Reagenzglas, Luftballon) sind sehr preiswert. Die benötigten Chemikalien werden in sehr kleinen Mengen verbraucht, so dass der Versuch insgesamt keine großen Kosten verursacht. Die Bearbeitung des Reagenzglases verlangt einiges an Geschick um es in die gewünschte Form zu bringen. An dieser Stelle sollte etwas Zeitpuffer eingeplant werden, da eventuell mehrere Versuche erforderlich sind. Es sollte beachtet werden, dass es etwa 10 - 15 min dauern kann, bis eine sichtbare Verfärbung eintritt. Der Versuch ist in einer Doppelstunde durchführbar, kann aber auch gut im Vorfeld vorbereitet und damit innerhalb einer Schulstunde durchgeführt werden. Insgesamt eignet sich das Experiment gut für die Schule.

3. Durchführung

Der Farbumschlag des Schwefelsäure-Dichromat-Gemisches ist gut aus der Nähe wahrnehmbar. Aus größerer Entfernung ist der Effekt nicht zu sehen, so dass die Schüler nah an das Teströhrchen herankommen müssen. Es sollte ausreichend Zeit eingeplant werden, da es lange dauern kann, bis das Ethanol in die Gasphase übergegangen ist und durch das Teströhrchen geleitet wird. Ist dies geschehen, so funktioniert der Versuch sehr zuverlässig.

Das verwendete Kaliumdichromat ist nach HessGiss für Schülerversuche verboten. Zudem ist für diesen Stoff eine Ersatzstoffprüfung vorgeschrieben. Dennoch ist das Experiment gut als Demonstrationsversuch geeignet.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: www.chids.de, Zugriff: 30.05.09.
- 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.
- Charles E. Mortimer, Ulrich Müller, **Chemie, das Basiswissen der Chemie**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- Reinhard Brückner, **Reaktionsmechanismen, 3. Auflage**, Elsevier GmbH, München, 2004.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank**, 2009, Zugriff: 01.06.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.
- www.welt.de/politik/article3104228/Drogenbeauftragte-will-Promillegrenze-bald-senken.html, Zugriff: 19.06.09.