

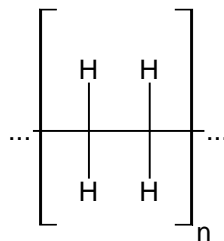
**Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)**

Torsten Lasse  
 Leitung: Dr. P. Reiß  
 WS 2008/09

Assistentin: Beate Abé

**Schulversuch (Gruppe 3/Assistentenversuch):  
 Pyrolyse von LDPE sowie Folgeversuche mit dem Pyrolysegas**

Diverse Versuche werden mit Ethen durchgeführt, zuvor erfolgt die (Rück-)Gewinnung von Ethen durch Pyrolyse eines Polyethylen (PE)-Gefrierbeutels. Damit zielt dieser Versuch auf möglichst geringen Aufwand und Kosten ab und ist somit auf schulische Bedingungen angepasst.



Polyethylen

**Chemikalien und eingesetzte Substanzen, Naturprodukte**

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrenkennzeichnung / Bemerkung	Schuleinsatz (Soester Liste)
Bananen-Frucht aus Musa ( <i>Musaceae</i> ) -unreif-	-	3 (hier: 4)	-	-	-	-
Ethen (entstehendes Pyrolysegas)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	nach Ergebnis	12	16-2-33-9	F <sup>+</sup>	SI
Natriumcarbonat (Waschsoda)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	nach Bedarf	36	2-22-26	Xi	SI
Kaliumpermanganat	KMnO <sub>4</sub>	wenige Kristalle	8-22	2	Xn, O / stark wassergefährdend!	SI

**Geräte und Materialien**

PE-Gefrierbeutel (mind. 3)  
 Reagenzglas 16/160 mm - hitzebeständig -  
 Reagenzglas

Einwegspritzen (etwa 10 x 20 ml, ggf. auch entsprechendes Volumen an 10-mL- oder 50-mL-Spritzen), Kanülen, Schmirgelpapier, Silikonöl  
Bunsenbrenner  
Gefrierbeutelverschlüsse 2 x (hier: 3)  
Klebeband  
Filmdose  
Weichgummistopfen  
PVC-Litzenkabelisolierung

### Versuchsaufbau



Abbildung 1: Vorbereitung zur Pyrolyse



Abbildung 2: Aufbau einer provisorischen Gaswaschflasche

### Durchführung und Beobachtung

### *Gewinnung von Ethen durch Pyrolyse von LDPE*

Ein hitzestabiles Reagenzglas wurde mit klein geschnittenen Streifen von einem 1 L-PE-Gefrierbeutel zu etwa 1/3 gefüllt. Ein passender Weichgummistopfen wurde mit einer Spritzenkanüle (vorsichtig!) durchstoßen (und die Kanüle nachfolgend an der nach innen gerichteten spitzen Seite sicherheitshalber etwas eingekürzt) und die Apparatur leicht schräg unter dem Abzug befestigt. (siehe Abbildung 1).

Nun sollten die vorhandenen Spritzen auf ihre Leichtgängigkeit überprüft werden. Der später entstehende Druck im Reagenzglas soll durch die Kanüle in die Spritze entweichen können, dafür muss die Spritze ggf. etwas manipuliert bzw. angepasst werden. In diesem Falle war es ausreichend, den Spritzenkolben mit feinem Schmirgelpapier anzurauen und nachfolgend mit etwas Silikonöl einzufetten.



**Abbildung 3: Während des Versuches. Im Reagenzglas ist die Schmelze zu erkennen.**

Mit der rauschenden Flamme des Bunsenbrenners wurde nun der untere Teil des Reagenzglases erhitzt, es bildete sich eine Schmelze mit aufsteigenden weißlichen Dämpfen (siehe Abbildung 3). Eine 10-mL-Spritze wurde auf die Kanüle aufgesteckt und die ersten aufgenommenen 20 mL (2 x 10 mL) verworfen.

Aufgrund der Leichtgängigkeit füllten sich die Spritzen fast von allein, ggf. musste mit der Hand etwas nachgeholfen werden, um einen allzu großen Überdruck im Reagenzglas zu vermeiden.

Im Nachfolgenden konnten auf die beschriebene Art und Weise mehrere 10- und 20-mL-Spritzen mit dem entstehenden Gas gefüllt werden. Nach einiger Zeit reduzierte sich die Ausbeute merklich. Gelegentlich wurde das Reagenzglas in der Halterung etwas gedreht, damit

eine gewisse Durchmischung des Ansatzes gewährleistet wurde. Der Vorgang wurde lediglich v.a. zwecks Abkühlung im oberen Bereich kurzzeitig unterbrochen, als die aufsteigende Schmelze drohte die Kanülenspitze zu verstopfen. Traten weißliche Schwaden auch in die Spritze über, so war dies vernachlässigbar, da sich diese später in der Spritze absetzten.

Somit konnten in verschiedenen Spritzen etwa 160 mL Pyrolysegase (bzw. Ethen) aufgefangen werden. Diese wurden in den Spritzen zwischengelagert und mit dem Kanülenschutz abgedichtet.

#### *Test auf Brennbarkeit*

Eine Filmdose wurde mit Seifenlösung (Waschsoda) gefüllt und Pyrolysegas aus einer Spritze langsam eingeleitet. Die aufsteigenden Blasen sammelten sich an der Oberfläche der Lösung und konnten durch ein Feuerzeug entzündet werden (siehe Abbildung 4). Direkt aus der Spritze gedüstes Gas konnte ebenfalls mit einem Feuerzeug entzündet werden.



**Abbildung 4: Test auf Brennbarkeit**

#### *Test auf Wasserlöslichkeit*

Ein Reagenzglas wurde zu einer provisorischen Gaswaschflasche umgebaut (siehe Abbildung 2). Dabei wurde ein passender Weichgummistopfen mit 2 Kanülen (vorsichtig!) durchbohrt. Eine Kanüle wurde stark eingekürzt, die andere Kanüle musste bis etwa zum Boden des Reagenzglases durch eine provisorische Konstruktion, bestehend aus einer PVC-Litzenkabelisolierung, verlängert werden. Das Reagenzglas wurde nun mit Wasser (Aq. Dest.) gefüllt und mit dem präparierten Stopfen verschlossen. Dabei musste sich die kürzere Kanüle oberhalb der Wasserschicht befinden. Nun wurden eine leere 20-mL-Spritze auf die kürzere Kanüle, eine mit dem Pyrolysegas gefüllte 20-mL-Spritze auf die andere Kanüle aufgesetzt. (siehe Abbildung 2). Das Gas wurde nun langsam in die Waschflasche gedrückt, stieg in Blasen auf und sammelte sich, vermischt mit der Luft im Reagenzglas, in der zweiten Spritze. Es ließ sich keine

Volumenveränderung an der zweiten Spritze feststellen. Somit war offenbar die Wasserlöslichkeit sehr gering bzw. nicht vorhanden. Im Nachhinein bestätigte sich, dass das Gas, auch nach dem Durchspülen, entzündet werden konnte. Durch das entstehende, ggf. zur Explosion neigende Luft/Gas-Gemisch wurde es jedoch vermieden, eine Entzündung an der Spritze direkt vorzunehmen. Hierfür wurde wieder die zuvor angesetzte Seifenlösung verwendet.

Sinnvollerweise sollte zum Gelingen dieses Versuches der gasdichte Aufbau der Apparatur getestet werden.

#### *Test auf ungesättigte Verbindungen*

In ein Reagenzglas wurde 0,5 cm hoch Waschsoda gegeben, mit Wasser (Aq. Dest.) aufgefüllt und geschüttelt. Nun wurden wenige Kaliumpermanganat-Kristalle zugeführt, daraufhin bildete sich nach dem vollständigen Lösen eine homogene schwach-violette Lösung (siehe Abbildung 4). Nun wurde eine 20-mL-Spritze mit Pyrolysegas mit der Kanüle in den oberen Bereich der Lösung gehalten und langsam das Gas eingedüst. Im oberen Bereich der Lösung, d.h. im dem Gas ausgesetzten Bereich, trat eine zunehmende Farbveränderung zum Bräunlichen bis hin zur vollkommenen Entfärbung ein. Anhand des Kontrastes zur unveränderten Lösung im unteren Bereich wurde die Farbveränderung besonders deutlich (siehe Abbildung 5).



Abbildung 4: Vor dem Versuch



Abbildung 5: Braun- u. Entfärbung

#### *Reifebeschleunigung von Bananen durch Ethen*

Für diesen Versuch werden 3 gleich beschaffene, unreife (grünliche) Bananenfrüchte benötigt. 2 Bananen wurden in jeweils einen PE-Gefrierbeutel gegeben und durch Gefriersackverschlüsse

gasdicht verschlossen. In einen Gefrierbeutel wurden nun mittels Kanüle 40 mL Pyrolysegas eingeführt und die Stichstelle mit Klebeband luftdicht abgedichtet. Zum experimentellen Vergleich dienten die unbegaste Banane im Gefrierbeutel sowie die offen gelagerte Banane (siehe Abbildung 6).

Im Laufe der nächsten Tage wurde der Fortschritt im Reifungsprozess verglichen. Dabei wurden die Umgebungsbedingungen für alle 3 Bananen gleich gehalten. Es stellte sich heraus, dass nach 4 Tagen ein geringfügig größerer Reifungsfortschritt bei der mit Pyrolysegas begasten Banane feststellbar war (siehe Abbildung 7).

*Anmerkung:* Es wurde eine weitere Banane in einem Gefrierbeutel begast und ebenfalls beobachtet. Hier ließ sich keine beschleunigte Reifung nach 4 Tagen erkennen!



**Abbildung 6: Unmittelbar nach der Begasung**



**Abbildung 7: 4 Tage nach der Begasung**

Links: Banane offen gelagert; Mitte: Unbegast im Gefrierbeutel; Rechts: Begast im Gefrierbeutel

## Entsorgung

Überschüssige Ethen-Gase können unter dem Abzug entlassen werden. Das mit dem erstarrten PE-Rückstand verunreinigte Reagenzglas konnte erkaltet, wie auch andere anfallende Feststoffe, dem Festmüll zugeführt werden. Reste des Kaliumpermanganats sollten dem anorganischen Lösungsmittelabfall bzw. dem Festmüll zugeführt werden, in (flüssiger) Verbindung mit organischen Stoffen dem organischen Lösungsmittelabfall.

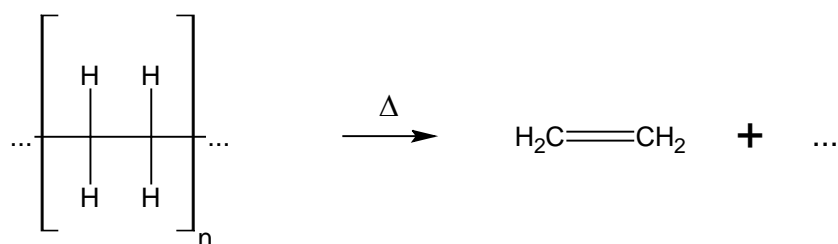
## Fachliche Analyse

Polyethylen (Polyethen, PE) ist ein weitverbreiteter thermoplastischer Kunststoff. Durch seine lebensmittelreinen Eigenschaften sowie durch seine Eigenschaft, geschmacks- und geruchsneutral zu sein, eignet er sich hervorragend für vielseitige Verwendungen in der Lebensmittelindustrie.



Die auftretenden Verzweigungen sind verantwortlich für die relativ geringe Dichte des LDPE (etwa  $0,92 \text{ g/cm}^3$ ). Als biegsamer und sehr elastischer Kunststoff, sog. weiches Polyethylen (Smp. zwischen  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ), eignet er sich u.a. für Folien, Filme und Zahnräder.

Bei der hier durchgeführten thermischen Spaltung werden die Polymere unter sehr hohen Temperaturen zu kleineren Molekülen gespalten (Pyrolyse) und das dabei entstehende Ethen (Ethylen) in Form von sog. Pyrolysegasen aufgefangen. Dies stellt damit eine Low-Cost-Variante zur Ethen-Gewinnung durch ‚Recycling‘ des entsprechenden Kunststoffes dar. Es können jedoch ebenfalls Nebenprodukte bei der Reaktion auftreten.



Durch die Tests auf Wasserlöslichkeit, auf Brennbarkeit und auf ungesättigten Charakter konnte in diesem Versuch mit einfachen Methoden das Vorhandensein des Ethens nachgewiesen werden. Der Test auf vorhandene ungesättigte Bindungen verlief positiv. Er beruht auf dem Prinzip der Baeyerschen Probe mit Kaliumpermanganat-Lösung und wird in der analytischen Chemie häufig verwendet.

Der eigentliche, spezifische Nachweis des Ethens in dieser Versuchskette konnte jedoch durch die erfolgreich durchgeführte Nachreifung der Banane erreicht werden. Ethen ist als Pflanzenhormon schon seit Mitte des 20. Jahrhunderts bekannt. Sein einfacher chemischer Aufbau hebt das Ethen deutlich von anderen Pflanzenhormonen ab. Die Pflanze synthetisiert das Hormon über die Vorstufe der Aminosäure Methionin. Das Gas kann dabei leicht aus den Geweben freigesetzt werden und diffundiert in der Gasphase der Interzellularen sowie außerhalb der pflanzlichen Gewebe.

Als Wirkungen des Ethens ist neben der Beeinflussung von Samen- und Keimlingswachstum, Zelldifferenzierung, Blütenbildung, Seneszenz und Abscission vor allem der Einfluss auf die Fruchtreife beschrieben worden. Heutzutage werden vielfach unreife Früchte in speziellen Lagerhallen mit Ethen begast, um eine koordinierte, gleichmäßige Fruchtreife zu erhalten. Alternativ wird eine Flüssigkeit auf die Früchte versprüht, die durch eine gleichmäßige und zeitlich besser planbare Ethenabspaltung eine entsprechende Begasung ermöglichen. Nur Früchte, die ein sog. Klimakterium besitzen (eine gesteigerte pflanzliche Atmung), können mit derartigen Methoden zur Fruchtreife angeregt bzw. es kann eine angeregte Fruchtreife



beschleunigt werden. Dazu gehören bspw. Äpfel, Oliven, Pfirsiche, Tomaten und Bananen. So kann etwa eine reife Banane sehr effizient unreife Tomaten zur schnelleren Reifung anregen.

Dabei bewirkt eine exogene Gabe des Ethens eine Anregung der Pflanze bzw. der Frucht, selbst Ethen (verstärkt) zu bilden. Diese autokatalytische Reaktion verstärkt die Wirkung der Ethengaben zusätzlich.

Zitrusfrüchte, Erdbeeren und Trauben besitzen kein Klimakterium, sie können durch Ethengaben nicht in ihrer Fruchtreife beschleunigt werden.

### **Methodisch-didaktische Analyse**

Der Zeitbedarf für diese Versuche ist relativ hoch. Die Vorbereitung, einschließlich der Überprüfung der vorhandenen Spritzen auf Leichtgängigkeit sowie die Kontrolle des gasdichten Aufbaus der Apparaturen, hat hier etwa (zusammengenommen) 1 1/2 Stunden in Anspruch genommen. Die Durchführung der Versuche dauerte ebenfalls etwa 1 1/2 Stunden, davon allein mindestens eine halbe Stunde für das Sammeln der Pyrolysegase. Zudem ist natürlich der Zeitbedarf für den Reifungsversuch aufgrund der 3-tägigen Beobachtung mit zu berücksichtigen. Die Nachbereitung dauert etwa 15 Minuten - es fallen nicht viele zu entsorgende Chemikalien an. Selbstverständlich lässt sich der Zeitaufwand entsprechend verringern, wenn nicht alle hier dargestellten Versuche durchgeführt werden.

Der Versuch kann im Rahmen der Behandlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der 10. Jahrgangsstufe durchgeführt werden. Durch den Bezug zu biologischen Themen bietet sich zudem eine Koordination mit dem entsprechenden Lehrplan des Faches Biologie an.

Die Materialien und die Chemikalien sollten an jeder Schule zur Verfügung stehen und bergen keine größeren Gefahren. Jedoch sollte bei einem etwaigen Schülerversuch darauf geachtet werden, dass, wenn möglich, die Kanülenspitzen eingekürzt (und damit auch weniger verletzungsgefährlich) werden. Ein Problem könnte die Beschaffung unreifer Bananen darstellen, hier müssen ggf. Geduld und Mühe aufgebracht und (erfolglose) Supermarkt-Besuche eingeplant werden.

Die Versuche ließen sich ohne bemerkenswerte Probleme durchführen; zudem sind sie aufgrund der selbst gebauten Apparaturen sowie durch die Gasgewinnung durch das ‚Recycling‘ sehr kostengünstig. Damit wird den Schülern ein komplexes Thema auf Grundlage bekannter und alltäglicher Gegenstände nähergebracht. Lediglich in seiner Anschaulichkeit erschien mir der

Versuch mit der provisorischen Gasflasche als weniger geeignet. Die geringe Wasserlöslichkeit kann nur veranschaulicht werden, wenn alle Durchführenden und Betrachter von der Dichtigkeit der Apparatur überzeugt sind. Weiterhin liefert der Nachreifungsversuch zwar ein positives, sichtbares Resultat, jedoch sind die Fortschritte in der Reifung (auch nach 4 bzw. 6 Tagen) nur geringfügig (und mit einer gewissen Erwartung des Ergebnisses) zu erkennen. Zudem lieferte der zeitgleiche Versuch mit einer weiteren begasten Banane aus mir nicht erklärbaren Gründen kein positives Ergebnis. Es sollte bei entsprechenden Experimenten der gasdichte Verschluss des Gefrierbeutels bzw. der Gefrierbeutel akribisch überprüft werden, da hier m.E. eine hohe Fehleranfälligkeit in diesem Versuch ursächlich sein kann.

### ***Literatur***

Becker HGO: Organikum; 22. Auflage 2004, Wiley-VCH, Weinheim

McMurry J: Organic Chemistry; 4. Auflage 1996, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, CA, USA

Taiz L, Zeiger E: Physiologie der Pflanzen; 2000, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin

#### *Idee aus:*

Chemie und Schule: „Banana Ripening Experiments“; Ausgabe 2 /1999, S. 9-11

#### *Weitere Quellen:*

Soester Liste 2003; <http://www.learn-line.nrw.de/angebote/gefahstoffdb/> ; Zugriff am 1.12.08

Hessischer Lehrplan Chemie G8; <http://www.kultusministerium.hessen.de/> ; Zugriff am 1.12.08