

Der Estercyclus – ein experimentelles Projekt zur Schulung ressourcenbewußten Denkens und Handelns

GÜNTHER HARSCH und REBEKKA HEIMANN

Am Beispiel einer cyclischen Reaktionssequenz (Abb. 1), deren Stoff- und Energiebilanz detailliert erfaßt wird, wollen wir Schülern Sinn und Grenzen des Recycling-Konzepts bewußt machen, um ihnen eine Erfahrungsgrundlage für ein erstes Verständnis von Ökobilanzen [1] zu ermöglichen und um etwaige Fehlvorstellungen lernwirksam zu korrigieren.

Konzept des Projekts

Die Reaktionssequenz umfaßt folgende Operationen:

1. Stufe: Alkalische Hydrolyse von Essigsäureethylester;

Isolierung, Identifizierung und Ausbeuteermittlung von Ethanol und Natriumacetat.

2. Stufe: Reaktion von Natriumacetat mit konzentrierter Schwefelsäure;

Isolierung, Identifizierung und Ausbeuteermittlung von Essigsäure und Natriumsulfat.

3. Stufe: Veresterung von Ethanol (aus Stufe 1) und Essigsäure (aus Stufe 2) mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator; Isolierung und Identifizierung von Essigsäureethylester (Variante A); Reinigung und Ausbeuteermittlung des Esters (Variante B); Neutralisation der Schwefelsäure; Isolierung und Ausbeuteermittlung von Natriumsulfat.

Der Reaktionssequenz vorgeschaltet ist ein kleiner analytischer Kurs, in dem die Schüler anhand von Blindversuchen erfahren, wie sich die Reinstoffe durch Nachweisreaktionen identifizieren lassen. [2] Das Verhaltensmuster der Prüfstoffe wird in abstrahierter Form (positiver bzw. negativer Testausfall) als Matrix (Tab. 1) festgehalten.

Im Rahmen dieser Erfahrungsbasis – sie ist schmal und bedarf der späteren Erweiterung, genügt aber für den aktuellen Zweck – können die Schüler folgendes erkennen: Mit dem Cernitratstest kann Ethanol, mit dem Rojahnstest Essigsäureethylester nachgewiesen werden. Der Bromthymolblau (BTB) test ist ein allgemeiner Säuretest, mit dem Eisenchloridtest können Essigsäure und Natriumacetat nachgewiesen werden. Mischungen zeigen ein additives Verhaltensmuster, wobei sich positive Testausfälle stets durchsetzen.

Am Beispiel dieser cyclischen Reaktionsfolge können Schüler durch eigenes Handeln und Erleben erfahren, daß stoffliches Recycling grundsätzlich möglich, aber nicht zum Nulltarif zu haben ist. Die Wiedergewinnung

des Esters erfordert den Einsatz von Energie, Zeit und Hilfsstoffen, die ihrerseits wieder zu Abfall werden und aufgearbeitet werden müssen. Jeder Aufarbeitungsschritt ist mit Ausbeuteverlusten verbunden. Je höher die Anforderungen bezüglich Reinheit und Ausbeute des Recycling-Esters, desto mehr Hilfsstoffe und Energie werden benötigt.

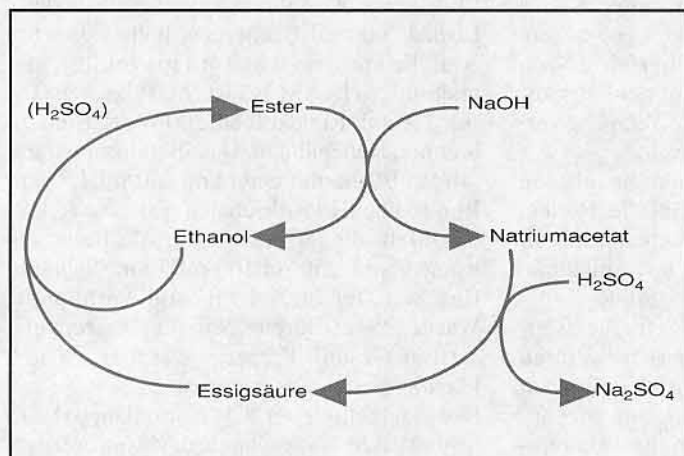
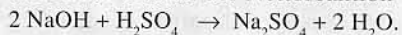


Abb. 1 Der Estercyclus
im Überblick

Tab. 1 Analytische Voraussetzungen, die die Schüler vor Konfrontation mit dem Estercyclus erworben haben müssen

	Ethanol	Essigsäure	Essigsäureethylester	Natriumacetat	verd. Schwefelsäure
Cernitratstest	+	-	-	-	-
BTB-Test	-	+	-	-	+
Eisenchloridtest	-	+	-	+	-
Rojahntest	-	-	+	-	-

Unter rein materiellen Kosten-Nutzen-Aspekten käme wohl niemand auf die Idee, einen Ester zu spalten, nur um ihn anschließend wieder mühe- und verlustvoll zu resynthetisieren auf Kosten der Nettoreaktion



Diese Neutralisationsreaktion könnte man durch direktes Vermischen von Natronlauge und Schwefelsäure billiger haben. Doch um den materiellen Nutzen geht es hier ja nicht. Der Estercyclus legitimiert sich durch die Einsichten, die er vermittelt. Er soll das Denken in Stoff- und Energiebilanzen fördern und zur Diskussion anregen, wann Recycling sinnvoll ist. Dabei wird deutlich, daß letztendlich eine Vermeidung oder Verringerung von Abfällen dem Recycling vorzuziehen ist. Um diese Einsichten zu ermöglichen und gleichzeitig einen Beitrag für einen umweltverträglichen Chemieunterricht zu leisten, wurden bei der Ausarbeitung der Versuche folgende Gesichtspunkte beachtet:

- Die Größe der Versuchsansätze ist so gewählt, daß aus einem möglichst geringen Stoffeinsatz ein möglichst großer Erkenntniswert herausgeholt wird. Bei Variante A wird ungefähr soviel Recycling-Ester gewonnen, wie zu seinem Nachweis benötigt wird. Nach Variante B wird zusätzlicher, reiner Ester zurückgewonnen, der für weitere Versuche verwendbar ist.
- Infolge der cyclischen Reaktionsführung entstehen keine organischen Abfälle. Der bei den Nachweisreaktionen entstehende Abfall ist aus didaktischen Gründen unvermeidbar, allerdings mengenmäßig sehr gering.
- Durch die Rückgewinnung des für die Esterabscheidung (zum Aussalzen) benötigten Natriumsulfats und die Isolierung des in den Stufen 2 und 3 durch Neutralisation entstandenen Natriumsulfats werden die anorgani-

schen Abfälle in eine für andere Zwecke wiederverwendbare Form gebracht. Durch Umkristallisieren könnte man daraus völlig reines Natriumsulfat gewinnen.

- Der Energieeinsatz ist minimiert. Sowohl die Esterhydrolyse als auch die Estersynthese werden ohne Erhitzen unter Rückfluß realisiert. Die Reaktionsdauer ist bei Variante A dennoch sehr kurz. Bei Variante B wird die Estersynthese durch einwöchiges Stehenlassen bei Raumtemperatur erreicht. Dies erhöht die Ausbeute ohne zusätzlichen Energieaufwand.

- Zum Einengen der Mutterlauge wird auf den Einsatz von Heizquellen verzichtet. Durch einwöchiges Stehenlassen verdunstet das Wasser von selbst. Langzeitversuche helfen also, Energie zu sparen.

Versuchsbeschreibungen

Geräte / Chemikalien

Wasserbad (600-ml-Becherglas hohe Form mit Alufolie umwickelt und mit Wasser gefüllt; keine Alufolie am Becherglasboden), Eisbad (600-ml-Becherglas hohe Form mit Alufolie umwickelt und mit Eis gefüllt), Magnetrührer (IKAMAG RCT), Piltzheizhaube (für 250-ml -Rundkolben, 200 Watt), Bunsenbrenner, Hebebühnen, Destillationsapparatur mit Schlifffthermometer und 250-ml/100-ml-Rundkolben, Plastikschalen, Erlenmeyerkolben, Meßzylinder, Porzellanschale, Reibschale und Pistill, 250-ml/100-ml/50-ml-Schraubflaschen, Trichter, 1-ml/5-ml-Vollpipette, Waage, 25-ml-Bürette, Stopfen, Reagenzgläser mit Gestell, Präparatgläsern, Spatel, Plastikpipetten, Indikatorpapier
Essigsäureethylester, 1 M Natronlauge (Maßlösung), 3 M Natronlauge, 6 M Natronlauge,

konzentrierte Schwefelsäure, 1 M Natriumsulfatlösung, 1 M Natriumcarbonatlösung, 1 %ige ethanolische Phenolphthaleinlösung, dest. Wasser, Nachweisreagenzien

Variante A

1. Stufe: Esterhydrolyse (7 Ansätze)

15 ml Essigsäureethylester (0,154 mol) werden in einer 250-ml-Schraubflasche mit 60 ml 3 M Natronlauge (0,180 mol) versetzt. Nach Verschließen der Flasche wird 2 min geschüttelt. Es entsteht höchstens ein ganz leichter Überdruck und Erwärmung. Die 2. Phase und der Estergeruch verschwinden.

Die Reaktionsmischung wird mit Hilfe eines Trichters in Apparatur a gefüllt und solange im siedenden Wasserbad destilliert, bis mindestens 6 ml Destillat erhalten werden (ca. 10 – 15 min; Wasserbad vorheizen; ggf. Wasser aus dem Boiler verwenden; Rührfisch einsetzen). Das als Wasserbad dienende Becherglas muß mit Alufolie umwickelt und auch oben um das Reaktionsgefäß herum damit abgedeckt sein. Die Dauer des Erhitzens (ab Zugabe der Reaktionsmischung) wird notiert. Für die Energiebilanz muß berücksichtigt werden, daß es ca. 30 min dauert, bis nicht vorgeheiztes Wasser siedet.

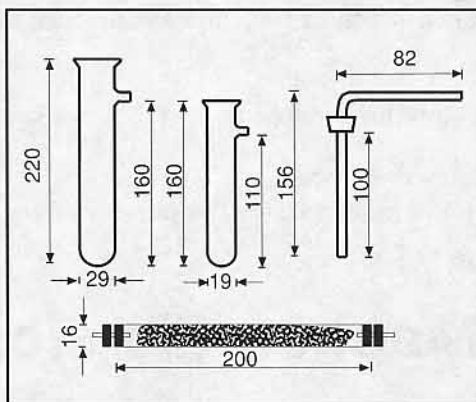


Abb. 2 Reagenzgläser mit Ansatz, Übergangrohr, Aktivkohlerohr; Abmessungen in mm (angegeben sind die Innendurchmesser)

Ein Ansatz wird mit Hilfe von Nachweisreaktionen /2/ untersucht. Auf Destillat und Rückstand (der Rückstand wird hierzu auf die Schülergruppen aufgeteilt) werden der Cer-nitrat-test, BTB-Test, Eisenchloridtest und Rohantest angewendet.

Im Destillat befindet sich Ethanol (positiver Cer-nitrat-test), im Rückstand Acetat (positiver Eisenchloridtest, negativer BTB-Test). Ester ist nicht mehr vorhanden (negativer Rohantest).

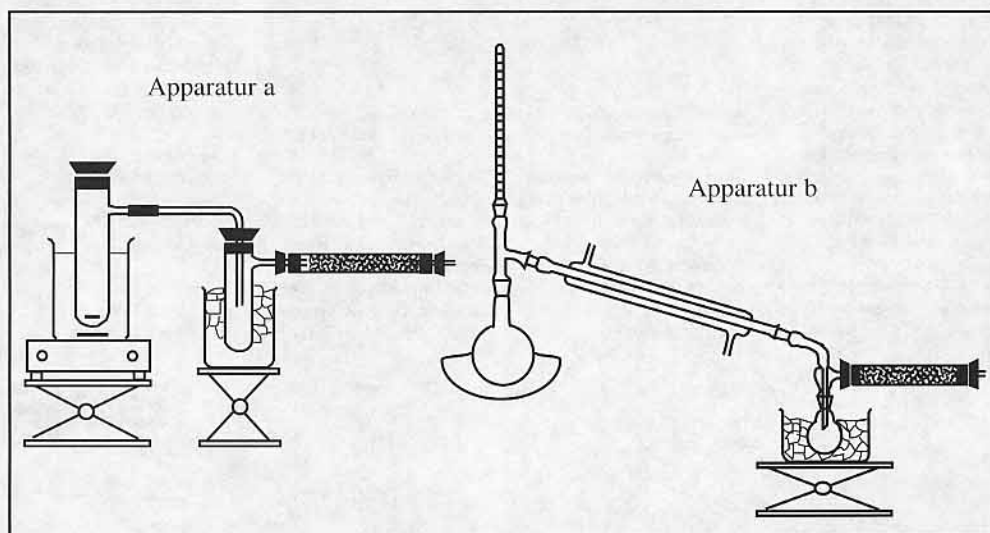


Abb. 3 Versuchsaufbau

Die übrigen 6 Ansätze werden für die folgenden Stufen verwendet.

Um die Ausbeute an Ethanol zu bestimmen, wird die Dichte des Destillats ermittelt. 5 ml Destillat werden mit der Vollpipette abgenommen und gewogen. Aus einer Dichtetabelle wird die Ethanolkonzentration entnommen.

Der Destillationsrückstand wird in eine möglichst große Plastikschaale gegossen, die eine Woche lang offen stehengelassen wird.

Bilanz der 1. Stufe des Estercyclus für einen Ansatz

Stoffeinsatz:

15 ml Essigsäureethylester (0,154 mol)

60 ml 3 M Natronlauge (0,180 mol)

500 ml Eis zur Kühlung

Energieeinsatz:

30 min Heizen und Rühren mit dem Magnetrührer, um ein siedendes Wasserbad zu erhalten

15 min Heizen und Rühren mit dem Magnetrührer für die Isolierung des Ethanols (ca. 5 min bis die Destillation beginnt und ca. 10 min Destillation)

Ausbeute:

6,8 ml Destillat (Schwankung von 6,0 ml – 8,5 ml) der Dichte 0,8530 g/ml

$\hat{=}$ ca. 83 Vol% Ethanol $\hat{=}$ 5,6 ml reinem Ethanol $\hat{=}$ 0,0956 mol

Die Ausbeute an Ethanol beträgt 62,1 %. Acetathaliger Rückstand

2. Stufe: Essigsäuregewinnung (6 Ansätze)

Der inzwischen eingetrocknete Rückstand der 1. Stufe wird im Mörser pulverisiert und 20 min in einer Porzellanschale bei voller Heizleistung (ohne Rühren, mit dem Spatel hin und wieder umschichten) auf dem Magnetrührer getrocknet (Abzug). Meist wird die Probe dabei zuerst feucht und dann wieder trocken. Sie wird anschließend gewogen. Die Masse liegt bei 12,4 – 13,4 g (liegen höhere Massen vor, ist die Probe noch zu wasserhaltig und muß weiter entwässert werden). Nach Pulverisieren wird die Probe mit Hilfe eines Feststofftrichters in den 250-ml-Rundkolben gefüllt, der an der Destillationsappa-

ratur (Apparatur b mit Aktivkohlerohr und Eisbad) befestigt wird, nachdem 4 Siedesteinchen und für späteres Rühren ein Rührfisch zugesetzt wurden. Durch die für das Thermometer vorgesehene Öffnung werden mit Hilfe eines Trichters (Trichter etwas hochhalten und nicht auf die Öffnung setzen, damit entstehende Dämpfe entweichen können und nicht die nachfließende Schwefelsäure hochdrücken können; dies ist vor allem bei Variante B zu beachten) vorsichtig 10 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. (Dieser Schritt sollte durch den Lehrer erfolgen!) Die Apparatur wird schnell mit dem Thermometer verschlossen.

Zuerst wird auf Stufe 3 erhitzt; wenn die Kopftemperatur über 120 °C steigt, wird auf Stufe 2 zurückgestellt. Die Destillation ist ca. 12 min (10-14 min) nach Beginn des Aufheizens mit der Pilzheizhaube beendet (Absinken der Kopftemperatur). Die Heizdauer wird notiert.

Nun wird ein Magnetrührer untergesetzt und gerührt, bis der Rückstand etwas abgekühlt ist (ca. 4-5 min; der Rückstand wird schnell fest). Dann werden (vom Lehrer!) *vorsichtig* 15 ml Wasser zugesetzt (zuerst ist die Reaktion recht heftig), und es wird noch kurz weitergerührt. Die Rührdauer wird notiert. Der Rückstand wird in einem Becherglas mit 3 M Natronlauge gegen Indikatorpapier neutralisiert (ca. 60 ml Lauge; Schwankung 58 ml - 65 ml). Schwarze Partikel werden abfiltriert. Das Filtrat wird in eine Plastikschaale zum Eintrocknen (1 Woche lang) gegeben und dann gewogen.

Auf das Destillat wird der Eisenchloridtest angewendet, der positiv ausfällt. Damit ist nachgewiesen, daß Essigsäure entstanden ist. 1 ml des Destillats wird mit 10 ml Wasser und 3 Tropfen 1 %iger ethanolischer Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 1 M Natronlauge titriert, um die Ausbeute an Essigsäure zu bestimmen. Es werden im Durchschnitt 16,3 ml Natronlauge benötigt (16,0 ml – 16,5 ml).

Bilanz der 2. Stufe des Esterrecyclus für einen Ansatz

Stoffeinsatz:

Acetrückstand aus Stufe 1
10 ml konzentrierte Schwefelsäure
60 ml 3 M Natronlauge
15 ml dest. Wasser
700 ml Eis
18,6 l Kühlwasser

Energieeinsatz:

20 min Heizen mit dem Magnetrührer zur Entwässerung des Acetats
7 min Rühren zum Flüssighalten des Destillationsrückstandes
12 min Heizen mit der Pilzheizhaube zur Destillation

Ausbeute/Abfall:

8,1 ml Destillat (Schwankung von 7,9 ml - 8,5 ml), die 0,132 mol Essigsäure enthalten \Rightarrow 85,7 % Ausbeute
1 ml geht für die Titration verloren, d.h. für die Regeneration des Esters stehen nur 7,1 ml Destillat zur Verfügung, die 0,116 mol Essigsäure enthalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 75,3 %.
36 g Natriumsulfat (26,2 g - 50,0 g; hängt vom Verhältnis von wasserfreiem und hydratisiertem Natriumsulfat ab)
Die Titration ist in diese Bilanz nicht einbezogen, da sie für das Esterrecycling nicht notwendig ist.

3. Stufe: Estersynthese (6 Ansätze)

Das Destillat der Stufe 1 (Ethanol) wird mit dem Destillat der Stufe 2 (Essigsäure) in einem 100 ml Erlenmeyerkolben vereinigt und mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach gutem Schütteln wird der Ansatz 5 min stehengelassen und dann auf 30 ml 1 M Natriumsulfatlösung gegossen, die sich in einem 50-ml-Meßzylinder befinden. Die obere Phase (3 ml) wird mit einer Plastikpipette abpipettiert und in ein Präparatglas gefüllt. Die zur Abscheidung verwendete Lösung wird mit 3 M Natronlauge neutralisiert (ca. 64 ml; Schwankung 60 ml - 68 ml) und in einer Plastikschaale zum Eintrocknen eine Woche lang stehengelassen.

Mit den 3 ml Produkt werden der Cernitrat-test, BTB-Test, Eisenchloridtest und Rojahn-test durchgeführt. Die drei letzteren Tests fallen positiv aus. Es ist also Ester entstanden, der noch mit Essigsäure verunreinigt ist. Ist die Ausbeute etwas niedriger, kann der BTB-Test im halben Maßstab durchgeführt werden.

Bilanz der 3. Stufe des Esterrecyclus für einen Ansatz

Stoffeinsatz:

Destillate aus Stufe 1 und 2
5 ml konzentrierte Schwefelsäure
64 ml 3 M Natronlauge
30 ml 1 M Natriumsulfatlösung

Energieeinsatz:

null

Ausbeute/Abfall:

3 ml Ester, der mit Essigsäure verunreinigt ist
($\hat{=}$ weniger als 20 % Ausbeute bezogen auf den Estereinsatz zu Beginn des Cyclus)
20,6 g Natriumsulfat (18,04 g - 24,40 g)

Gesamtbilanz

Stoffeinsatz:

15 ml Essigsäureethylester
184 ml 3 M Natronlauge
15 ml konzentrierte Schwefelsäure
15 ml dest. Wasser
30 ml 1 M Natriumsulfatlösung
1200 ml Eis
18,6 l Kühlwasser

Energieeinsatz:

45 min Heizen und Rühren mit dem Magnetrührer
20 min Heizen ohne Rühren mit dem Magnetrührer
7 min Rühren mit dem Magnetrührer
12 min Heizen mit der Pilzheizhaube
Ausbeute:

3 ml Essigsäureethylester (mit Essigsäure verunreinigt)

Abfall:

56,6 g Natriumsulfat (mit Natriumacetat verunreinigt)
wenig schwarzer Rückstand im Filter

Der **Energieeinsatz** kann in der Einheit Joule angegeben werden. Die Energie für das Destillieren des Reaktionsgemisches aus Natronlauge und Essigsäureethylester wird folgendermaßen bestimmt: Nach dem Einfüllen des Reaktionsgemisches wird notiert, wann der Magnetrührer mit dem Heizen beginnt (erkennbar am Aufleuchten einer kleinen Lampe) und wann er damit aufhört. Dies geschieht in annähernd konstanten Intervallen. Es wird dann diejenige Zeit (in s) bestimmt, in der insgesamt geheizt wurde. Die Leistung des Gerätes liegt bei 600 Watt. Multipliziert man die Zeit in Sekunden mit der Leistung in Watt, so erhält man die verbrauchte Energie in Joule. Sie betrug in unserem Fall $600 \text{ W} \cdot 349 \text{ s} = 209400 \text{ J}$.

Diejenige Energie, die zum Aufheizen des Wasserbades in 30 min benötigt wird, kann so abgeschätzt werden: Zu Beginn ist die Heizung 4 min ohne Unterbrechung eingeschaltet, was einem Energiebedarf von $4 \cdot 60 \text{ s} \cdot 600 \text{ W} = 144000 \text{ J}$ entspricht (hierbei wird vernachlässigt, daß die Leistung des Gerätes zunächst einen höheren Wert annimmt und dann auf 600 W absinkt). Aus dem bei der Destillation verfolgten Heiz-Pause-Rhythmus kann abgeleitet werden, wie lange Heiz- und Pausephasen im Durchschnitt dauern. Es kann nun bestimmt werden, wieviele Heizphasen in 30 min - 4 min = 26 min erfolgen werden. In unserem Beispiel ergab sich eine Energie von $15 \cdot 43,6 \text{ s} \cdot 600 \text{ W} = 392400 \text{ J}$. Der Energieverbrauch für das Rühren wird ermittelt, indem die gesamte Rührzeit, die in unserem Beispiel 45 min = 2700 s betrug, mit 5 W multipliziert wird; er lag hier bei 13500 J. Der gesamte Energieeinsatz für die Destillation, einschließlich der Wasseraufheizphase, betrug also 759300 J.

Um die für das Trocknen von Natriumacetat benötigte Energie zu ermitteln, geht man analog vor. Es wird wiederum die gesamte Heizdauer (in s) bestimmt und mit 600 W multipliziert. In unserem Beispiel ergab sich ein Energieverbrauch von $225 \text{ s} \cdot 600 \text{ W}$ (Anfangsphase) + $294 \text{ s} \cdot 600 \text{ W} = 311400 \text{ J}$.

Noch leichter läßt sich der Energieeinsatz beim Heizen mit der Pilzheizhaube ermitteln, da hier kontinuierliches Heizen ohne Pausen

erfolgt. Arbeitet man mit einer Pilzheizhaube, die eine maximale Leistung von 200 W aufweist, muß man nur diejenige Zeit (in s), die man auf Heizstufe 3 arbeitet, mit 193 W (wurde mit Hilfe eines Meßgerätes festgestellt) multiplizieren und die Zeit auf Heizstufe 2 mit 95 W. In unserem Beispiel wurde insgesamt 6 min auf Stufe 3 und 6 min auf Stufe 2 erhitzt, was einem Energieverbrauch von $360 \text{ s} \cdot 193 \text{ W} + 360 \text{ s} \cdot 95 \text{ W} = 103680 \text{ J}$ entspricht.

Gesamter Energieeinsatz für den Estercyclus je Ansatz

45 min Heizen und Rühren zur Ethanolgewinnung: 759300 J

20 min Heizen zum Trocknen des Acetats: 311400 J

7 min Rühren zum Flüssighalten des Destillationsrückstandes: 2100 J

12 min Heizen mit der Pilzheizhaube zur Essigsäuregewinnung: 103680 J

Dies entspricht einem Energieeinsatz von $1176480 \text{ J} = 1176,480 \text{ kJ} = 281,179 \text{ kcal}$.

Zum Vergleich: Mit dieser Energiemenge könnte man 10 l Wasser um ca. 28 Grad erwärmen.

Variante B

1. Stufe: analog Variante A

Bilanz der 1. Stufe (auf 6 Ansätze bezogen)

Stoffeinsatz:

90 ml Essigsäureethylester

360 ml 3 M Natronlauge

3000 ml Eis zur Kühlung

Energieeinsatz:

270 min Heizen und Rühren

Ausbeute:

41 ml Ethanol

acetathaltiger Rückstand

2. Stufe: Essigsäuregewinnung (1 großer Ansatz)

Die 6 eingetrockneten Acetrückstände werden vereinigt und in einer großen Porzellan-

schale (20 cm Durchmesser) auf dem Bunsenbrenner bei voller Heizleistung und unter gelegentlichem Umschichten mit dem Spatel entwässert (Abzug). Die Probe wird zuerst feucht und dann wieder trocken. Sie wiegt 77,7 g – 82,2 g. (Ist sie schwerer, muß noch weiter entwässert werden.)

Nach Abkühlen und Pulverisieren wird die gesamte Probe mit Hilfe eines Feststofftrichters in einen 250-ml-Rundkolben gefüllt, der an der Destillationsapparatur (Apparatur b mit Eisbad) befestigt wird, nachdem 4 Siedesteinchen und für späteres Rühren ein Rührfisch zugesetzt wurden. Durch die für das Thermometer vorgesehene Öffnung werden mit Hilfe eines Trichters (Trichter etwas hochhalten und nicht auf die Öffnung aufsetzen, da sonst konzentrierte Schwefelsäure durch die aufsteigenden weißen Dämpfe aus dem Trichter gedrückt wird) 60 ml konzentrierte Schwefelsäure langsam, aber stetig zugegeben. Dann wird das Thermometer eingesetzt. Der Versuch muß **unbedingt im Abzug** erfolgen, und bei der Schwefelsäurezugabe müssen **Schutzhandschuhe** getragen werden.

Die Pilzheizhaube wird zunächst auf Stufe 3 und nach Erreichen einer Kopftemperatur von über 120 °C auf Stufe 2 geschaltet. Die Destillation wird abgebrochen, wenn die Kopftemperatur unter 117 °C sinkt. Die Heizdauer wird notiert (Durchschnitt 23 min; 17 min – 28 min). Sollte nicht der gesamte feste Rückstand in die Schwefelsäure eintauchen, kann das Thermometer kurz entfernt werden und der Feststoff mit einem Glasstab heruntergestoßen werden (Schutzhandschuhe tragen).

Nach Beendigung der Destillation wird ein Magnetrührer unter den Rundkolben gesetzt und solange gerührt, bis der Rückstand etwas abgekühlt ist. Dann werden *vorsichtig* (zuerst ist die Reaktion recht heftig) 90 ml Wasser zugesetzt, und es wird noch kurz weitergerührt. Die Rührdauer wird notiert. Der Rückstand wird in ein Becherglas übergeführt und mit 6 M Natronlauge gegen Indikatorpapier neutralisiert (Hinweis: Wenn zum ersten Mal ein alkalischer pH-Wert angezeigt wird, muß mit dem Glasstab noch ca. 0,5 min weitergerührt werden. Es ist dann wieder ein saurer pH-Wert festzustellen, so daß noch wei-

tere Natronlauge zugesetzt werden muß. Der Verbrauch beträgt ca. 190 ml 6 M Natronlauge; Schwankung 180 ml – 194 ml). Der Rückstand wird in eine möglichst große Plastikschale abfiltriert, die eine Woche lang zum Eintrocknen des Rückstandes offen stehengelassen wird.

Mit dem Destillat werden, wie bei Variante A beschrieben, der Eisenchloridtest (positiver Testausfall) und eine Titration durchgeführt (Verbrauch an 1 M Natronlauge im Durchschnitt bei 15,6 ml; Schwankung von 15,1 ml – 16,0 ml).

Bilanz der 2. Stufe des Estercyclus

Stoffeinsatz:

6 Acetatrückstände aus Stufe 1
60 ml konzentrierte Schwefelsäure
190 ml 6 M Natronlauge
90 ml dest. Wasser
700 ml Eis
35,6 l Kühlwasser

Energieeinsatz:

20 min Heizen mit dem Bunsenbrenner
15 min Rühren mit dem Magnetrührer
23 min Heizen mit der Pilzheizhaube

Ausbeute/Abfall:

51 ml Destillat (Schwankung von 47,5 ml – 56,0 ml), die 0,796 mol Essigsäure enthalten \Rightarrow 86,1 % Ausbeute
6 ml Destillat gehen für die Titration verloren, die von 6 Gruppen durchgeführt wird, d.h. für die Regeneration des Esters stehen noch 45 ml Destillat zur Verfügung. Dies entspricht einer Ausbeute von 79,4 %.
283 g Natriumsulfat (280,8 g – 285,5 g) wenig schwarzer und weißer Rückstand im Filter

3. Stufe: Estersynthese (1 großer Ansatz)

Die vereinigten Destillate der Stufe 1 werden mit dem Destillat der Stufe 2 in einem 250-ml-Erlenmeyerkolben mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach gutem Schütteln wird ein Stopfen aufgesetzt und der Ansatz eine Woche lang stehengelassen. Nach einer Woche wird der Ansatz zu 100 ml 1 M Natriumsulfatlösung in einen 250-

ANALYTISCHE TESTS /2/

Cernitrattest

1 ml Cernitratreagenz wird mit 2 ml Wasser verdünnt. Dann werden 5 Tropfen der Prüfsubstanz zugesetzt. Es wird gut geschüttelt. Positiver Testausfall: Rotfärbung. Cernitratreagenz: 40 g Cerammoniumnitrat werden in 100 ml 2 M Salpetersäure gelöst.

BTB-Test

1 ml BTB-Reagenz wird mit 1 ml Probe versetzt. Es wird gut geschüttelt. Positiver Testausfall: Gelbfärbung.

BTB-Reagenz: 0,02 g Bromthymolblau und 0,6 g Natriumhydroxid in 100 ml Ethanol (vergällt) gelöst.

Eisenchloridtest

Zu 10 Tropfen Probe werden 2 Tropfen Phenolphthalein-Reagenz und dann (falls noch keine Rosafärbung eingetreten ist) tropfenweise 3 M Natronlauge bis zur Rosafärbung hinzugefügt. Anschließend wird die Lösung durch tropfenweise Zugabe von 0,5 M Salzsäure entfärbt. Wenn sich die Lösung erwärmt hat, muß sie auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Nun werden 2 Tropfen Eisenchloridlösung und 1,5 ml Amylalkohol zugesetzt. Das mit einem Stopfen verschlossene Reagenzglas wird 5 s kräftig geschüttelt. Es wird gewartet, bis sich 2 Phasen ausbilden. Positiver Testausfall: Rotfärbung der unteren Phase.

Phenolphthalein-Reagenz: 0,1 g Phenolphthalein in 100 ml vergälltem Ethanol gelöst

3 M Natronlauge: 12 g NaOH pro 100 ml wäßrige Lösung

0,5 M Salzsäure: 19 Volumenteile H_2O mit 1 Volumenteil 32 %iger HCl mischen

Eisenchloridlösung: 8 g $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ in 100 g Wasser gelöst

Rojahntest

Zu 1 ml vergälltem Ethanol (Lösungsvermittler) werden 1 ml der Prüfsubstanz und 3 Tropfen Phenolphthalein-Reagenz gegeben. (Tritt nun bereits Rosafärbung auf, muß zuerst mit 0,5 M Salzsäure entfärbt werden.) Dann wird tropfenweise 3 M Natronlauge zugefügt, bis eine bleibende Rosafärbung eintritt, die auch nach kräftigem Schütteln erhalten bleibt. Wichtig ist, daß nur soviel Natronlauge zugefropt wird, bis der Indikator gerade umschlägt.

Das Reagenzglas mit der Lösung wird nun in ein 40 °C warmes Wasserbad gestellt. Es wird nach jeder Minute kurz aus dem Wasserbad genommen und geschüttelt.

Tritt Entfärbung ein, so wird der Versuch abgebrochen, ansonsten wird maximal 10 min beobachtet. Positiver Testausfall: Entfärbung

Phenolphthalein-Reagenz: 0,1 g Phenolphthalein in 100 ml vergälltem Ethanol gelöst

3 M Natronlauge: 12 g NaOH pro 100 ml Lösung

Ethanol, Essigsäure und Essigsäureethylester werden als unverdünnte Reinstoffe eingesetzt, Natriumacetat und Schwefelsäure als 1 M Lösungen.

ml-Meßzylinder gegossen. Die obere Phase (ca. 32,5 ml) wird abgenommen und mit ihrem doppelten Volumen an 1 M Natriumcarbonatlösung in einer 500-ml-Schraubflasche ausgeschüttelt. Es schäumt stark. Daher muß zunächst bei noch geöffneter Flasche geschüttelt werden und dann nach Verschließen der Flasche zunächst nur kurz geschüttelt und wieder belüftet werden.

Der Inhalt wird dann in eine 100-ml-Schraubflasche gegossen und die obere Phase (ca. 16,5 ml) in eine 50-ml-Schraubflasche pipettiert. Hier wird das gleiche Volumen Wasser (16,5 ml) zugesetzt und nochmals gut ausgeschüttelt. Die obere Phase (ca. 13,75 ml) wird abpipettiert, in ein Präparateglas gefüllt und, falls sie leicht trübe ist, mit 1 kleinen Spatelspitze wasserfreiem Natriumsulfat versetzt. Mit dem Produkt werden der Cernitratstest, BTB-Test, Eisenchloridtest und Rojantest durchgeführt. Nur der Rojantest fällt positiv aus. Es liegt also reiner Ester vor.

Die 1. Abscheidungsflüssigkeit wird mit 6 M Natronlauge neutralisiert (ca. 170 ml; Schwankung 160 ml – 177 ml) und in einer großen Plastikschüssel zum Eintrocknen stehengelassen. Die beiden anderen unteren Phasen, die nach Zugabe von Natriumcarbonatlösung und Wasser erhalten wurden, sind ungefähr neutral und werden ebenfalls zum Eintrocknen in große Gefäße gegossen (aus der Wasserphase werden nur ca. 0,02 g Feststoff gewonnen).

Anmerkung: In unseren Versuchen kristallisierte das Natriumsulfat aus dem neutralisierten Destillationsrückstand in Form großer farbloser Kristalle als Natriumsulfatdecahydrat aus, aus der neutralisierten Esterabscheidungsphase aber als weißer, feuchter Feststoff.

Eine Farbtafel zu den analytischen Tests

mit 12 Testreagenzien und 43 organischen Prüfsubstanzen ist im Heft 10/1992 auf der 4. Umschlagseite veröffentlicht. Einzelne Hefte sind noch erhältlich. Bestellungen bitte an uns.

Redaktion

Bilanz der 3. Stufe des Estercyclus

Stoffeinsatz:

Destillate aus Stufe 1 und 2
20 ml konzentrierte Schwefelsäure
100 ml 1 M Natriumsulfatlösung
170 ml 6 M Natronlauge
65 ml 1 M Natriumcarbonatlösung
16,5 ml dest. Wasser

Energieeinsatz:

null

Ausbeute/Abfall:

13,75 ml reiner Ester ($\hat{=}$ 15,3 % Ausbeute bezogen auf den Estereinsatz zu Beginn des Cyclus)

118 g Natriumsulfat (106 g – 125 g)
14,5 g Natriumcarbonat/Natriumacetat (Salzgemisch; Schwankung 13,9 g – 14,9 g)

Gesamtbilanz

Stoffeinsatz:

90 ml Essigsäureethylester
360 ml 3 M Natronlauge
360 ml 6 M Natronlauge
80 ml konzentrierte Schwefelsäure
100 ml 1 M Natriumsulfatlösung
65 ml 1 M Natriumcarbonatlösung
16,5 ml dest. Wasser
3700 ml Eis
35,6 l Kühlwasser

Energieeinsatz:

270 min Heizen und Rühren mit dem Magnetrührer
15 min Rühren mit dem Magnetrührer
20 min Heizen mit dem Bunsenbrenner
23 min Heizen mit der Pilzheizhaube

Ausbeute:

13,75 ml reiner Ester

Abfall:

401 g Natriumsulfat (nicht rein)
14,5 g Natriumcarbonat/Natriumacetat
wenig schwarzer und weißer Rückstand im Filter

Der Energieverbrauch läßt sich wie bei Variante A in der Einheit Joule angeben:
270 min Heizen und Rühren zur Ethanolgewinnung: $6 \cdot 759300 \text{ J} = 4555800 \text{ J}$

15 min Rühren zum Flüssighalten des Destillationsrückstandes: $15 \cdot 60 \text{ s} \cdot 5 \text{ W} = 4500 \text{ J}$
23 min Heizen mit der Pilzheizhaube (14,5 min Stufe 3 und 8,5 min Stufe 2):

$870 \text{ s} \cdot 193 \text{ W} + 510 \text{ s} \cdot 95 \text{ W} = 216360 \text{ J}$

Daraus ergibt sich ein Gesamtenergieeinsatz von $4776660 \text{ J} = 4776,66 \text{ kJ} = 1141,622 \text{ kcal}$. Hinzu kommt die auf diese Weise nicht festzustellende Energie, die für das Entwässern des Natriumacetats benötigt wird.

Zum Vergleich: Mit dieser Energiemenge könnte man 40 l Wasser um ca. 28 Grad erwärmen.

Anmerkung

Für alle Versuche der Varianten A und B wurden jeweils die Mittelwerte von mindestens 3 Versuchsdurchläufen gebildet.

Didaktischer Kommentar

Für die affektive Verankerung der Versuchsergebnisse ist es wichtig, die erhaltene Gesamtbilanz nicht nur zahlenmäßig zu erfassen, sondern die Edukte, Produkte, Abfälle und Hilfsstoffe in den Mengen nebeneinander auf dem Lehrertisch zu präsentieren, in denen sie bei den Versuchen tatsächlich eingesetzt oder erhalten wurden.

Literatur

- 1 Hulpke, H.; Marsmann, M.: Ökobilanzen und Ökovergleiche. – In: Nachr. Chem. Tech. Lab. – 42 (1994) 11–27
- 2 Harsch, G.; Heimann, R.; Jansen, E.: Die Sprache der Phänomene. Eine Überblicksmatrix zur qualitativen organischen Analytik im Unterricht. – In: Chem. Sch. – 39(1992) H. 10. – S. 358–363