

# 5 Sauerstoffhaltige organische Verbindungen

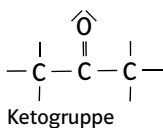
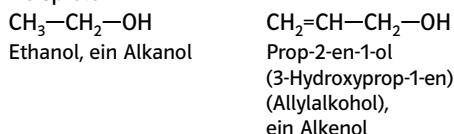
## 5.1 Alkohole

### Zur Nomenklatur: Alkohole und Alkanole

Alkohole sind Hydroxyderivate aliphatischer und alicyclischer (d. h. aliphatischer + cyclischer), gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Innerhalb der Gruppe der Alkohole unterscheidet man dann je nach Kohlenwasserstoffrest z. B. Alkanole, Alkenole oder Alkinole, und je nach Anzahl der Hydroxylgruppen in den Molekülen z. B. Diole, Triole usw. (Sammelbegriff: Polyole).

Beispiele:



Entsprechendes gilt auch für die Bezeichnung der Oxidationsprodukte der Alkohole. Die Aldehyde sind durch die  $\text{—CHO}$ -Gruppe (Aldehydgruppe) charakterisiert, die Ketone durch die Ketogruppe (siehe Randspalte) und die Carbonsäuren durch die Carboxylgruppe  $\text{—COOH}$ . Innerhalb dieser Gruppen unterscheidet man wie bei den Alkoholen je nach Rest bei den Aldehyden z. B. Alkanale und Alkenale (wie z. B. 2-Hexenal), bei den Ketonen z. B. Alkanone und Alkenone und bei den Carbonsäuren z. B. Alkansäuren und Alkensäuren.

Die meisten der im Kapitel Alkohole angesprochenen Substanzen leiten sich von den Alkanen ab und zählen demgemäß je nach funktioneller Gruppe zu den Alkanolen, Alkanalen oder Alkanonen.

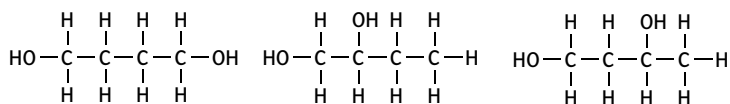
### Hydroxygruppe und Hydroxidion

Gelegentlich bestehen Unklarheiten in der Verwendung des „y“ in Hydroxy- und des „i“ in Hydroxid.

Das „i“ in Oxid, Hydroxid, Oxidation oder z. B. Oxidase gehört zur Endung „-id“, wie sie auch in Nitrid, Sulfid usw. auftritt. Wenn nicht das Suffix „-id“ im Spiel ist, bleibt das „y“ aus Oxygenium bestehen, wie z. B. bei der Hydroxygruppe (deshalb wäre auch die Bezeichnung Oxyreiniger anstatt Oxireiniger besser gewesen). Die Hydroxygruppe stellt die systematische Bezeichnung für die OH-Atomgruppierung dar, wie z. B. bei Hydroxycarbonsäuren oder Hydroxyketonen. Tritt die OH-Gruppe als freies Radikal auf, spricht man von einem Hydroxylradikal, wenn sie als Substituent für ein Wasserstoffatom fungiert, auch von einer Hydroxylgruppe.

### Zu den Aufgaben

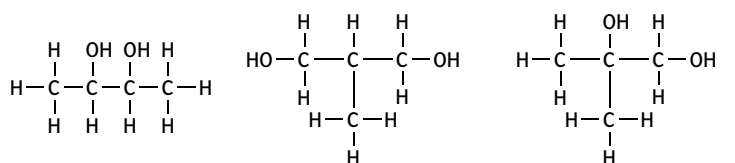
#### A1



Butan-1,4-diol

Butan-1,2-diol

Butan-1,3-diol



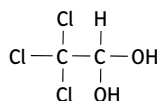
Butan-2,3-diol

2-Methylpropan-1,3-diol

2-Methylpropan-1,2-diol

**A2**

- a) 5-Methylheptan-1-ol (primärer Alkohol, einwertiger Alkohol)  
 b) Cyclohexan-1,4-diol (sekundärer Alkohol, zweiwertiger Alkohol)  
 c) 2,4,5,6,8,8-Hexamethyldecen-3-ol (sekundärer Alkohol, einwertiger Alkohol)

**A3**

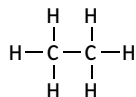
2,2,2-Trichlorethan-1,1-diol

Das Molekül ist eine Ausnahmerscheinung, weil sich an einem Kohlenstoffatom zwei Hydroxylgruppen befinden. Normalerweise sind solche Verbindungen äußerst instabil (Erlenmeyer-Regel).

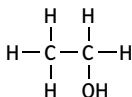
**A4** Es entstehen 2 Moleküle Kohlenstoffdioxid und 3 Moleküle Wasser aus einem Molekül „X“.

D.h., die Verbindung muss 2 C-Atome und 6 H-Atome besitzen. Die Sauerstoffatome bei der Verbrennung stammen zum großen Teil aus dem Luftsauerstoff.

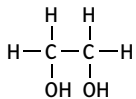
Mögliche Strukturformeln für „X“ sind Ethan, Ethanol, Ethan-1,2-diol und Dimethylether.



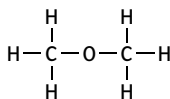
Ethan



Ethanol



Ethan-1,2-diol

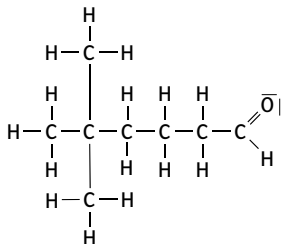


Dimethylether

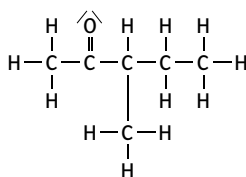
**5.2 Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren****Zu den Aufgaben**

**A1** Die Strukturformeln sind:

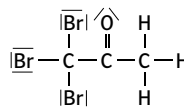
a) 5,5-Dimethylhexanal



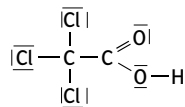
b) 3-Methylpentan-2-on



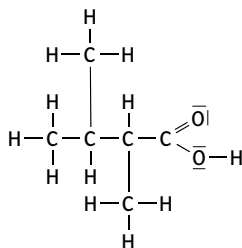
c) 1,1,1-Tribrompropanon



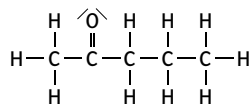
d) Trichloressigsäure



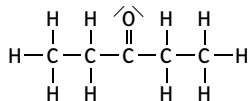
e) 2,3-Dimethylbutansäure

**A2** Isomere mit der Summenformel C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O:

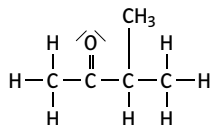
Pentan-2-on



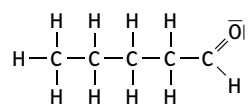
Pentan-3-on



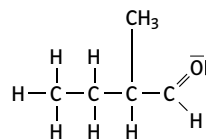
3-Methylbutan-2-on



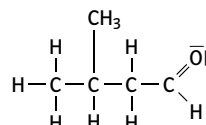
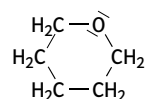
Pentanal



2-Methylbutanal



3-Methylbutanal

Oxacyclohexan  
(Tetrahydropyran)**A3**

- a) 2,3-Dimethylbutanal  
b) 4-Methylpentan-2-on

**5.3** Eigenschaften von Alkoholen**Zu den Versuchen**

**V1** In beiden Reagenzgläsern lösen sich die Flüssigkeiten in Ethanol.

**V2**

- a) Bei einem Gemisch von 1 ml Heptan und 1 ml Wasser sind ca. 15 ml Brennspritus (oder ca. 8 ml absoluter Alkohol, vergällt mit Methylethylketon, „MEK“) zur Herstellung einer einheitlichen Lösung erforderlich.
- b) Nach Zugabe von einigen Millilitern Wasser tritt eine milchige Emulsion auf.

**V3** Bei dem Versuch zur Demonstration der Löslichkeit von Methanol in Benzin können gelegentlich Emulsionen auftreten, v.a. dann, wenn das Methanol nicht wasserfrei ist oder das verwendete Benzin einen sehr hohen Alkangehalt (und nur einen geringen Aromaten- und Alkengehalt) besitzt. Die Abbildung B3 im Schülerbuch kann auch zu Hilfe gezogen werden.

**V4** Propantriol besitzt die größte Viskosität, gefolgt von Ethandiol und Propan-1-ol. Propantriol wird im Labor häufig in Form unterschiedlich konzentrierter wässriger Lösungen eingesetzt, die je nach Wasseranteil geringere Viskositäten besitzen.

**V5** Nach einiger Zeit gefriert das Wasser, während das Wasser-Ethandiol-Gemisch flüssig bleibt.

### Zu den Aufgaben

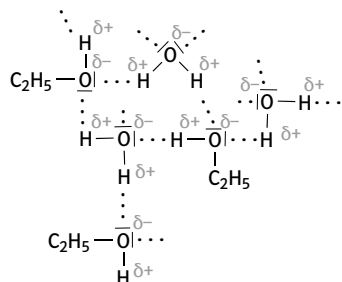
#### A1 Einfluss der Hydroxylgruppe:

Sie ist polar, verantwortlich für die Löslichkeit in hydrophilen Lösungsmitteln, z. B. Wasser, sowie für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken (Löslichkeit, relativ hohe Siedetemperatur).

#### Einfluss der Ethylgruppe:

Sie ist unpolar, verantwortlich für die Löslichkeit in hydrophoben Lösungsmitteln, z. B. Benzin, sowie für die Löslichkeit hydrophober Substanzen in Ethanol.

**A2** Die Löslichkeit ergibt sich aus der Möglichkeit der Moleküle, gegenseitig Wasserstoffbrücken auszubilden.



**A3** Bei der Verwendung von Ethanol in „Kölnisch Wasser“ nutzt man die Eigenschaften von Ethanol, hydrophile und hydrophobe Duftstoffe lösen zu können. Zudem zieht das rasche Verdunsten auf der Haut ein erfrischendes Kältegefühl nach sich, da beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand die Wasserstoffbrücken zwischen den Ethanolmolekülen überwunden werden müssen (dazu wird Energie benötigt, die der Umgebung entzogen wird). Allgemein benötigt das Verdunsten einer Flüssigkeit Energie, weil sich die Moleküle von der Flüssigkeit, d. h. von anderen Molekülen, trennen. Außerdem wirkt Ethanol desinfizierend.

#### A4

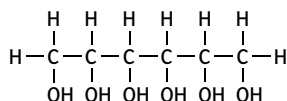
**a)** Hexanhexol besitzt sechs Hydroxylgruppen im Molekül, dies führt gegenüber Hexanol zu einer wesentlich größeren Anzahl von Wasserstoffbrücken und damit zu einem viel stärkeren Zusammenhalt der Hexanhexolmoleküle, der so stark ist, dass sich die Moleküle noch bei Zimmertemperatur in einem Molekülgitter anordnen, weil ihre Bewegung stark gehemmt ist.

**b)** Die ungefähr gleiche Siedetemperatur weist auf ähnlich starke zwischenmolekulare Kräfte hin. Diese werden beim Octan-1-ol vor allem durch die im Gegensatz zu Ethandiol größeren Van-der-Waals-Kräfte zwischen den langen Alkylresten erbracht. Beim Ethandiol sind es v.a. Wasserstoffbrücken über beide Hydroxylgruppen, die als zwischenmolekulare Kräfte vorherrschend sind.

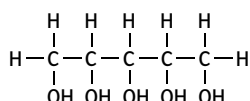
**A5** Durch Zugabe von Wasser lassen sich Glycerin und Paraffinöl unterscheiden. Paraffinöl ist als Alkangemisch eine hydrophobe Flüssigkeit, Glycerin mit drei Hydroxylgruppen im Molekül stark hydrophil. Daher erhält man bei Paraffinöl eine Emulsion, bei Glycerin eine Lösung.

**A6**

Hexanhexol:



Pentanpentol:



**A7** Bremsflüssigkeit besteht zum größten Teil aus Glycerin. Glycerin ist hygroskopisch und nimmt aus der Luft Wasser auf, da das Bremssystem nicht 100%ig luftdicht ist.

Anmerkung:

Durch die Aufnahme von Wasser sinkt die Siedetemperatur von Glycerin ( $\vartheta_{\text{sd}} = 290^\circ\text{C}$ ). Bei mehrmaligem Bremsen (z. B. bei Bergabfahrten) erhitzen sich die Bremsen so stark, dass die Bremsflüssigkeit verdampft. Dadurch entstehen Gasblasen in der Bremsleitung. Gase lassen sich aber, anders als Flüssigkeiten, leicht komprimieren (darum darf auch keine Luft im Bremssystem sein). Beim Betätigen des Bremspedals wird also zunehmend mehr Pedalweg für die Komprimierung der Dampfblasen „verbraucht“, wodurch die Bremsbeläge weniger stark gegen die Brems Scheibe gedrückt werden und die Bremswirkung nachlässt.

**A8** Eine OH-Gruppe verursacht in einem Molekül aufgrund ihrer Polarität bzw. ihrer Möglichkeit Wasserstoffbrücken auszubilden, einen so polaren Bereich, dass aufgrund dieser hydrophilen Eigenschaft dieses Molekül auch einen unpolaren Alkylrest mit bis zu drei Kohlenstoffatomen besitzen kann und sich das Alkanol trotzdem noch in Wasser löst. Vier Kohlenstoffatome und darüber bilden dagegen einen zu ausgedehnten unpolaren Molekülteil.

**Zur Verwendung von Ethanol**

Ethanol wird heute in zunehmendem Maße aufgrund der hohen Besteuerung v.a. im Lösungsmittelbereich durch Propan-2-ol ersetzt (z. B. auch im Labor oder in Parfums oder Rasierwässern). Trotz seines Eigengeruchs, der in Parfums und Duftwässern von Duftstoffen überdeckt werden muss, wird Propan-2-ol aufgrund seines günstigen Preises oft eingesetzt. Ein weiterer Vorteil sind seine guten Lösungseigenschaften und seine desinfizierende Wirkung schon ab  $\sigma = 50\%$ . Es erfrischt die Haut ebenso wie Ethanol und regt die Durchblutung an. Propan-2-ol findet man im Kosmetikbereich vor allem in Rasierwässern, Gesichtswässern für fettende Haut, Akne-Gesichtswässern, medizinischen Haarwässern und in Körpersprays.

Wirkung von Ethanol und Propan-2-ol in Gesichts- und Haarwasser (nach „Kölner Modell“, Bd. IV, S.166):

- entfettende Wirkung: Fette werden gelöst bzw. emulgiert und von der Haut entfernt
- reinigende Wirkung: Alkohollösliche Verunreinigungen werden entfernt
- erfrischende Wirkung: Verdunstungskälte hinterlässt eine angenehme Kühle
- entzündungshemmende Wirkung: Desinfizierende Wirkung, Optimum bei  $\sigma(\text{Ethanol}) = 70\%$  bzw.  $\sigma(\text{Propan-2-ol}) = 50\%$
- Solvatisierungsfähigkeit: Lösen von Pflanzenwirkstoffen, Duftstoffen usw.

Nicht ersetzt werden kann Ethanol wegen seiner Körpverträglichkeit z. B. in Lebensmittelarbstoffen, wo es meist als Lösungsvermittler zwischen dem Lösungsmittel Wasser und dem Farbstoff dient. Im Nahrungsmittelbereich ist ein Ersatz durch Propan-2-ol wegen dessen Unengenießbarkeit nicht möglich.

### Zusatzversuch

Man kann ein einfaches Parfum (Eau de parfum bzw. Eau de toilette) herstellen, indem man zu einem Ethanol-Wasser-Gemisch mit  $\sigma = 80\%$  einige Tropfen eines Duftöls (z. B. Jasminöl, Zitronenöl, Bergamotteöl o. Ä.) gibt.

Ausführliche Rezepte für Gesichts- und Mundwässer sind z. B. im „Kölner Modell“, Bd. IV (S.168) zu finden.

Unterschiedliche Duftöle können z. B. bezogen werden von der Firma Aug. Hedinger, Postfach 600262, 70302 Stuttgart oder <http://www.hedinger.de> (01.01.2012)

### Zur Abbildung B7

Abweichend von einem verbreiteten Gebrauch sind in B7 die **Siedetemperaturen über der Elektronenanzahl** aufgetragen.

Die Siedetemperaturen von zum Beispiel homologen Alkanen werden häufig über der molaren Masse (= Teilchenmasse) aufgetragen, wobei sich im großen Ganzen eine Zunahme der Siedetemperatur mit der Molekülmasse zeigt. Die Wahl der Masse als unabhängiger Variable kann die Vorstellung aufkommen lassen, dass die physikalische Größe Masse hier ursächlich eine Rolle spiele. Die Argumentation, die normalerweise (und wohl auch richtigerweise) zugrunde gelegt wird, ist ja die, dass die Zunahme der Teilchenwechselwirkung mit der „Größe“ des Moleküls für das Ansteigen der Siedetemperatur verantwortlich gemacht wird. Außer der „Größe“ des Moleküls spielt auch dessen Gestalt noch eine Rolle, sodass isomere Moleküle wieder zu etwas anderen Siedetemperaturen der zugehörigen Stoffe führen. Man pflegt hier einen (ungefähren) Oberflächenvergleich bei Molekülen gleicher Masse vorzunehmen.

Als Maß für die Größe des Moleküls dient eben häufig die Masse. Wenn man die Van-der-Waals-Kräfte jedoch ursächlich mit elektronischen Vorgängen und Situationen in den Molekülen in Zusammenhang bringt, ist es sicher geschickter, die *Anzahl der Elektronen* als unabhängige Variable zu wählen. Sie ist der zugrunde liegenden Physik angemessener als die Masse. Da Masse und Elektronenanzahl aber ungefähr proportional zueinander sind, ist es für die rein formale Stimmigkeit des Zusammenhangs ziemlich unerheblich, was man nimmt.

Trotzdem kann die Frage aufkommen: Hat denn die Masse als physikalische Größe im Sinne einer physikalisch ursächlich wirkenden Größe nicht auch noch einen Einfluss auf die Siedetemperatur? Dazu ist es sinnvoll, die Siedetemperaturen von Wasserstoff (Protium)  $H_2$ , Deuterium  $D_2$  und Tritium  $T_2$  zu betrachten.

$T_{sd}(\text{Protium}) = 20,28 \text{ K}$ ,  $T_{sd}(\text{Deuterium}) = 23,67 \text{ K}$ ,  $T_{sd}(\text{Tritium}) = 25,04 \text{ K}$

Man sieht, dass hier eine Verdreifachung der Masse eine Zunahme der Siedetemperatur um knapp 25% mit sich bringt.

Bei den Alkanen („n-Alkanen“) findet man zum Beispiel für die Siedetemperaturen:

$T_{sd}(\text{Ethan}) = 184 \text{ K}$ ,  $T_{sd}(\text{Hexan}) = 342 \text{ K}$

Die zugehörigen Teilchenmassen sind:

$m_t(C_2H_6) = 30 \text{ u}$ ,  $m_t(C_6H_{14}) = 86 \text{ u}$

Die Fastverdreifachung der Masse geht hier mit einer Steigerung der Siedetemperatur um etwa 86% einher. Würde man dies noch auf volle Verdreifachung (mit dem Faktor 90/86) umrechnen, so erhielte man eine Steigerung um 95%, also fast eine Verdopplung.

Vielleicht kann aus diesen wenigen Beispielen bereits ersehen werden: Die Masse als physikalische Größe hat in der Tat einen gewissen ursächlichen Einfluss auf die Siedetemperatur. Bei diesem Einfluss handelt es sich natürlich nicht um die Massenanziehung (Gravitationskraft)

zwischen den Molekülen. Sie ist verschwindend gering. Auch die unterschiedliche Gewichtskraft der Moleküle im Schwerfeld der Erde kann nicht als Ursache für unterschiedliche Siedetemperaturen gelten, was Schüler/-innen sich leicht so vorstellen, wenn die Masse in diesem Zusammenhang genannt wird. Wohl aber wird die zur Überwindung der Van-der-Waals-Wechselwirkung erforderliche *Fluchtgeschwindigkeit*, welche dem Molekül das Verlassen der Flüssigkeit ermöglicht, von Teilchen geringerer Masse leichter erreicht als von Teilchen größerer Masse. Denn im Mittel sind Teilchen kleinerer Masse bei gleicher Temperatur schneller als Teilchen größerer Masse, weil die mittleren kinetischen Energien bei gleicher Temperatur auch bei Teilchen verschiedener Masse gleich sind. Dieser Einfluss ist aber deutlich kleiner als die bei Alkanen beobachteten Effekte. Diese Effekte werden daher wohl zu Recht hauptsächlich anderen Ursachen zugeschrieben, nämlich einer Wechselwirkung, die direkt und ursächlich nichts mit Masse zu tun hat. Dies entspricht völlig der allgemein üblichen Auffassung. Noch nicht allseits verbreitet ist allerdings eine sich daraus ergebende vernünftige Konsequenz, *als unabhängige Variable nicht die Masse zu wählen*, weil dies die Gedanken auf einen falschen Pfad bringen kann.

## 5.4 Eigenschaften von Aldehyden und Ketonen

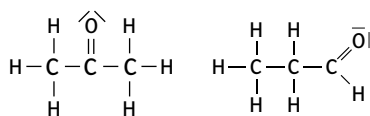
### Zu den Versuchen

**V1** Propanon löst sowohl hydrophile als auch hydrophobe Stoffe.

**V2** Man kann überraschend viel Styropor in Propanon lösen.

### Zur Aufgabe

**A1** Summenformel  $C_3H_6O$



Propanon

Propanal

## 5.5 Eigenschaften von Carbonsäuren

### Zu den Aufgaben

**A1** Die höhere Siedetemperatur der Essigsäure weist auf stärkere zwischenmolekulare Kräfte hin, verursacht durch die stark polare Carboxylgruppe. So sind zwischen zwei Essigsäuremolekülen zwei Wasserstoffbrücken möglich. Die Hydroxylgruppe des Ethanolmoleküls ist weniger stark polar und zwischen zwei Ethanolmolekülen kann nur eine Wasserstoffbrücke ausgebildet werden.

**A2 a)** Innerhalb der homologen Reihe der Alkansäuren nimmt die Kettenlänge, also die Anzahl der Elektronen der Moleküle zu. Dadurch werden auch die zwischenmolekularen Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte) größer und die Siedetemperaturen werden höher.

**b)** Ab der Dodecansäure können die Alkansäuren nur bei vermindertem Druck zum Sieden gebracht werden. Die Siedetemperatur liegt umso tiefer, je geringer der Druck ist. Bei Normdruck findet kein Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand statt, da sich die Alkansäuremoleküle bei höheren Temperaturen zersetzen.

## 5.6 Reaktionen von Alkoholen

### Zu den Versuchen

**V1** Das Gemisch hat ein etwas kleineres Volumen als das Gesamtvolumen der Komponenten. Man erklärt die Volumenkontraktion durch zwischenmolekulare Kräfte zwischen den Ethanol- und Wassermolekülen (hauptsächlich Wasserstoffbrücken).

Das Papiertaschentuch „brennt“, aber es verbrennt nicht.

Erklärung: Das Taschentuch saugt sich mit dem Alkohol-Wasser-Gemisch voll. Wegen der großen Oberfläche verdunstet der Alkohol besonders gut; das Wasser verdunstet aufgrund seiner höheren Siedetemperatur langsamer. Auch nach dem Entzünden der Alkoholdämpfe verdampft der Alkohol schneller als das Wasser. Das Verdampfen des Wassers und des Alkohols erfordert viel Energie, sodass das Papier nicht so heiß wird, dass es verbrennen kann. Nachdem der Alkohol verbrannt ist, ist das Taschentuch immer noch mit Wasser getränkt. Nur dort, wo das Papier getrocknet ist, kann es verkohlen; meist geschieht dies nur an den Rändern des Taschentuchs.

**V2** Die Reaktionsgleichung steht im Schülerbuch in der linken Spalte. Durch Zugabe von Fuchsin-schwefliger Säure entsteht eine rotviolette Lösung (Nachweis des entstandenen Aldehyds).

**V3** Die orangegelbe Kaliumdichromatlösung reagiert mit Butan-1-ol und Butan-2-ol; sie wird (durch hydratisierte  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen) grün. Mit 2-Methylpropan-2-ol ist keine Reaktion zu beobachten. Erklärung: B6 im Schülerbuch zeigt die Reaktionsgleichungen (genauer: siehe A3). Der primäre Alkohol Butan-1-ol wird zur Butansäure oxidiert; der sekundäre Alkohol Butan-2-ol wird zu Butanon oxidiert. Der tertiäre Alkohol 2-Methylpropan-2-ol kann unter diesen Bedingungen nicht oxidiert werden.

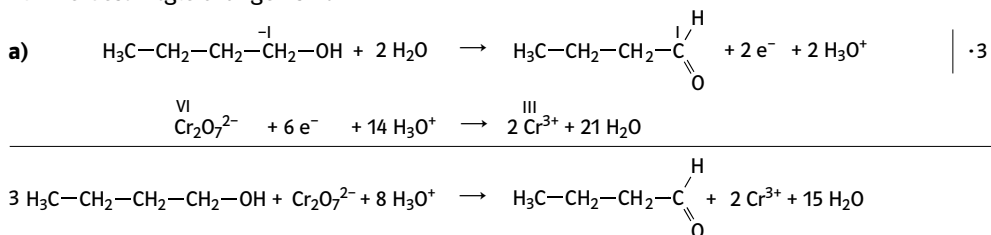
### Zu den Aufgaben

**A1** Alkohol und Wasser sind ineinander löslich. Spätestens dann, wenn so viel Löschwasser zum Alkohol gegeben worden ist, dass die Konzentration des Alkohols unter 50% sinkt, erlischt der Brand.

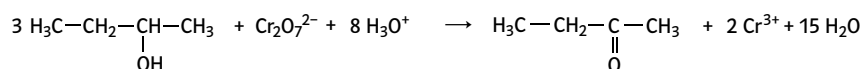
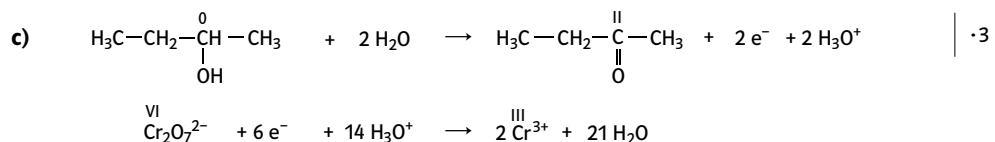
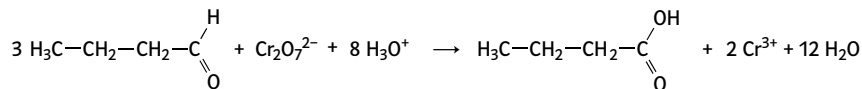
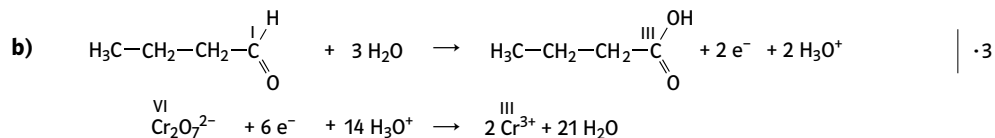
Benzin löst sich nicht in Wasser und hat eine geringere Dichte als Wasser, folglich schwimmt das brennende Benzin auf dem Wasser. Schon aus diesem Grund kann man Benzinbrände nicht mit Wasser löschen. Der Versuch, Benzin mit Wasser zu löschen, ist außerdem gefährlich: Trifft das Wasser auf das heiße Benzin, verdampft es und reißt dabei brennende Tropfen in die Höhe. Ähnlich wie bei Ölbränden führt dies zu Stichflammen. Daher sollten Benzinbrände mit Sand, Löschdecken, -pulver oder -schaum gelöscht werden. Fein versprühtes Löschwasser könnte jedoch die Temperatur in der Brandstelle unter die Entzündungstemperatur von Benzin absenken.

**A2** Siehe Erklärung zu V1

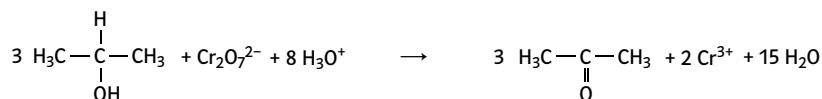
**A3** Die Gesamtgleichungen sind:



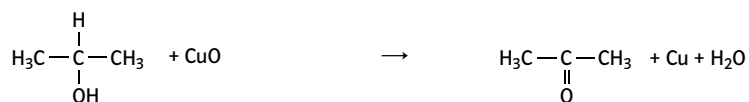


**A4**

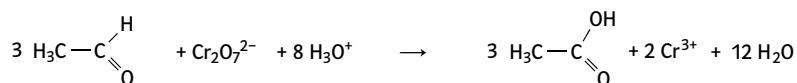
a) Die Reaktionsgleichungen sind:



oder:



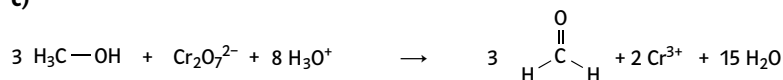
b)



oder:



c)



oder:



*Hinweis:* Für die großtechnische Synthese dieser Verbindungen wäre Kupferoxid zu teuer, daher werden andere Oxidationsmittel verwendet:

Zu (a): Aceton wird im Isopropanol-Verfahren auch technisch aus Propan-2-ol hergestellt. Bei 300–400 °C und einem Druck von 3 bar ( $3 \cdot 10^5$  Pa) erfolgt in Gegenwart eines Zinkoxid-Katalysators Dehydrierung.

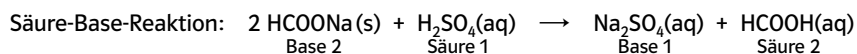
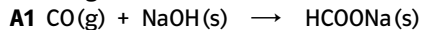
- Zu (b): Die technische Gewinnung von Essigsäure erfolgte früher tatsächlich über die Oxidation von Ethanal. Moderne Verfahren bedienen sich der direkten Oxidation von Alkanen oder Alkenen mit Luftsauerstoff unter dem Einsatz von Titan-Vanadium-Katalysatoren.
- Zu (c): Formaldehyd wird auch heute noch großtechnisch durch Oxidation von Methanol hergestellt. Oxidationsmittel ist allerdings Luftsauerstoff; als Katalysator verwendet man Silber oder einen Eisenoxid-Molybdänoxid-Mischkatalysator.

## 5.7 Reaktionen von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren

### Zum Versuch

**V1** Mit Propanal verschwindet die blaue Farbe der hydratisierten Kupfer(II)-Ionen. Es entsteht eine rote Suspension von Kupfer(I)-oxid. Mit Aceton (Propanon) ist keine Reaktion zu beobachten. Erklärung: B4 im Schülerbuch zeigt die Reaktionsgleichung. Der Aldehyd Propanal wird von den Kupfer(II)-Ionen zu Propansäure oxidiert. Das Keton Aceton kann nicht zu einer Carbonsäure oxidiert werden.

### Zur Aufgabe



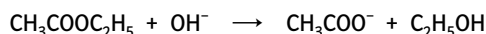
## 5.8 Veresterung und Esterspaltung

### Zu den Versuchen

**V1** B1 im Schülerbuch zeigt die Reaktionsgleichung. Da die Reaktionsprodukte nicht ineinander löslich sind, bilden sich zwei flüssige Phasen: eine wässrige Phase und (oben) eine organische Phase, die hauptsächlich aus dem Ester besteht. Der extrem unangenehme Geruch der Buttersäure erinnert an Schweißgeruch. (Schweiß enthält Fettsäuren; diese werden von Bakterien (Hautflora) u. a. zu Buttersäure abgebaut.) Buttersäureethylester riecht „fruchtig“.

*Hinweis:* Die Natronlauge hat jeweils die Funktion, entweichende bzw. überschüssige Buttersäure zu neutralisieren, um die Geruchsbelästigung in Grenzen zu halten.

**V2** Der Ester wird basisch hydrolysiert (verseift):

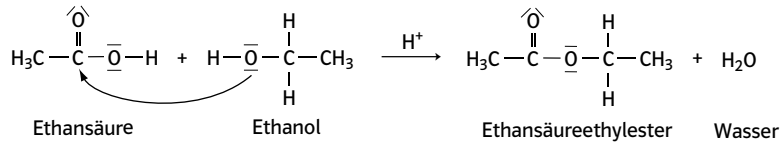


Da die Reaktionsgeschwindigkeit relativ niedrig ist, färbt sich die Phenolphthaleinlösung zunächst rotviolett; durch den allmählichen Verbrauch der  $\text{OH}^-$ -Ionen verschwindet die Farbe dann wieder. Durch Zutropfen von Eisen(III)-chlorid-Lösung färbt sich das Gemisch rot.

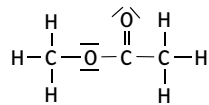
*Hinweis:* Die Reaktion ist praktisch nicht umkehrbar und läuft vollständig ab, da die Rückreaktion (Veresterung) säurekatalysiert ist.

**Zu den Aufgaben**

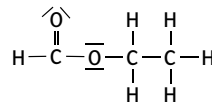
**A1**



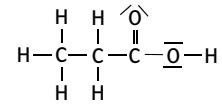
**A2**



Ethansäuremethylester  
(Essigsäuremethylester)

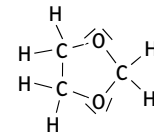
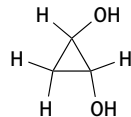
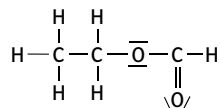
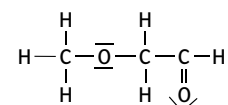
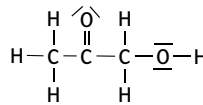
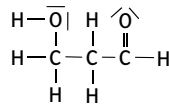


Methansäureethylester  
(Ameisensäureethylester)

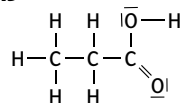


Propansäure  
(Propionsäure)

auch denkbar:

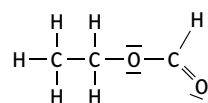


**A3**



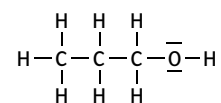
Propansäure  
(Propionsäure)

$\vartheta_{\text{sd}} = 141^\circ\text{C}$



Ameisensäure-  
ethylester

$\vartheta_{\text{sd}} = 54^\circ\text{C}$

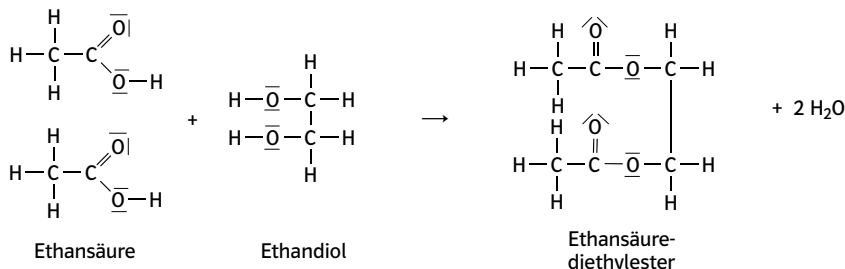


Propan-1-ol

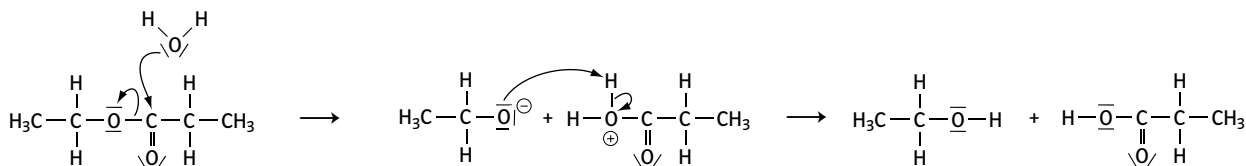
$\vartheta_{\text{sd}} = 97^\circ\text{C}$

- Propansäure hat die höchste Siedetemperatur der drei Verbindungen, da die stark polare Carboxylgruppe zur Bildung sehr stabiler Wasserstoffbrücken führt.
- Propan-1-ol ist weniger polar als Propansäure, kann aber ebenfalls Wasserstoffbrücken bilden.
- Ameisensäureethylester hat die niedrigste Siedetemperatur der drei Verbindungen, da Estermoleküle keine Wasserstoffbrücken bilden können. Zwischen den Estermolekülen wirken nur die schwächeren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte.

## A4

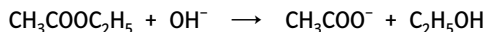


**A5** Wenn ein Wassermolekül auf ein Estermolekül trifft, so lagert sich das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms an das positiv polarisierte Kohlenstoffatom der Estergruppe und das bindende Elektronenpaar vom Kohlenstoffatom zum Sauerstoffatom der Etherfunktion in der Estergruppe geht zum stärker elektronegativen Sauerstoffatom. Das Wassermolekül spaltet ein Proton ab und geht zum neu entstandenen Alkoholat-Ion, wodurch ein Alkohol entsteht.



Bei der Hydrolyse sind also aus einem Ester- und einem Wassermolekül ein Alkohol- und ein Säuremolekül entstanden. Dementsprechend entstehen bei der Hydrolyse von Essigsäureethylester Ethanol und Essigsäure.

**A6** Siehe A5 und V2. Bei der alkalischen Hydrolyse lagert sich statt eines Wassermoleküls ein Hydroxidion an das positiv polarisierte Kohlenstoffatom der Estergruppe an. Es entsteht ein Säureanion und ein Alkoholmolekül.



## Internet

<http://www.nat-working.uni-jena.de/pdf/Duftstoffe.pdf>

## 5.9 Herstellung von Alkohol

## Zur alkoholischen Gärung

Die Gleichung zur alkoholischen Gärung weist auf einen scheinbar einfachen Reaktionsablauf hin. Tatsächlich ist der Ablauf der Reaktion von Traubenzucker zu Ethanol wesentlich komplexer. Bislang konnten aus dem Enzymkomplex der Hefe (Zymase) 13 Enzyme isoliert werden, die zahlreiche Einzelreaktionen katalysieren, die in ihrer Gesamtheit dann die Bruttoreaktionsgleichung der alkoholischen Gärung ergeben. Weitere Informationen findet man z. B. in: Walter, W.; Beyer, H.: Lehrbuch der organischen Chemie, Stuttgart 1998 (Hirzel), S. 981 Stryer, L.: Biochemie, Heidelberg 1991 (Spektrum), S. 365 Neubauer, A.: Die Entdeckung der zellfreien Gärung, Chemie in unserer Zeit **34** (2000), 126 Roth, K.: „Jäder nor einen wönzigen Schlock“, Chemie in unserer Zeit **40** (2006), 136 oder in Roth, K.: Chemische Delikatessen, Weinheim 2007 (Wiley-VCH), S. 154.

**Zum Begriff Branntwein**

Bei der Destillation alkoholhaltiger Lösungen erhält man Branntwein mit einer Volumenkonzentration von maximal 96 %. Der Begriff „Branntwein“ ist eine Sammelbezeichnung für Flüssigkeiten mit hoher Alkoholkonzentration (extraktfrei oder extraktarm, mit oder ohne Zusatz von Geschmacksstoffen). Auf Trinkstärke herabgesetzte (verdünnte) Erzeugnisse mit einer Volumenkonzentration von 32 % bis 50 % werden als Trinkbranntwein bezeichnet. U. a. unterscheidet man Getreidebranntweine (aus Roggen, Gerste, Hafer oder Weizen), Obstbranntweine und Kernobstbranntweine. Auch z. B. Wodka (aus Getreide oder Kartoffeln), Rum (aus Zuckerrohr) und Arrak (aus Reis) zählen zu den Trinkbranntweinen, ebenso Weinbrand, der ausschließlich aus Wein gewonnen werden darf. Die Bezeichnung Cognac darf nur für Weinbrand verwendet werden, der aus Trauben der Region Cognac hergestellt wurde.

**Zu Brennsprit**

Brennsprit ist durch Denaturierung zum Genuss unbrauchbar gemachtes Ethanol, wobei „Methylethylketon“ und Pyridinbasen als Vergällungsmittel dienen. Die Bezeichnung „Methylethylketon, MEK“ dient als Sammelbezeichnung für ein Ketongemisch, das zu 95 bis 96 % aus 2-Butanon (Butan-2-on), zu 2,5 bis 3 % aus 3-Methyl-2-butanon (3-Methylbutan-2-on) und zu 1,5 bis 2 % aus 5-Methyl-3-heptanon (5-Methylheptan-3-on) besteht und sich destillativ von Ethanol nicht abtrennen lässt ( $\vartheta_{\text{sd}} = 78,3^\circ\text{C}$ ). Die Pyridinbasen wurden in Deutschland ab 1993 durch den Bitterstoff Denatoniumbenzoat (Handelsname Bitrex<sup>TM</sup>) ersetzt. Siehe hierzu:

Roth, K.: Fingerfarben – ideal für kleine Künstler, Chemie in unserer Zeit **40** (2006), 263 und 267 oder in

Roth, K.: Chemische Delikatessen, Weinheim 2007 (Wiley-VCH), S.34 und 41.

**Zur Konzentrationsangabe alkoholischer Lösungen**

Der Gehalt einer alkoholischen Flüssigkeit wird üblicherweise in „x % Vol“ angegeben, z. B. 38 % Vol bei einem Weinbrand oder 13 % Vol bei Wein. Diese Art der Bezeichnung ist sehr unglücklich, da sie dazu verführt, die Angabe als nicht sinnvolle Einheitenbezeichnung „Volumenprozent“ (unzulässig gebildet aus Prozent und Volumen) zu lesen. Es ist nicht empfehlenswert, ein „Volumenprozent“ von einem „Massenprozent“ unterscheiden zu wollen, da es nicht verschiedene Prozente, sondern nur ein Prozent gibt. Dies ist  $1\% = 0,01 = 10^{-2}$ .

Natürlich kann man verschiedene Anteile unterscheiden, so etwa den Volumenanteil vom Massenanteil. Aber die Unterscheidung ist auf der Seite der Größe (des Größennamens und des Größensymbols) vorzunehmen, nicht auf der Seite der Einheit. Ferner lässt die nicht sinnvolle Bezeichnung „Volumenprozent“ den Leser im Unklaren, ob bei der Angabe die Volumenkonzentration  $\sigma$  oder der Volumenanteil  $\varphi$  gemeint ist, da ein Größenwert ohne Größenname und Symbol genannt wird. Bei der Angabe der Zusammensetzung von Mischphasen sind DIN 1310 und DIN 1313 zu berücksichtigen. Bei Gehaltsangaben alkoholischer Getränke wird bei Verwendung volumenbezogener Größen die Volumenkonzentration  $\sigma$  angegeben, die Angabe des Volumenanteils  $\varphi$  ist hierzu ungeeignet, da beim Mischen von Alkohol und Wasser eine Volumenkontraktion eintritt.

**Zur Aufgabe**

**A1** Arrak: Reismaische und Palmzuckersaft

Whisky: Getreide

Wodka: meist Getreide, aber auch Kartoffeln und Melasse

Japanischer Sake: Reis

**5.11 Alkoholgenuss – Alkoholmissbrauch**

Bei der Behandlung dieses Kapitels sollte auch ein Hinweis auf den (versteckten) Alkoholgehalt mancher Lebensmittel (z. B. Fruchtsäfte, sogar frisch gebackenen Brotes) und den (gekennzeichneten) Alkoholgehalt mancher Pharmazeutika (z. B. mancher Hustensäfte, flüssiger Grippemittel)

und flüssiger Stärkungsmittel erfolgen, weil bei deren Verzehr bzw. Einnahme häufig nicht daran gedacht wird, dass man dabei auch Alkohol zu sich nimmt.

### Weitere Informationen

[http://www.halal.de/eug\\_s02.htm](http://www.halal.de/eug_s02.htm) (01.02.2012)

### Zu den Aufgaben

**A1** Mithilfe von B4 können die Schüler verschiedene Gründe für eine erhöhte Unfallgefahr nach Alkoholgenuß zusammenstellen (u. a. Reaktionsvermögen, Überblick, Wahrnehmung, Aufmerksamkeit, Koordinationsvermögen ...).

**A2** „Promillegrenzen“ in Deutschland: Ab  $w = 0,3\text{‰}$  Alkohol im Blut kann bei einem Unfall oder Fahrfehler der Führerschein entzogen werden. Ab  $0,5\text{‰}$  droht auch ohne Unfall eine Geldbuße, ein Eintrag ins Flensburger Verkehrszentralregister und ein Fahrverbot. Fahren mit  $1,1\text{‰}$  oder mehr wird als Straftat unter anderem mit einer Geldstrafe und einem Führerscheinentzug geahndet, in schweren Fällen sogar mit Freiheitsentzug. Wer mit  $1,6\text{‰}$  und mehr ein Fahrzeug fährt, hat nicht nur mit den zuvor genannten strafrechtlichen Sanktionen zu rechnen, sondern muss sich einer medizinisch-psychologischen Untersuchung (MPU) unterziehen, bevor er seine Fahrerlaubnis wieder erwerben kann.

Die Tatsache, dass bereits bei einem Blutalkoholgehalt unter der gesetzlichen „Promillegrenze“ die Fahrtüchtigkeit erheblich eingeschränkt sein kann und das Unfallrisiko erhöht ist, spricht für eine weitere Herabsetzung des Grenzwerts. Eine „0-‰-Regelung“ würde zudem ein „Heran“- bzw. „Zieltrinken“ an die jeweilige Promillegrenze verhindern.

**A3** Berechnung analog zu B5 im Schülerbuch:

$$V(\text{Alkohol}) = 5,5\% \cdot 0,33 \cdot 2 = 0,0363 \text{ l} = 36,3 \text{ ml}$$

$$m(\text{Alkohol}) = 0,785 \text{ g/ml} \cdot 36,3 \text{ ml} \cdot 28,5 \text{ g} = 0,0285 \text{ kg}$$

$$w(\text{Alkohol im Blut}) = \frac{0,0285 \text{ kg}}{50 \text{ kg} \cdot 0,6} = 0,00095 = 0,95\text{‰}$$

Die Fahrtüchtigkeit einer 50 kg schweren Frau ist also bereits nach dem Genuss von zwei Flaschen Alcopops erheblich eingeschränkt.

*Hinweis:* Mit der Formel in B5 im Schülerbuch kann man den ungefähren Blutalkoholgehalt abschätzen; die Berechnung ist jedoch keineswegs exakt. Die Formel gilt für den „Einmal-Trink-Nüchtern-Versuch“, d. h. für das Trinken einer bestimmten Alkoholmenge auf leeren Magen, ohne Berücksichtigung des Resorptionsverlusts. (Als Resorptionsverlust oder Resorptionsdefizit bezeichnet man den Anteil des getrunkenen Alkohols, der aus verschiedenen Gründen nicht vom Körper aufgenommen wird; er beträgt zwischen 10 und 40 Prozent.) Auch beim Reduktionsfaktor handelt es sich nur um einen Durchschnittswert für Männer bzw. Frauen, siehe „Zur Abbildung B5“.

### Zur Abbildung B5

Die hier angegebene Formel zur Berechnung des Blutalkoholgehalts bezeichnet man als Widmark-Formel (nach dem schwedischen Chemiker ERIK WIDMARK).

Der beim Trinken aufgenommene Alkohol gelangt nicht nur ins Blut, sondern verteilt sich im ganzen Körper. Deshalb muss man sich auf die Masse des gesamten Körpers (und nicht nur des Blutes) beziehen. Da aber die verschiedenen Gewebe Alkohol in unterschiedlichem Ausmaß aufnehmen (z. B. nimmt Fettgewebe weniger Alkohol auf als stark wasserhaltige Gewebe), muss die Körpermasse durch einen Reduktionsfaktor korrigiert werden. Da Frauen mehr Fettgewebe und einen anderen Körperbau besitzen, ist ihr Reduktionsfaktor kleiner. Dies gilt auch für fettleibige Männer im Vergleich zu muskulösen Männern gleicher Masse, d. h., der Reduktionsfaktor schwankt auch innerhalb des gleichen Geschlechts.

Bislang war es nicht möglich, diesem Reduktionsfaktor den Charakter einer Variablen zu geben, da sich verschiedene Körperparameter nicht genau bestimmen ließen. Untersuchungen von A. Alt, U. Jensen und S. Seidl (Blutalkohol **35** (1998), 275) führten nun zur Möglichkeit der Berechnung eines individuellen Reduktionsfaktors ( $m$  = Körpermasse in kg;  $l$  = Körperlänge in cm):

$$r(\text{Frau}) = 0,31223 - 0,006446 \cdot m/\text{kg} + 0,004466 \cdot l/\text{cm}$$

$$r(\text{Mann}) = 0,31608 - 0,004821 \cdot m/\text{kg} + 0,004632 \cdot l/\text{cm}$$

Die Widmark-Formel gilt allerdings nur für das Trinken einer bestimmten Alkoholmenge auf leeren Magen, ohne Berücksichtigung des Resorptionsverlusts, s. Hinweis zu A3.

Literatur und Informationen dazu:

E. Wenzel: Berechnungen rund um den Alkohol (I u. II). Chemie in der Schule **38** (1991), 181, 223

W. Reiman et al.: Vademecum Gerichtsmedizin. Volk und Gesundheit, Berlin 1985

ChiuZ aktuell: Alkohol im Blut. Chemie in unserer Zeit **33** (1999), 238

<http://blutalkohol-homepage.de> (Stand 24.04.2012)

### Material zur Suchtproblematik

U.a. sollte hier die Gefährdung Jugendlicher durch das Trinken von Alcopops sowie die Strategien der Herstellerfirmen und ihre Reaktion auf gesetzliche Regelungen thematisiert werden. Ferner sollte eindringlich auf die Gefahren extrem exzessiven Alkoholgenußes („Koma-Saufen“; „Binge-Trinken“), von engl. binge, Sauf-/Fressgelage) hingewiesen werden.

„Kölner Modell – Chemie – Technik – Lebenswelt“ am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstr. 6, 50939 Köln: Materiallesebuch zum Thema Alkohole (6 Bände) Bundeszentrale für gesundheitliche Aufklärung, Ostmerheimer Str. 200, 51109 Köln, auch:

<http://www.bzga.de> (09.12.2010)

<http://www.bads.de> (09.12.2010)

<http://www.bist-du-staerker-als-alkohol.de> (09.12.2010)

Deutsche Hauptstelle gegen Suchtgefahren, Westring 2, 59065 Hamm, auch:

<http://www.dhs.de> (09.12.2010)

Bundesvereinigung für Gesundheitserziehung e.V., Simrockallee 12, 53173 Bonn, auch:

<http://www.bvgesundheit.de> (09.12.2010)

Material von Drogen- und Suchtberatungsstellen

Material von Krankenkassen

Slaby, P.: „Jäder nur einen wänzigen Schlock“ – Alkohol als Unterrichtsprojekt, Lichtenau 1994 (AOL-Verlag)

Völger, G. (Hrsg.): Rausch und Realität, 3 Bände, Stuttgart 1996 – 1998 (Klett)

Labahn, B.: „Alkohol ist der Sanitärer in der Not“, Naturwissenschaften im Unterricht **11** (6/2000), Heft 60, 30

## 5.12 Bedeutung verschiedener Alkohole

### Zu den Versuchen

**V1** Methanol reagiert mit Borsäure sofort zu Borsäuretrimethylester, der mit grüner Flamme brennt. Beim analogen Vorgehen mit Ethanol tritt zunächst eine gelbe Flamme (mit möglicherweise grünem Saum) auf.

### Mögliche Erklärungen:

Der Unterschied wird durch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Methanol und Ethanol mit Borsäure hervorgerufen.

oder:

Aufgrund des höheren Kohlenstoffgehaltes im Ethanol (verglichen zum Methanol) tritt Rußbildung ein, was durch die gelbe Flammenfarbe angezeigt wird.

*Sicherheitshinweis:*

Bemerkung für Schulen: Borsäure (und Borax) ist ein reprotoxischer Stoff. Schülerversuche dürfen seit November 2008 nicht mehr damit durchgeführt werden.

**V2** Die Reaktion von Kaliumpermanganat mit Glycerin ist stark exotherm und das Glycerin wird zu Kohlenstoffdioxid und Kaliumcarbonat oxidiert. Daher kommt es nach einigen Minuten zu einer leichten Rauchentwicklung, bis sich das Gemisch selbst entzündet und mit einer leuchtend violetten Flamme verbrennt.

**Zusatzinformation**

**Übersicht über flüssige Biotreibstoffe:** Gemeinsames Kennzeichen der Biotreibstoffe ist, dass sie im Vergleich zu fossilen Energieträgern, wie z. B. Erdöl, eine wesentlich günstigere Kohlenstoffdioxid-Bilanz besitzen. Die Bilanz kann jedoch nicht vollständig ausgeglichen sein, weil durch den Energieeinsatz bei Anbau, Transport, Verarbeitung usw. ebenfalls Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird. Prinzipiell unterscheidet man Biodiesel, Bioethanol und die sog. BTL-Treibstoffe („biomass-to-liquid“), wie z. B. sunfuel® oder synfuel. Während Biodiesel aus Pflanzensamen und Bioethanol durch Vergärung von Glucose aus Pflanzeninhaltsstoffen wie z. B. Saccharose, Stärke und zukünftig auch Cellulose gewonnen wird, wird bei der Herstellung der BTL-Treibstoffe versucht, nicht nur Pflanzenteile, sondern die gesamte Pflanze zu nutzen und so die Ausbeute an Treibstoff pro Hektar Ackerfläche um ein Vielfaches zu steigern.

**Biodiesel:** Dieser Treibstoff wird aus pflanzlichen Ölen gewonnen, wobei Rapsölmethylester aus Rapsamen in Deutschland die größte Bedeutung besitzt. Zu seiner Herstellung werden die Pflanzenöle nach ihrer Extraktion „umgeestert“, unter Reaktion mit Methanol entstehen aus den Glycerinestern die Methylester der Fettsäuren und Glycerin, das abgetrennt werden muss. Aus einem Fettmolekül sind also drei Moleküle des Methylesters geworden, wodurch z. B. die Siedetemperatur und die Viskosität herabgesetzt werden.

Außerdem werden auch Sonnenblumen-, Palm- und Kokosöl zu Biodiesel verarbeitet. Aber auch tierische Fette aus Abdeckereien oder altes Frittierfett können umgeestert werden.

Aus 3 kg Rapssaat entsteht 1 kg Biodiesel, etwa 1500 l pro Hektar. Die Herstellungskosten belaufen sich in Deutschland derzeit auf ca. 0,75 € pro Liter. Nachteilig wirken sich die Lösungsseigenschaften von Biodiesel aus, der bislang verwendete Dichtungen und Leitungen in Motoren anlösen kann. Ferner fördert die Biodieselproduktion die Entwicklung landwirtschaftlicher Monokulturen mit hohem Dünger- und Pestizideinsatz. Durch den zusätzlichen Import von Palmölen aus tropischen Regionen zur Produktion von Biodiesel wächst dort der „Rodungsdruck“ auf die tropischen Regenwälder, wie z. B. in Indonesien.

In neuerer Zeit mehren sich die Zweifel, dass diese Technologie zukunftsfähig ist. U. a. ist zu beachten, dass das Methanol für die Umesterung aus Erdöl produziert wird.

**Bioethanol:** Herstellung: Bioethanol wird durch alkoholische Gärung mit anschließender Destillation und Absolutierung aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen:

aus zuckerhaltigen Pflanzen: Zuckerrüben, Zuckerrohr,

aus stärkehaltigen Pflanzen: Mais, Roggen, Weizen, Gerste, Kartoffeln,

aus cellulosehaltigen Pflanzen: Stroh, Holz, weiteres Pflanzenmaterial.

Während zuckerhaltige Pflanzen bzw. Pflanzenteile direkt vergoren werden können, geht bei stärke- und cellulosehaltigen Pflanzen der eigentlichen Gärung zunächst ein enzymatischer Aufschluss des Pflanzenmaterials zum Abbau der Makromoleküle zu Glucose voraus. Die bei der Destillation zurückbleibende Schlempe wird als Tierfutter verwertet.

Während die Gewinnung von Bioethanol aus zucker- bzw. stärkehaltigen Pflanzen heute schon



größentechnisch betrieben wird, befindet sich die Ethanolgewinnung aus Cellulose noch im Versuchsstadium, eine erste große Demonstrationsanlage ist jedoch bereits in Betrieb (<http://www.iogen.ca>). Neben dem Einsatz von Stroh und speziell angebaute Energiepflanzen (z. B. schnell wachsendem Schilfgras) soll v. a. Abfallholz (ca. 40 % der Holzproduktion), aber auch Altpapier eingesetzt werden. Die Schwierigkeiten bei der Verwertung von Holz liegen in seiner komplexen Zusammensetzung. Neben der Cellulose besteht es aus schwer fermentativ abbaubaren Hemicellulosen und Lignin, das einen enzymatischen Abbau der Cellulose erschwert, da bislang noch hochwirksame Enzyme zu seinem eigenen Abbau fehlen. Generell muss das Holz durch physikalische oder chemische Verfahren aufgeschlossen werden, damit die dicht gepackten Cellulosefibrillen für Enzyme zugänglich gemacht werden. Auch an einer enzymatischen Umwandlung der Hemicellulosen in Ethanol wird gearbeitet, das Lignin könnte als Brennstoff den Energiebedarf der Anlage decken.

Neben diesen enzymatischen Verfahren könnte auch die z. B. in Deutschland bis in die 60er Jahre betriebene „Holzverzuckerung“ wieder an Bedeutung gewinnen, bei der aus Cellulose durch säurekatalysierte Hydrolyse Glucose entsteht, die anschließend zu Ethanol vergoren werden kann. Aus trockenem Nadelholz lassen sich so bis zu 40 % Cellulose gewinnen.

Die Verwendung von Cellulose ist aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit sehr vorteilhaft. Außerdem ist sie kein Nahrungsmittel, somit würde die Konkurrenzsituation „Ausgangsmaterial für Ethanol versus Nahrungsmittel“ vermieden. Dass diese Situation eintreten kann, zeigt die Entwicklung in Mexico. Dort stieg 2006, v. a. aufgrund des verstärkten Maiseinsatzes zur Bioethanolproduktion in den USA, der Maispreis um ca. 80 %. Dies betraf besonders die ärmeren Bevölkerungsschichten, für die Maismehl für die Nationalspeise Tortilla ein Grundnahrungsmittel darstellt.

Je nach Pflanze und Klimazone erzeugt man zwischen 1000 l und 6000 l Ethanol pro Hektar, entsprechend 650 l bis 3900 l Benzin. Aus etwa 3 kg Biomasse entsteht 1 kg Ethanol, die Nutzung cellulosehaltiger Pflanzen würde die Ausbeute an Ethanol voraussichtlich verdreifachen. Es wird mit einem Ertrag von ca. 10000 l Ethanol pro Hektar (entsprechend 6500 l Benzin) gerechnet. Die Herstellungskosten belaufen sich derzeit in Europa (auf der Basis von Getreide oder Zuckerrüben) auf 0,40 € bis 0,60 €, in Brasilien (auf der Basis von Zuckerrohr) auf ca. 0,20 € und in den USA (auf der Basis von Mais) auf ca. 0,25 € bis 0,30 € für 1 l Ethanol.

### **Der Einsatz von Bioethanol**

Um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, sollte an geeigneter Stelle darauf hingewiesen werden, dass die (unglückliche) Bezeichnung der Ethanoltreibstoffsorten mit E... nichts mit den E-Nummern der Lebensmittelzusatzstoffe zu tun hat. Besonders bei E100 (absolutes Ethanol oder Kurkumin?) könnte sonst eine gewisse Gefahr der Verwechslung bestehen.

Der Einsatz von Bioethanol als Treibstoff kann auf drei Arten geschehen:

### **Bioethanol als Beimischung**

Ein wichtiger Absatzmarkt ist die 5%-Beimischung zu Benzin (E5). Dieses Treibstoffgemisch erfüllt die Qualitätsnorm DIN EN 228 für Treibstoffe und darf so ohne besondere Kennzeichnung vertrieben werden. Dieses Gemisch besitzt große Vorteile, denn weder eine Umrüstung der Kraftfahrzeuge noch eine Umrüstung von Tankstellenanlagen sind für seine Verwendung erforderlich. Großen Erfolg hat der Bioethanoleinsatz auch in Form einer 85%igen Beimischung zu Ottotreibstoff (E85) z. B. in den USA, in Schweden und Brasilien, wo serienmäßig Fahrzeugmodelle als FFV (flexible fuel vehicles) angeboten werden, deren Motoren für beliebige Treibstoffmischungen aus Benzin und Bioethanol geeignet sind. Die FFV besitzen aufgrund der niedrigeren Energiedichte (Energie/Volumen) des Ethanols einen um mindestens 35 % erhöhten Treibstoffverbrauch. Bei Beimischungen zu Biodiesel senkt Ethanol den Ausstoß an Feinstaub.

### Bioethanol als Ethyl-tertiär-butylether (ETBE)

In Deutschland wird Bioethanol zurzeit hauptsächlich als ETBE eingesetzt, das den bislang verwendeten Methyl-tertiär-butylether (MTBE) schrittweise ersetzt. Beide Ether erhöhen die Octanzahl und damit die Klopfestigkeit des Treibstoffs. ETBE wird aus 2-Methylpropen (Isobuten) und Ethanol über eine Additionsreaktion hergestellt. Es kann fossilen Treibstoffen bis zu einem Anteil von 15 % beigemischt werden, aktuell sind es ca. 10 %. Es ist weniger hygroskopisch als Ethanol, besitzt eine dem Benzin vergleichbare Verdampfungswärme und ist etwas weniger giftig als MTBE, allerdings ist seine Wirkung in Ökosystemen noch nicht abschließend untersucht.

### Reines Bioethanol

Ethanol in Reinform (E100) kommt fast ausschließlich in Brasilien zum Einsatz, wird aber auch dort zunehmend durch E85 ersetzt. E100 hat gegenüber E85 einige Nachteile, wie z. B. ein schlechteres Kaltstartverhalten (wegen der höheren Verdampfungswärme) und seine hygroskopischen Eigenschaften. Eine breite Einführung von E100 ist in Europa wenig wahrscheinlich.

### Die gesetzlichen Regelungen in Deutschland

Nach dem „Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften“ ist die Mineralölwirtschaft seit dem 1. Januar 2007 verpflichtet, den fossilen Treibstoffen einen wachsenden Anteil Biotreibstoff beizumischen, dessen Menge durch eine Quotenregelung festgelegt wird. Die Biotreibstoffe innerhalb dieser Quote werden mit dem Regelsteuersatz belegt. Der Mindestanteil an Biotreibstoff kann durch Beimischung zu Otto- oder Dieseltreibstoff oder durch Inverkehrbringen reinen Biotreibstoffs sichergestellt werden.

Mindestens 4,4 % der Gesamtmenge des Dieseltreibstoffs (bezogen auf den Energieinhalt) und mindestens 1,2 % der Gesamtmenge Ottotreibstoff (bezogen auf den Energieinhalt) sind durch Biotreibstoff zu ersetzen. Beim Ottotreibstoff steigt dieser Anteil bis auf 3,6 % im Jahr 2010.

Darüber hinaus wird ab 2009 eine Gesamtquote für den Ersatz von Diesel- und Ottotreibstoffen durch Biotreibstoffe festgelegt. Im Jahr 2009 beträgt sie 6,25 % (bezogen auf den Energieinhalt) und steigt bis 2015 auf 8 % der Gesamtmenge an Diesel- und Ottotreibstoff.

Weitere Informationen über die gesetzlichen Bestimmungen zur Beimischung und zur Besteuerung findet man unter <http://www.btl-plattform.de> (Rubrik „Biokraftstoffe – Rahmenbedingungen“).

### Biomass-to-liquid-(BTL-)Treibstoffe

Die Verfahren zur Herstellung von BTL-Treibstoffen befinden sich momentan noch in der Forschungs-, Erprobungs- bzw. in der technischen Demonstrationsphase, sodass BTL-Treibstoff derzeit noch nicht auf dem Treibstoffmarkt verfügbar ist.

BTL-Treibstoff entsteht in drei Verfahrensschritten. Zunächst wird durch Häckselung und Trocknung entsprechend vorbereitete Biomasse (Hackschnitzel, Restholz, Stroh, Getreide, Energiepflanzen) in einem „thermochemische Vergasung“ genannten Prozess zu einem Kohlenstoffmonooxid, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch umgesetzt. Aus diesem wird durch Abtrennung von Kohlenstoffdioxid Synthesegas (Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonooxid) hergestellt, das in einem dritten Schritt nach dem altbekannten Fischer-Tropsch-Verfahren an Eisen- oder Cobaltkatalysatoren zu flüssigen Kohlenwasserstoffen reagiert. Da das für die Fischer-Tropsch-Synthese erforderliche Volumenverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenstoffmonooxid von 2 : 1 bei der vorausgehenden Vergasungsreaktion nicht erreicht wird, muss daneben in einer Wassergasreaktion aus Wasserdampf und Kohlenstoffmonooxid weiterer Wasserstoff (neben Kohlenstoffdioxid) gewonnen werden („CO-Shifting“). Die Eigenschaften der BTL-Treibstoffe lassen sich durch Steuerung der entsprechenden Synthesereaktionen beeinflussen und dem jeweiligen Verwendungszweck anpassen. Je nach Octanzahl kann dieser Treibstoff in herkömmlichen Otto- oder Dieselmotoren eingesetzt werden, wobei zurzeit die Verwendung in Dieselmotoren im Vordergrund der Forschung steht.

Im Gegensatz zu fossilem Dieseltreibstoff, der bis zu 500 verschiedene Bestandteile enthält (u. a. auch Schwefelverbindungen und Aromaten), besteht BTL-Treibstoff nur aus wenigen Molekülsor-

ten. Dies führt zu einer vollständigeren Verbrennung mit deutlich geringeren Schadstoffemissionen. Da beim BTL-Verfahren die gesamte Pflanze genutzt werden kann, erhält man eine gegenüber Biodiesel oder Bioethanol bis zu dreimal so hohe „Feldausbeute“ (derzeit ca. 4 000 l pro Hektar). Aus etwa 5 kg Biomasse entsteht 1 kg BTL-Kraftstoff. Der Preis beträgt momentan ca. 1 € pro Liter, in gerade entstehenden Großanlagen soll er sich auf 0,60 € pro Liter verringern (SunDiesel® der Fa. Choren, Freiberg/Sachsen, <http://www.choren.com>, 01.02.2012).

#### Weitere Alternativen biogener Treibstoffe

**Biogas:** Organisches Material (Gülle, Mist, Pflanzenabfall, Energiepflanzen, Restpflanzen aus der Ethanolherstellung, aber kein Holz (Lignocellulose)) wird in einem Biogasreaktor unter Luftabschluss und Wärmezufuhr durch Methanbakterien in einer anaeroben Vergärung zersetzt. Es entstehen Wasser und Biogas, ein Gasgemisch aus Methan (50 % bis 75 %) und Kohlenstoffdioxid (25 % bis 50 %). Das vergorene organische Material kann als hochwertiger Dünger verwertet werden. Das Biogas kann direkt für Heizzwecke oder zur Strom-Wärme-Kopplung in Blockheizkraftwerken eingesetzt oder nach Aufbereitung auch in das Erdgasnetz eingespeist werden. Durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) hat sich die Produktion von Biogas für viele landwirtschaftliche Betriebe zu einem weiteren ökonomischen Standbein entwickelt. 2007 wurden bereits über 2700 Biogasanlagen in Deutschland betrieben.

Ebenfalls nach Aufbereitung (Mindestanteil Methan 96 %) kann das Biogas über das bereits bestehende Erdgastankstellennetz auch zum Betrieb von Kraftfahrzeugen genutzt werden. Die „Feldausbeute“ von Biogas ist relativ hoch, da die gesamte Pflanze genutzt werden kann. So beträgt die Feldausbeute z. B. bei Raps gegenüber der Nutzung als Rapsöl etwa das Vierfache. Pro Hektar kann Biogas mit einem Benzinäquivalent von etwa 5 000 l erzeugt werden.

Siehe auch:

<http://www.nawaro.de> (01.02.2012)

<http://www.biogas.org> (01.02.2012)

**Wasserstoff:** Neben der Herstellung von Wasserstoff mittels Solarenergie bestehen Überlegungen und Versuche zur Herstellung von Wasserstoff mithilfe biotechnologischer Verfahren auf der Basis von Hydrogenasen, die u. a. die reduktive Bildung von Wasserstoffatomen aus Protonen katalysieren. Die Verfahren hierzu befinden sich zurzeit im Experimentalstadium. Zukünftig könnte der Wasserstoff über Wasserstoffverbrennungsmotoren oder über Elektromotoren mit Brennstoffzellen zum Betrieb von Kraftfahrzeugen genutzt werden. Allerdings müsste hierfür eine komplette Infrastruktur aufgebaut werden.

Um eine möglichst effiziente Ausbeute an Energie aus den eingesetzten nachwachsenden Rohstoffen zu erreichen, wären gekoppelte Verfahren wünschenswert. Ein Schritt in diese Richtung könnte z. B. die Produktion von Biogas aus den Rückständen der Bioethanolproduktion sein oder bei der Biogasherstellung die Verwendung des Rückstandes als Heizmaterial für die Anlage oder zur Produktion von BTL-Treibstoffen.

Daneben wird man sich auch mit der Frage der zur Produktion von nachwachsenden Rohstoffen für Treibstoffe in großem Maßstab erforderlichen landwirtschaftlichen Flächen auseinandersetzen müssen.

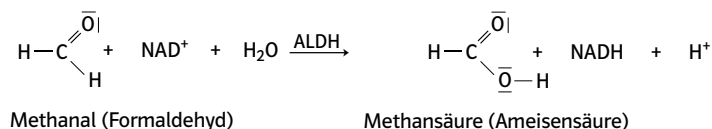
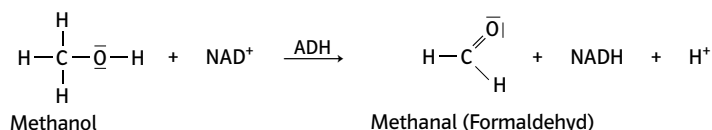
#### Literatur

Dietrich, A. et al.: Bioethanol als erneuerbare wirtschaftliche Alternative, Nachrichten aus der Chemie **55** (2007), 385

Festel, G., Biokraftstoffe – welcher ist am wirtschaftlichsten? Nachrichten aus der Chemie **54** (2006), 879

Sell, D. et al.: Weiße Biotechnologien – Energielösungen für die Zukunft? Chemie in unserer Zeit **41** (2007), 108

Wüst, C.: Erntedank im Autotank, Spiegel Special Nr. 1, Hamburg 2007, 57

**Weitere Informationen (alle 01.02.2012)**<http://www.erneuerbare-energien.de><http://www.fnr.de><http://www.dena.de><http://www.biokraftstoffe.info><http://www.btl-plattform.de><http://www.refuelnet.de><http://www.biokraftstoffverband.de><http://www.biokraftstoff-portal.de><http://www.aral.de><http://www.kws.de><http://www.biofuelstp.eu>**5.13 Impulse Vom Alkohol zum Katerfrühstück****Zu den Aufgaben****A1**

**A2 Hinweis:** In einem Teil der Auflage ist diese Aufgabe fehlerhaft formuliert. Falsch: „...keine intakte Alkoholdehydrogenase.“ Richtig: „...keine intakte Aldehyddehydrogenase.“

**a)** Der Befund unterstützt die Hypothese, dass Acetaldehyd für den „Kater“ verantwortlich ist. Durch Oxidation von Ethanol mithilfe der Alkoholdehydrogenase wird Acetaldehyd gebildet, dieses kann aber wegen der nicht intakten Aldehyddehydrogenase nicht weiter oxidiert werden. Die beschriebenen Symptome sind Vergiftungserscheinungen durch Acetaldehyd; sie ähneln dem „Kater“.

**b)** Im Blut müsste Acetaldehyd in relativ hoher Konzentration nachweisbar sein.

**A3** Das Enzym Alkoholdehydrogenase oxidiert bevorzugt Ethanol im Vergleich zu Methanol. Wenn ein großer Anteil der Enzymmoleküle von Ethanolmolekülen „blockiert“ ist, wird nur eine kleine Menge des Methanols zum hochgiftigen Formaldehyd oxidiert und kann langsam über Urin, Schweiß und Atem ausgeschieden werden.

**A4**

**a)** Alkohol wird über die Mund- und Magenschleimhäute resorbiert, jedoch gelangt der Hauptteil der aufgenommenen Menge an Alkohol im Dünndarm in den Körperkreislauf. Ist der Magen leer, gelangt der Alkohol schneller in den Darm als wenn der Magen gefüllt wäre, und der Körper wird vom Alkohol „überflutet“. Vom Darm erfolgt der Übergang in den Blutkreislauf. Schließlich wandert der Alkohol über den Blutkreislauf ins Gehirn. Erfolgt also eine schnelle Aufnahme des Alkohols in den Blutkreislauf, steigt einem der Alkohol buchstäblich schnell zu Kopf. Werden vor dem Trinken fettige Speisen aufgenommen, kann es sein, dass ein Teil des Alkohols ausgeschieden wird, ohne vom Körper resorbiert zu werden.

**b)** Alkohol regt im Magen die Sekretion von Salzsäure und anschließend von Verdauungsenzymen an. Dadurch kann es nach dem Einnehmen eines Aperitifs zu einer Appetitsteigerung kommen. Jedoch kommt es hierbei immer auf die Menge des Alkohols an.

Ein die Verdauung fördernder Effekt von „Verdauungsschnäpsen“ (z. B. Magenbitter) hingegen beruht meistens auf dem Zusatz von Kräutern und Gewürzen, die auf die Magenschleimhäute einwirken und zur Ausschüttung von Verdauungsenzymen führen.

**c)** Männer haben im Durchschnitt ein höheres Körpergewicht, sodass nach dem Trinken einer bestimmten Menge der Alkoholgehalt des Körpers insgesamt nicht so hoch ist wie bei Frauen. Aber auch bei gleichem Körpergewicht vertragen Männer im Durchschnitt mehr Alkohol. Frauen haben meist einen höheren Anteil an Fettgewebe. Dieses nimmt den Alkohol weniger gut auf als stark wasserhaltige Gewebe wie z. B. Muskelgewebe, d. h., der Alkoholgehalt im Blut ist höher. (Daher kommt auch der unterschiedliche Reduktionsfaktor, s. Schülerbuch, Kap. 5.11, B5). Aus diesem Grund sind auch muskulöse Männer trinkfester als fettleibige Männer gleicher Masse.

**A5** Typisch für schwere Verkehrsunfälle unter Alkoholeinfluss ist, dass der Fahrer durch die euphorisierende Wirkung des Alkohols sein fahrerisches Können (das ja durch den Alkohol schlechter ist als sonst) überschätzt hat und dazu besonders risikobereit war. Verbrechen unter Alkoholeinfluss sind oft Gewaltverbrechen, bei denen die enthemmende Wirkung des Alkohols eine Rolle spielt. Es kommt auch vor, dass sich der Täter vorher gezielt „Mut angetrunken“ hat.

### Literatur

K. Roth: Die Chemie des Katers. Chemie in unserer Zeit **41** (2007), 46

## 5.14 Praktikum Alkoholische Gärung

### Zu den Versuchen

**V1** Es ist eine Gasentwicklung zu erkennen. Das entstehende Gas ruft mit Kalkwasser eine weiße Trübung hervor. Es handelt sich um Kohlenstoffdioxid, welches bei der enzymatischen Zersetzung des Traubenzuckers der Früchte entstanden ist und mit Kalkwasser schwer lösliches Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  bildet.

**V2** Nur das Kalkwasser im Gärröhrchen des Ansatzes mit Hefe trübt sich, also ist nur hier Kohlenstoffdioxid entstanden. Nur bei der Traubenzuckerlösung mit Hefe findet eine Gärung statt. Anstelle der Backhefe kann auch die Hälfte des Inhalts eines Tütchens Trockenhefe verwendet werden.

**V3** Nur bei den Flüssigkeiten aus Versuch 1 sowie bei der Traubenzuckerlösung mit Hefezusatz (Versuch 2) lassen sich die Dämpfe entzünden. Es handelt sich um die Ansätze, bei denen Alkohol entstanden ist. Beim Erhitzen dieser Flüssigkeiten gehen neben Wasser- auch Alkoholmoleküle in die Gasphase über. Die aufsteigenden Dämpfe sind daher brennbar. Entscheidend ist jedoch, dass Wasser im Rohr aufgrund der höheren Siedetemperatur eher wieder kondensiert als Ethanol, d. h., man macht im Prinzip eine Destillation mit Luftkühlung und Ethanol destilliert zuerst über. Gelegentlich schäumt der Kolbeninhalt bei der Destillation sehr stark. Dies kann durch Zusatz einiger Tropfen Antischaummittel (z. B. Silikonöl SILFOAM-SRE der Fa. Wacker) verhindert werden.

**V4** Ergebnis einer Bestimmung:

Gemessene Dichte eines Traubenmosts  $\rho(\text{Most}) = 1,09 \text{ kg/l}$ ; ergibt ein Mostgewicht von  $90^\circ\text{Oe}$ , daraus abgeschätzte Zuckerkonzentration  $\beta(\text{Zucker}) \approx 180 \text{ g/l}$ ; abgeschätzte erreichbare Alkoholkonzentration  $\sigma(\text{Alkohol}) \approx 11,3\%$ .

**Zur „Oechsle-Waage“ (V4)**

Die Oechsle-Waage ist ein Aräometer. Sie wurde vom Pforzheimer Goldschmied FERDINAND OECHSLE (1774 – 1852) erfunden und dient zur Bestimmung des Zuckergehalts über die Dichte von Trauben- und Obstsäften. Hierzu wird sie in die zu untersuchende Flüssigkeit abgesenkt und taucht umso tiefer, je weniger zuckerreich diese ist. Erreicht die Oberfläche der Flüssigkeit z. B. die Marke 90, so hat der Saft ein „Mostgewicht“ von 90 °Oechsle. Das bedeutet, dass 1 Liter dieses Saftes 1090 g wiegt. Aus dem Mostgewicht kann die Massenkonzentration des gelösten Zuckers abgeschätzt werden. Da in den Säften aber nicht nur Zucker, sondern auch Säuren gelöst vorliegen, deren Gehalt die Dichte ebenfalls beeinflusst, müsste man eigentlich vorher die Massenkonzentration der Säuren bestimmen (bezogen auf Weinsäure) und diese von der Massenkonzentration des Zuckers abziehen. Ferner ist das Aräometer auf eine Mosttemperatur von 20 °C kalibriert, sodass für höhere und tiefere Temperaturen eine Korrektur vorgenommen werden muss. Hierzu zieht man bei niedrigerer Temperatur 0,2 °Oechsle pro 1 °C ab, bei höheren Temperaturen werden 0,2 °Oechsle pro 1 °C hinzuaddiert.

**Literatur**

Slaby, P.: Fruchtweinherstellung als projektorientierter Chemieunterricht, Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie **2** (1991), Heft 6 (Heft 1/1991), 16

**5.15 Wichtige Aldehyde und Ketone****Zu den Versuchen**

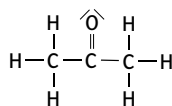
**V1** Propanon löst sowohl hydrophile als auch hydrophobe Stoffe.

**V2** Man kann überraschend viel Styropor in Propanon lösen.

**V3** Der Nagellack löst sich nur in Aceton gut.

**Zur Aufgabe****A1**

Methanal (Formaldehyd)



Propanon (Aceton)

**5.16 Essig und Essigsäure**

Über die Herkunft des **Namens Eisessig** liest man gelegentlich, dass das Erstarren der reinen Essigsäure unterhalb von 16 °C zu einer „eisähnlichen Masse“ zu dieser Bezeichnung geführt habe. Allerdings ist auch eine ganz andere Vermutung recht plausibel. Sie nimmt Bezug auf die Art, wie in früherer Zeit das Aufkonzentrieren von Essigsäure vorgenommen wurde, nämlich durch Frost. Bei starker Winterkälte ließ man den Essig in flachen Gefäßen mehrere Stunden stehen, wonach sich das dabei gebildete Wassereis von der nun stark aufkonzentrierten Essigsäure trennen ließ.

Sie wurde „Acetum per frigus concentratum“ genannt, also etwa „durch Frost konzentrierter Essig“, also sozusagen „Frostessig“ oder eben Eisessig.

Diese Interpretation kann nahegelegt werden durch den *Grundriß der Experimentalpharmacie* von KARL GOTTFRIED HAGEN (Königsberg und Leipzig 1790).

Hier ein kleiner Auszug aus dem „§. 32. Destillation des Essigs.“ dieses Werkes:

Weil also durch die Destillation, obgleich die schleimigen u. a. fremdartige Theile abgetrennet werden, der Essig noch mit vielem Wasser vermischt erhalten wird, so suchte man ihn in vorigen Zeiten durch den Frost zu verstärken, (Acetum per frigus concentratum), indem man ihn einer starken Kälte aussetzte, wodurch die wässrige Theile gefroren, und als Eis abgetrennet werden konnten. Aber so wie hiedurch der Essig verstärkt wurde, wurden auch zugleich die fremdartigen Theile darin concentrirt, mit dem Wegnehmen des Eises wurde viele Säure mit eingebüßt, und diese Methode ist überdem auch unbequem, weil sie nicht zu jeder Jahreszeit angewandt werden kann. ...

### Zum Versuch

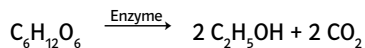
**V1** Zum Experiment sollte nur Wein eingesetzt werden, der nicht oder nur sehr wenig geschwefelt wurde. Anderenfalls ist es möglich, dass durch Sulfite die Essigbildung stark verzögert wird oder sogar völlig ausbleibt.

### Zu den Aufgaben

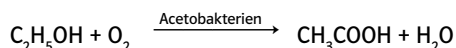
**A1** Die eingeblasene Luft (Sauerstoff) ist erforderlich, um den Alkohol zur Alkansäure zu oxidieren.

### A2

**a)** Beim Mälzen des Getreides bildet sich aus Stärke Zucker, der anschließend zu Ethanol vergoren wird:



**b)** Der abdestillierte und anschließend mit Wasser verdünnte Branntwein wird zur Essigherstellung eingesetzt. Dabei wird Ethanol enzymatisch zu Ethansäure oxidiert:



### Zum Exkurs „Teures Getränk“

Perlen bestehen überwiegend aus Kalk. Dieser reagiert mit Essig zu löslichen Calciumverbindungen.

Text nach: G. Plinii Secundi Naturalis historia, Lib. IX (zitiert nach P. Schuler, S. 12)

„Seit jeher waren zwei Perlen die größten; beide besaß Kleopatra, die letzte der Königinnen Ägyptens, die sie aus den Händen der Könige des Morgenlandes empfangen hatte. Als sich Antonius täglich mit ausgesuchten Leckerbissen mästete, verhöhnte sie zugleich in stolzer und frecher Verachtung, wie es einer königlichen Dirne zukommt, dessen ganzen Aufwand und Prunk, und als er fragte, was denn seiner Prachtliebe zusätzlich geboten werden könne, antwortete sie, sie wolle bei einer Mahlzeit 10 000 000 Sesterzen verzehren. Antonius war begierig, dies zu erfahren, glaubte aber nicht an die Ausführung. Es wurde daher eine Wette eingegangen, und am folgenden Tage, an dem die Entscheidung fallen sollte, setzte sie dem Antonius, um den Tag nicht ungenützt verstreichen zu lassen, eine sonst reichhaltige, aber alltägliche Mahlzeit vor, worüber dieser sich lustig machte und die Rechnung anforderte. Jene beteuerte aber, dies sei nur eine Beigabe, die Mahlzeit werde die festgesetzte Summe aufbrauchen, denn sie werde allein für 10 000 000 Sesterzen essen. Darauf befahl sie, den Nachtschiff aufzutragen.“

„*Ex praecepto ministri unum tantum vas ante eam posuere aceti, cuius asperitas visque in tabem margaritas resolvit. Gerebat auribus cum maxime singulare illud et vere unicum naturae opus, itaque expectante Antonio, quidnam esset actura, dectracum alterum mersit ac liquefactum absorbit.*“

(Auf ihre Anordnung stellten die Diener nur ein Gefäß mit Essig vor sie hin, der so scharf und kräftig war, dass er Perlen zu einer schleimigen Flüssigkeit auflöste. Sie trug an ihren Ohren jenes überaus seltene und wahrhaft einzige Werk der Natur. Und während Antonius so wartete, was sie tun würde, nahm sie eine [Perle] ab, warf sie hinein und schlürfte die Lösung).

„Als sie sich anschickte, die andere auf die gleiche Weise zu verzehren, legte L. PLANCIUS, der Schiedsrichter dieser Wette, die Hand auf sie und erklärte den Antonius für besiegt, eine Vorbeudeutung, die in Erfüllung ging ...“

## 5.17 Carbonsäuren

### Zu den Versuchen

**V1** Der Universalindikator zeigt wegen der im Destillat vorhandenen Ameisensäure eine saure Lösung an.

**V2** Unter Bildung von Kohlenstoffdioxid entstehen die entsprechenden Methanoate oder Formiate.

**V3** In der Erde sind Buttersäurebakterien vorhanden, die aus der Stärke der Kartoffel Buttersäure bilden, die leicht an ihrem charakteristischen (üblen) Geruch erkannt werden kann.

### Zur Aufgabe

**A1** Bei der Reifung mancher Käsesorten, z. B. Emmentaler Käse, entsteht neben Propansäure das Gas Kohlenstoffdioxid, das für die Lochbildung verantwortlich ist.

### Weitere Informationen zu Alkansäuren

**Methansäure (Ameisensäure)** wurde 1670 von FISCHER in der roten Waldameise entdeckt und erstmals von JOHN RAY 1671 und dann 1749 von MARGGRAF durch Destillation aus der Ameise gewonnen und nach ihr benannt. Daneben kommt sie vor allem in Pflanzen vor (Brennnessel, Dachwurz), aber auch in sauren Böden, im kalifornischen Erdöl, im Honig und im Tabakrauch. Sie ist in zahlreichen Insektengiften enthalten, im Gift der Ameisen beträgt ihr Anteil bis zu 50 %. Die Laufkäfer (z. B. Bombardierkäfer) entwickeln Bläschen, die bis zu 2 mg Ameisensäure mit einer Konzentration von 75 % enthalten.

Man verwendet sie heute in der Gummigewinnung (Koagulation von Latexmilch), in der Färberei, in der Lederzubereitung und zur Herstellung von Geschmacks- und Geruchsstoffen sowie gelegentlich zum Entkalken. Ferner wird sie bei der Grünfuttersilage eingesetzt, bei der sie die erwünschte Milchsäuregärung begünstigt.

**Propansäure (Propionsäure)** entsteht beim thermischen Abbau von tierischen und pflanzlichen Materialien und ist daher im Holzessig oder im Steinkohlenteer enthalten. Auch bei verschiedenen Gärungs- und Fermentationsprozessen wird sie in wechselnden Mengen gebildet, z. B. bei der Vergärung von Kohlenhydratgemischen, von Cellulose in Zellstoffablaugen und von Eiweiß durch Bakterien. Sie tritt auch im Pansen von Wiederkäuern auf. Propansäure ist der wesentliche Bestandteil des Aromas von Emmentaler Käse.

Verwendet wird Propansäure vor allem zur Synthese von Propansäureestern, die als Lösungsmittel für Harze dienen, und zur Herstellung von Cellulosederivaten. Ehemals ein Konservierungsmittel (E 280), wurde Propansäure 1988 von der Liste der für Nahrungsmittel zugelassenen Zusatzstoffe gestrichen. Ferner wird sie zur Herstellung von Kunststoffen benötigt und zur Konservierung von Futtergetreide und Futtermitteln eingesetzt.



**Butansäure (Buttersäure)** wurde 1823 von CHEVREUL aus Butter isoliert. Sie entsteht in geringen Mengen bei der Autooxidation der Milchfette und verursacht deren Ranzigkeit und üblen Geruch. Ferner findet man sie in tierischen Sekreten, in Fußschweiß, Wurmfarnwurzeln, im fleischigen Mantel reifer Ginkgo-Früchte, in rohem Holzessig und im Schwelwasser der Braunkohle-Destillationsanlagen. Sie wird v.a. zur Herstellung von Butansäureestern herangezogen, die als Aromastoffe, Lösungsmittel und Weichmacher Verwendung finden.

**Pentansäure (Valeriansäure)** ist eine farblose, unangenehm wie Buttersäure riechende Flüssigkeit. Der Kontakt mit der Flüssigkeit führt zu sehr starker Reizung und Verätzung der Augen sowie der Haut. Die Säure kommt spurenweise in Holzessig und im Schwelwasser von Braunkohle-Destillationsanlagen vor sowie als Sexuallockstoff bei weiblichen Zuckerrübenraupen. Verwendung findet Pentansäure v.a. in Form von Glykol- und Polyglykolestern als Schmierstoff, Weichmacher, Emulgator und Korrosionsinhibitor.

**Hexansäure (Capronsäure)** ist eine ölige, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, riecht unangenehm schweißartig und nach Ziegen. Die Säure kommt als Glycerinester in geringen Mengen in Kuhbutter, Ziegenbutter und Kokosnussöl vor und entsteht auch bei Vergärungsprozessen neben Butansäure. Bei Termiten spielt sie die Rolle eines Spurfolgepheromons. Verwendet wird Hexansäure zur Synthese von Fruchtestern und von Aminocapronsäure sowie Caprolactam für die Synthese von Nylon bzw. Perlon.

**Heptansäure (Oenanthsäure)** ist ein farbloses, ätzendes, talgig-ranzig riechendes Öl. Heptansäureester sind Bestandteile der Fuselöle und werden in der Parfümindustrie verwendet. Heptansäure dient als Stabilisator von Schmiermitteln und als Hydraulikflüssigkeit.

**Octansäure (Caprylsäure)** ist ein farbloses Öl mit ranzigem Geruch. Sie kommt v.a. in Form ihrer Glycerinester in Ziegenbutter und Kokosnussöl vor, ferner in Weinfuselölen. Sie wirkt wie die Hexan- und Decansäure in wässrigen Emulsionen insektentötend. Blattläuse werden schon bei einer Verdünnung von 1:1000 abgetötet. Man verwendet sie zur Herstellung von Sikkativen, Farbstoffen, Antiseptika und Flotationshilfsmitteln.

**Nonansäure (Pelargonsäure)** ist eine farblose, stark haut- und schleimhautreizende, ölige Flüssigkeit. Sie kommt meist in Form ihrer Ester in den Blättern von z. B. Pelargonium roseum, Artemisia, in Hopfenöl und in ranzigen Fetten vor. Verwendet wird sie zur Herstellung von Alkydharzen, Schmiermitteln, Weichmachern und in Form ihrer Ester in der Parfümindustrie. Die Säure wirkt schwach bakterizid und fungizid und wird in Wirkstoffen zur Vertreibung von Schlangen eingesetzt.

**Decansäure (Caprinsäure)** ist eine farblose, ranzig riechende Masse. Die Säure ist in Form von Glycerinestern u.a. in Kuh- und Ziegenbutter sowie in Kokosnussöl enthalten.

**Dodecansäure (Laurinsäure)** bildet farblose, in Wasser unlösliche Nadeln. Kommt als Glycerinester in Kokosnussbutter und in Lorbeerfrüchten sowie verestert mit Hexadecanol im Walrat vor. Die Säure wird zur Herstellung spezieller Alkydharze verwendet.

**Hexadecansäure (Palmitinsäure)** bildet farblose, kristalline Plättchen, die in Wasser unlöslich sind. Sie kommt in Form von Glycerinestern in Fetten und Ölen vor, als Fettsäurekomponente z. B. im Palmöl mit einem Massenanteil von 30–45%. Verestert mit einem C30-Alkohol (Myricylalkohol) findet man sie in Bienenwachs und mit Hexadecanol im Walrat. Man verwendet Hexadecansäure zur Herstellung von Schmierölen, Seifen, Waschmitteln, Imprägnierungen sowie als Futterzusatzmittel und zur Herstellung von Palmitaten. Diese finden als Zusatz in Schmierfetten, als Druckfarbenbestandteile und als Gleitmittel Verwendung.

Besonders anzumerken ist die Verwendung von Aluminiumpalmitat als Verdickungsmittel von Brandstoffen (Napalm).

**Octadecansäure (Stearinsäure)** ist ein weißer, geruchloser, fettiger, in Wasser unlöslicher Feststoff. Sie kommt in großen Mengen als Fettsäurekomponente in Fetten (im Rindertalg z.B. bis zu 25%) und Ölen vor. Die Säure wird zur Herstellung von Kerzen, Schallplatten, Modellmassen, Salbengrundlagen, Appreturen, Schmierfetten, Seifen, Waschmitteln und Trennmitteln verwendet.

Zusammengestellt nach:

Römpps Chemie-Lexikon, 9. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH, Weinheim

## 5.18 Praktikum Essig im Alltag

### Zu den Versuchen

#### V1 Essig als Entkalker

- Essig und Essigreiniger sind deutlich sauer.
- Nach dem Abspülen ist der Objektträger frei von Kalk.

#### V2 Bestimmung des Essigsäuregehalts

##### Verbrauch an Natronlauge:

Titrierte Lösung, $V = 0,01\text{l}$	Verbrauch Natronlauge, $c = 1\text{ mol/l}$
Obstessig	8–8,5 ml
Branntweinessig	8–8,5 ml
Weinessig	10–11 ml
Essigreiniger	10–11 ml
Essigessenz (5-ml-Probe)	20–21,5 ml

##### Auswertungsbeispiel:

Titration einer 10-ml-Probe Obstessig:

Der Verbrauch an Natronlauge mit der Stoffmengenkonzentration  $c(\text{OH}^-) = 1\text{ mol/l}$  ist  $V(\text{Natronlauge}) = 8,4\text{ ml}$ .

Berechnung des Massenanteils  $w$  der Essigsäure:

$$n(\text{OH}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$n(\text{OH}^-) = c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{Natronlauge})$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{Natronlauge})$$

$$\begin{aligned} m(\text{Essigsäure}) &= n(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot M(\text{Essigsäure}) \\ &= c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{Natronlauge}) \cdot M(\text{Essigsäure}) \\ &= 1\text{ mol/l} \cdot 0,0084\text{ l} \cdot 60\text{ g/mol} \\ &= 0,504\text{ g} \end{aligned}$$

Vereinfachung:  $m(\text{„100-ml-Probe“}) = 100\text{ g}$

Massenanteil Essigsäure:

$$w(\text{Essigsäure}) = \frac{m(\text{Essigsäure})}{m(\text{Probe})} = \frac{0,504\text{ g}}{100\text{ g}} = 0,00504 \text{ oder } 0,504\%$$

Durchschnittlicher Massenanteil der Essigsäure in verschiedenen Essigsorten und in Essigreiniger:

Obstessig:  $w = 5\%$ ; Branntweinessig:  $w = 5\%$ ; Weinessig:  $w = 6\%$ ; Essigreiniger:  $w = 6\%$ ; Essigessenz:  $w = 25\%$ . In verschiedenen französischen und italienischen Essigsorten kann der Massenanteil der Essigsäure auch über  $w = 6\%$  liegen.

**V3 Essig als Rostentferner**

Nach einigen Tagen lässt sich der Rost durch Abspülen und Nachreiben mit einem Tuch entfernen.

**5.19 Exkurs Carbonsäuren in der Natur und im Alltag****Zusatzinformationen**

**Fruchtsäuren** sind Säuren, die in Pflanzen und Pflanzenteilen, v.a. in Früchten vorkommen: Citronen-, Wein- und Äpfelsäure; weniger bedeutend sind die Fumarsäure und die Bernsteinsäure. Massenanteil der Hauptfruchtsäuren in einigen Früchten in Prozent der Masse der Gesamtsäure (nach Lit. Nr. 6):

Frucht	L-Äpfelsäure	Citronensäure	L-Weinsäure
Äpfel	69,6	25,0	0
Birnen	33,3	66,7	0
Kirschen	83,3	1,4	0
Aprikosen	71,4	28,6	0
Granatäpfel	0	100	0
Feigen	Spur	93,0	0
Ananas	13,0	87,0	0
Tamarinden	2,4	0,05	96,7
Weintrauben (unreif)	60,0	Spur	40,0
Heidelbeeren	18,7	72,4	0
Erdbeeren	10,0	90,0	0
Himbeeren	3,0	97,0	0
Stachelbeeren	0	97,9	2,1

**Genusssäuren** sind neben den Fruchtsäuren die Adipin-, Bernstein-, Essig-, Fumar-, Glucon-, Milch- und Phosphorsäure.

Anwendungsgebiete: Alkoholfreie Erfrischungsgetränke (v.a. Citronensäure; Phosphorsäure bei Cola-Getränken), Wein (z. B. Zusatz von Weinsäure, bei Obstweinen auch Milchsäure), Konfitüren, Süßwaren (v.a. Citronen- und Milchsäure), Gemüse (v.a. Citronensäure), Backtriebmittel (feste Säuren oder Salze), Schmelzsalze (Citrate, Phosphate bei der Herstellung von Schmelzkäse), Trockensuppen bzw. -gemüse (Rehydrationszeit wird durch Citrat von 15 Minuten auf 2 bis 3 Minuten reduziert, vermutlich wegen Komplexbildung mit den Härtebildnern des Wassers). Geschätzter Welt-Genusssäurebedarf für ein Jahr (für Lebensmittelanwendungen) in Tonnen (nach Lit. Nr. 3):

Citronensäure	320 000
Phosphorsäure	80 000
Äpfelsäure	18 000
Essigsäure (ohne Essig)	20 000
Milchsäure	23 000
Fumarsäure	2 500
Weinsäure	20 000

**Äpfelsäure (Hydroxybutandisäure)** wurde 1785 von SCHEELE aus Apfelsaft isoliert, ihre Konstitution wurde 1832 durch LIEBIG aufgeklärt. Sie zählt zu den Genusssäuren und kommt in der L-Form in vielen Pflanzen und Pflanzenteilen vor. Sie ist neben der Citronensäure die verbreitetste Fruchtsäure im Pflanzenbereich, z. B. in Äpfeln, Birnen, Quitten, Kirschen und Weintrauben sowie in höheren Pilzen. Daneben wird sie als Glied des Citronensäurecyclus als Zwischenverbindung beim

Abbau von Fett, Kohlenhydraten und Eiweiß gebildet. Äpfelsäure ist Säureträger für Backpulver, in Gelees, Konfitüren, Getränken, Speiseeis und dient zum Imprägnieren von Verpackungsmaterialien für Käse.

**Citronensäure (3-Carboxy-3-hydroxypentandisäure)** wurde 1784 von SCHEELE aus dem Saft von Zitrusfrüchten isoliert. Sie ist zu 4–8% im Saft der Citrusfrüchte und zu 1–3% in Beerenfrüchten enthalten. Citronensäure ist ein Zwischenprodukt bei oxidativen Abbauvorgängen von Nahrungsmitteln im lebenden Organismus (Citronensäurecyclus). Sie ist die wichtigste und verbreitetste Fruchtsäure und bei weitem die wichtigste Genussäure und wird heute fermentativ aus Melasse hergestellt.

Verwendung findet Citronensäure als Säuerungsmittel von Getränken, Brausepulvern, Backpulvern, Sirupen, Marmeladen, Gelees usw. Citronensäure dient der Gewinnung von Blutplasma durch Verhinderung der Blutgerinnung. Außerdem wird sie in Citrusreinigern und umweltfreundlichen Entkalkern, beim Entrosten und Reinigen von Metalloberflächen (z. B. von Galvanikbädern), zum Entfernen von Tintenflecken, als teilweiser Phosphatersatz in Waschmitteln und als Zusatz zu Beton (zur Beschleunigung des Abbindens) verwendet.

**Milchsäure (2-Hydroxypropansäure)** zählt zu den Genussäuren und wirkt durch pH-Absenkung als Säuerungsmittel und Konservierungsstoff. Sie ist in Süßwaren, Sauergemüse (entsteht dort durch Gärung), Sauermilchprodukten, Joghurts usw., Fischmarinaden, Roggenbrot und alkoholfreien Getränken enthalten.

**Oxalsäure (Ethandisäure)** wurde 1776 erstmals durch SCHEELE und BERGMANN hergestellt, zählt zu den verbreitetsten Pflanzensäuren und findet sich als Kaliumhydrogenoxalat im Sauerklee, im Rhabarber und im Sauerampfer, ferner in Rübenblättern und im Guano. Für den Menschen ist Oxalsäure giftig, die gefährliche Menge wird mit 1–5 g angegeben, Todesfälle sind schon durch 5–15 g aufgetreten. Oxalsäure fällt die Calciumionen aus und das Calciumoxalat verstopft die Nierenkanälchen. Oxalsäure wird u. a. zum Bleichen von Stearingemischen, zur Entfernung von Rost- und Tintenflecken sowie zur Herstellung von Metallputzmitteln verwendet.

**Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure)** zählt zu den Genuss- und Fruchtsäuren und wurde erstmals 1770 von SCHEELE aus den Rückständen der Weinbereitung hergestellt. Verwendet wird Weinsäure wie die anderen Genussäuren. Nach der Gärung von Wein setzt sich häufig Kaliumhydrogentartrat (Weinstein) zusammen mit Calciumtartrat ab, deren Löslichkeit in der alkoholischen Lösung geringer ist als in der rein wässrigen Phase. Weinsäure wird auch in zunehmendem Maße in der Zement- und v. a. in der Gipsindustrie eingesetzt, da sie das Abbindeverhalten stark beeinflusst.

#### Literatur

1. Lück, E. (Hrsg.): Lexikon Lebensmittelzusatzstoffe, Behrs, Hamburg 1992
2. Vollmer, G.; Franz, M.: Chemische Produkte im Alltag, Thieme, Stuttgart 1985
3. GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie: Genussäuren und ihre Salze, Band 14 der Schriftenreihe „Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität“, Behrs, Hamburg 1989
4. GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie: Zusatzstoffe, ihre Wirkung und Anwendung in Lebensmitteln, Band 11 obiger Reihe, Hamburg 1986
5. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 24 Bände, VCH, Weinheim 1982
6. Rudy, H.: Fruchtsäuren, Wissenschaft und Technik, Hüthig, Heidelberg 1967
7. Römpps Chemie-Lexikon, 6 Bände, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart 1990 ff.

## 5.20 Exkurs Carbonsäuren als Lebensmittelzusatzstoffe

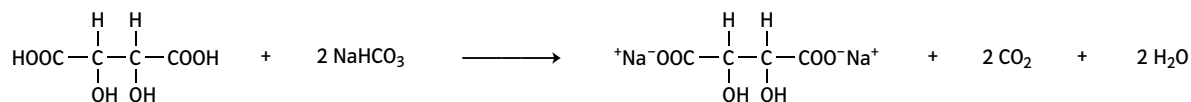
### Zum Versuch

**V1** Der Zusatz von Vitamin C unterbindet die Verfärbung.

### Zu den Aufgaben

**A1** Beim Verzehr von Nahrungsmitteln werden auch die zugesetzten Konservierungsstoffe aufgenommen. Sie dürfen daher in den im Nahrungsmittel enthaltenen Mengen für den menschlichen Körper keine Giftwirkung besitzen. Deshalb sind im Lebensmittelgesetz Höchstwerte für den Zusatz von Konservierungsstoffen festgelegt.

**A2** Brausepulver ist ein Gemisch aus Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) und Weinsäure oder Citronensäure. Gibt man dieses Gemisch in Wasser, so entsteht Natriumtartrat (bzw. Natriumcitrat) und Kohlensäure, die sofort in Kohlendioxid und Wasser zerfällt.



### Informationen zu Konservierungsstoffen und ihrer Wirkung

Viele pflanzliche Nahrungsmittel stehen nur während einer kurzen Ernteperiode zur Verfügung oder müssen über weite Entfernungen transportiert werden. Auch hat sich das Einkaufsverhalten der Bevölkerung teilweise so entwickelt, dass mit Ausnahme einiger Frischprodukte der Grundbedarf an Nahrungsmitteln nur wöchentlich eingekauft wird. Ohne besondere Maßnahmen sind jedoch der Haltbarkeit enge Grenzen gesetzt. Vor allem durch den Einfluss der allgegenwärtigen Mikroorganismen kommt es bald zu Veränderungen von Aussehen und Geschmack bis hin zum völligen Verderb der Nahrungsmittel. Um diese Prozesse aufzuhalten, wendet man Konservierungsverfahren an. Die Konservierung ist also eine generelle Auseinandersetzung mit Mikroorganismen. Die einzelnen Verfahren lassen sich grundsätzlich in zwei große Bereiche gliedern (nach Vollmer, Chemische Produkte im Alltag, s. o. Lit. 2):

- Chemische Verfahren (Salzen, Pökeln, Säuern, Räuchern, Zusatz von Konservierungsstoffen),
- Physikalische Verfahren (Thermische Behandlung: Kühlen, Gefrieren, Pasteurisieren, Sterilisieren; Wasserentzug: Trocknen, Gefriertrocknen; Bestrahlung: UV-, Elektronen-, Röntgenstrahlen,  $\gamma$ -Strahlung).

Charakteristisch für chemische Verfahren ist der Zusatz einer bestimmten Substanz, eines Konservierungsstoffes, der die Entwicklung der Mikroorganismen hemmt oder diese sogar abtötet. Manche Konservierungsstoffe sind auch natürliche Bestandteile von Nahrungsmitteln. Für den Verbraucher ist es natürlich wichtig, wie sich diese (in der Regel zugesetzten) Stoffe im Körper verhalten.

Bei einem Konservierungsstoff unterscheidet man folgende Möglichkeiten:

- er wird chemisch umgewandelt und ausgeschieden (z. B. Benzoesäure),
- er wird wie ein Nahrungsmittel verwertet (z. B. Sorbinsäure, Hexa-2,4-diensäure),
- er reichert sich im Organismus an (diese Stoffe versucht man zu vermeiden).

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) hat für die Konservierungsstoffe (und für andere Lebensmittelzusatzstoffe) sog. ADI-Werte (acceptable daily intake) festgesetzt. Das sind mit einem Sicherheitsfaktor 100 aus den Ergebnissen langfristiger Tierversuche errechnete Werte. Sie geben in mg/kg Körpergewicht die Menge eines Stoffes an, die ohne Bedenken pro Tag über die ganze Lebenszeit hinweg aufgenommen werden kann.

ADI-Werte von Konservierungsstoffen (Angabe in mg/kg Körpermasse):

Ameisensäure	3
Benzoessäure	5
Essigsäure	kein Limit
p-Hydroxybenzoessäureester	10
Milchsäure	kein Limit
Schwefeldioxid	0,7
Sorbinsäure	25

In der EU sind Zusatzstoffe mit dreistelligen E-Nummern auf der Zutatenliste der Nahrungsmittel gekennzeichnet, für Konservierungsstoffe ist die erste Ziffer eine 2:

Ameisensäure und -salze	E 236 – E 238
Benzoessäure und -salze	E 210 – E 213
Essigsäure und -salze	E 260 – E 263
p-Hydroxybenzoessäureester (PHB-Ester)	E 214 – E 219
Milchsäure	E 270
Schwefeldioxid und Sulfite	E 220 – E 228
Sorbinsäure und -salze	E 200 – E 203

An einen Konservierungsstoff werden neben der toxikologischen Unbedenklichkeit u. a. folgende Anforderungen gestellt:

- er sollte auch in reiner Form für die Verarbeiter toxikologisch unbedenklich sein,
- er sollte ein möglichst breites Wirkungsspektrum besitzen,
- er sollte unter den im Lebensmittel herrschenden Bedingungen eine ausreichende Wirkung besitzen,
- er sollte die im Lebensmittel gewollt ablaufenden mikrobiologischen Prozesse wenig stören,
- er sollte mit Lebensmittel- und Verpackungsbestandteilen nicht reagieren,
- er sollte Geruch und Geschmack sowie Farbe des Lebensmittels nicht beeinträchtigen,
- er sollte leicht anwendbar und preisgünstig sein.

### Einige wichtige Konservierungsstoffe

**Sorbinsäure (Hexa-2,4-diensäure)** wurde erstmals 1859 aus „Vogelbeeröl“ hergestellt. Sie kommt in Vogelbeeren vor, den Früchten der Eberesche. Ihre antimikrobielle Wirkung ist seit 1939/40 bekannt. Sie wird auch in Form ihrer Salze (Kalium- und Calciumsorbat) angewendet. Säure wie Salze zeichnen sich durch gesundheitliche Unbedenklichkeit aus. Sorbinsäure wird im Körper wie eine Fettsäure, also letztendlich wie ein Fett abgebaut. Sie wirkt hauptsächlich auf Hefen und Schimmelpilze. Hauptanwendungsgebiete: Margarine, Feinkostprodukte, Käse, Fleischwaren, Fischerzeugnisse, Sauerkonserven, Trockenpflaumen, Marmeladen, Konfitüren, Gelees, Obstsäfte, Erfrischungsgetränke, Wein, Backwaren und Süßwaren, Futtermittel, kosmetische und pharmazeutische Präparate.

**Benzoessäure (Benzolcarbonsäure)** kommt im Benzoeharz und in einigen Früchten, z. B. Preiselbeeren, vor. Die konservierende Wirkung ist seit 1875 bekannt. Benzoessäure und das leicht wasserlösliche Natriumsalz sind sehr preisgünstig. Im Organismus muss die Benzoessäure in Hippursäure ( $C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH$ ) umgebaut werden, die dann ausgeschieden wird. Das Wirkungsspektrum entspricht weitgehend dem der Sorbinsäure, ist gegen Bakterien jedoch etwas besser. Allerdings ist die Wirkung der Benzoessäure stärker vom pH-Wert abhängig. Sie eignet sich daher nur zur Konservierung starker saurer Lebensmittel, wie z. B. Sauerkonserven, Obstprodukten und Erfrischungsgetränken. Bei Obstprodukten können Aromaveränderungen auftreten.

**p-Hydroxybenzoesäureester (PHB-Ester)** wurden erstmals um 1920 als Ersatz für Benzoesäure als Konservierungsmittel vorgeschlagen. Die antimikrobielle Wirkung steigt mit zunehmender Kettenlänge des Alkoholmoleküls, allerdings sinkt in der gleichen Richtung die Wasserlöslichkeit. Die Ester haben gegenüber der Sorbin- und Benzoesäure den Vorteil, dass sie auch im schwach sauren oder neutralen Bereich noch eine gute Wirkung zeigen. Dem steht jedoch ihr Eigengeschmack entgegen. Aus diesem Grunde werden sie in Lebensmitteln kaum verwendet. Man findet sie vor allem in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten. Typische Vertreter sind der Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Heptylester der p-Hydroxybenzoesäure.

**Ameisensäure (Methansäure):** Die Ameisensäure ist eine starke Säure und kann daher nur zur Konservierung von sehr stark sauren Lebensmitteln benutzt werden. Ihr Vorteil liegt in der Preisgünstigkeit, zudem kann sie als Flüssigkeit besonders leicht eingearbeitet werden.

**Essigsäure, Milchsäure:** Alle Mikroorganismen können nur innerhalb bestimmter pH-Grenzen wachsen. Man kann daher durch Zusatz von sauer wirkenden Stoffen einen pH-Wert erzeugen, bei dem bestimmte Mikroorganismen nicht mehr gedeihen können. Allerdings können manche Hefen und Schimmelpilze nicht ohne Weiteres gehemmt werden. Milch- und Essigsäure machen sich in den Lebensmitteln geschmacklich bemerkbar, was aber in den meisten Fällen erwünscht ist. Man kann sie daher jedoch nur für bestimmte Produkte benutzen, wie Sauerkonserven, Fischkonserven und Saucen.

**Propionsäure (Propansäure)** ist ein in Deutschland nicht mehr zugelassener Konservierungsstoff. Sie wurde früher in Brot und Backwaren verwendet. Die Säure ist in der Natur weit verbreitet. In konzentrierter Form ist sie haut- und schleimhautreizend.

**Säuerungsmittel:** Der optimale Sauergeruch liegt in Lebensmitteln im pH-Bereich von 3 bis 5. Die wichtigsten Säuerungsmittel sind die Genuss säuren. Zu ihnen zählen die Fruchtsäuren Citronen-, Äpfel- und Weinsäure, die Adipin-, Bernstein-, Essig-, Fumar-, Glucon-, Milch- und Phosphorsäure.

**Oxidationshemmer (Antioxidantien)** verlangsamen den durch Sauerstoff bedingten Verderb und verhüten dadurch hervorgerufene Farb-, Geruchs- und Geschmacksveränderungen. Gegen Fettverderb wirkende Antioxidantien fangen die in der Induktionsphase der Fettoxidation gebildeten Hydroperoxidradikale ab und verhindern dadurch die sich anschließende Radikalkettenreaktion. Sie reagieren rascher mit Sauerstoff als die durch Oxidation gefährdeten Lebensmittelinhaltsstoffe, verbrauchen sich also im Laufe der Lagerung und gewähren nur einen zeitlich begrenzten Schutz. Weitere Antioxidantien werden auch im technischen Bereich benötigt, z. B. in Kautschuk und Kunststoffen, in Viehfutter, Transformatoren- und Turbinenöl. Im Lebensmittelbereich ist Ascorbinsäure (Vitamin C) ein wichtiger Oxidationshemmer.

**Ascorbinsäure (Vitamin C)** gehört zu den wasserlöslichen Vitaminen und ist eine organische Säure.

Allgemein sind Vitamine Wirkstoffe, die für den Stoffwechsel im menschlichen und tierischen Organismus unentbehrlich sind. Eine tägliche Zufuhr von wenigen Milligramm genügt. Fehlen diese Wirkstoffe, so treten schwere Mangelkrankheiten („Avitaminosen“) auf.

Vitamin C hat viele Aufgaben im Organismus: Es ist für Wachstum, Wundheilung, Infektionsabwehr unerlässlich. Die Mindestdosis für einen Erwachsenen beträgt etwa 75 mg pro Tag. Verschiedene Bevölkerungsgruppen, wie Schwangere, Stillende und Raucher, haben einen deutlich höheren Bedarf, Raucher z. B. etwa um 40%. Neuere Untersuchungen lassen jedoch daran zweifeln, ob diese Dosis für Raucher ausreicht. Man fand heraus, dass erst bei einer Aufnahme von 225 mg Vitamin C der Vitamin-C-Gehalt im Blutserum dem von Nichtrauchern gleicht. Zusätzlich kann das durch den Zigarettenkonsum schon erhöhte Herzinfarktrisiko durch eine

Unterversorgung an Vitamin C noch vergrößert werden, da dieses die essenziellen mehrfach ungesättigten Fettsäuren im Körper vor der Zerstörung schützt. Diese spielen bei der Vermeidung von Herz-Kreislauf-Erkrankungen eine wichtige Rolle. Vitamin C ist wie alle Vitamine gegenüber äußeren Einflüssen wie Hitze, Sauerstoff und Licht sehr empfindlich, sodass bei unsachgemäßer Lagerung und Zubereitung von Nahrungsmitteln zum Teil mit erheblichen Vitamin-C-Verlusten zu rechnen ist. So ist zum Beispiel nach zweistündigem Warmhalten von Gemüse der Vitamin-C-Gehalt nur noch minimal.

## 5.21 Durchblick Zusammenfassung und Übung

### Zu den Aufgaben

#### A1

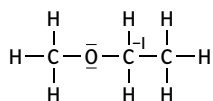
a) Die Verwendung von Ethanol anstelle von Benzin soll die Abhängigkeit von Erdölimporten mindern. Ferner handelt es sich bei Ethanol um einen nachwachsenden Rohstoff.

b) Einige Probleme, die mit der Herstellung von Ethanol aus Zuckerrohr aufgetreten sind: Der Zuckerrohranbau mit staatlicher Abnahmegarantie führte in Brasilien dazu, dass immer mehr Flächen, die ursprünglich der Nahrungsmittelproduktion dienten, mit einbezogen wurden. Dies hatte einen Zug der Landbevölkerung ohne Grundbesitz in die Slums der Großstädte zur Folge und führte dazu, dass Grundnahrungsmittel importiert werden mussten. Die Intensivierung des Zuckerrohranbaus brachte auch eine ständig steigende Düngung mit all ihren negativen Folgen mit sich.

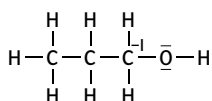
A2 Essigessenz wird, im Gegensatz zu Essig, nicht durch Vergärung von alkoholischen Produkten, sondern aus dem Erdölprodukt Acetylen (Ethin) gewonnen. In einem weiteren Schritt wird Acetylen zum Ethanol oxidiert.

A3 Das Milchsäuremolekül weist als funktionelle Gruppen die Carboxylgruppe und die Hydroxylgruppe auf.

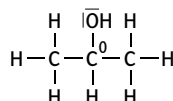
#### A4



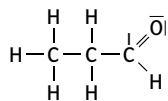
Ethylmethylether,  
ein Ether



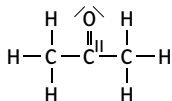
Propanol,  
ein primärer Alkohol



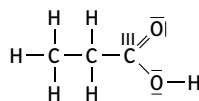
Propan-2-ol,  
ein sekundärer Alkohol



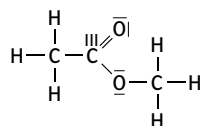
Propanal,  
ein Aldehyd



Propanon,  
ein Keton



Pentansäure,  
eine Carbonsäure



Essigsäuremethylester,  
ein Carbonsäureester



**A5** Die Siedetemperaturen nehmen in folgender Reihenfolge zu:  
 n-Butan ( $\vartheta_{\text{sd}} = -1^\circ\text{C}$ ) < Butan-1-ol ( $\vartheta_{\text{sd}} = 117^\circ\text{C}$ ) < Buttersäure ( $\vartheta_{\text{sd}} = 164^\circ\text{C}$ )

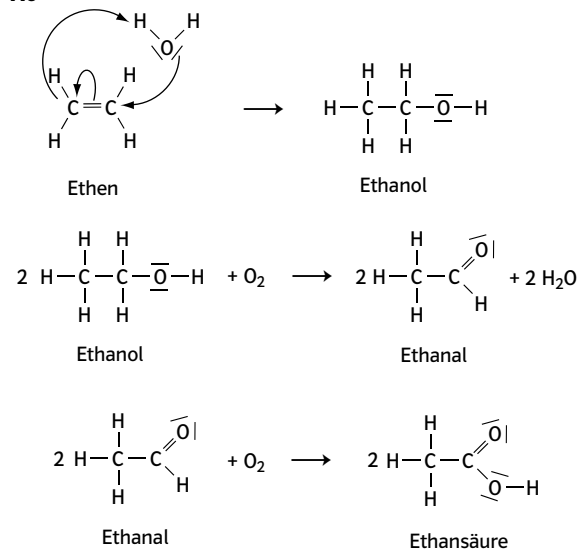
Begründung: Die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen nimmt von links nach rechts zu. Besonders deutlich wird dies beim Übergang vom Alkan zum Alkanol: Während bei den Butanmolekülen nur Van-der-Waals-Kräfte wirken, kommen beim Butanol (und bei der Buttersäure) noch Wasserstoffbrückenbindungen hinzu. Außerdem nimmt auch die Molekülmasse und damit Elektronenzahl der Moleküle von links nach rechts zu. Dies begünstigt die Ausbildung von Van-der-Waals-Kräften zwischen den Molekülen.

Die Wasserlöslichkeit nimmt gemäß folgender Reihung zu:

Butan < Butanol (8 g/100 ml) < Buttersäure (unbegrenzt)

Die Polarität der Moleküle nimmt von links nach rechts zu. Damit nimmt auch die Stärke der Wechselwirkungen mit dem polaren Lösungsmittel Wasser zu. Die sehr gute Löslichkeit der Buttersäure ist auch durch die Protolyse der Säuremoleküle zu erklären, die zu Butanoationen und Oxoniumionen führt.

**A6**



**A7** Es handelt sich wahrscheinlich um Ethanol ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ ).

(Weitere mögliche Antworten wären Prop-2-en-1-ol (Allylalkohol,  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$ ) oder Cyclopropanol.)

Begründung:

- Bei der Verbrennung der unbekanntes Verbindung entstehen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ , folglich muss sie Wasserstoff- und Kohlenstoffatome enthalten. Sauerstoffatome können vorhanden sein. Da bei der Verbrennung pro Molekül der unbekanntes Verbindung drei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle entstehen, muss das Molekül sechs Wasserstoffatome enthalten.
- Die Substanz ist bei Zimmertemperatur flüssig, dadurch scheidet z. B. Ethan aus. Zwischen den Molekülen herrschen offenbar starke zwischenmolekulare Kräfte. Im Molekül ist daher sehr wahrscheinlich Sauerstoff vorhanden.
- Da die Verbindung gut wasserlöslich ist, muss eine hydrophile Gruppe vorhanden sein.
- Da die Lösung nicht sauer reagiert, liegt keine Carbonsäure vor.
- Die Schiff'sche Probe verläuft negativ. Dadurch scheidet die Stoffklasse der Aldehyde aus.
- Da die unbekanntes Substanz mit Essigsäure reagiert, liegt ein deutlicher Hinweis auf einen Alkohol vor. Das aromatisch riechende Produkt ist wahrscheinlich ein Ester.

Der einfachste Alkohol, dessen Molekül sechs Wasserstoffatome enthält, ist Ethanol.