

Chimia 47 (1993) 424–428  
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 ISSN 0009–4293

# Abwasserbehandlung und Lösungsmittel-Rückgewinnung im Rahmen der Chemieingenieur-Ausbildung

Volker Wiskamp\*, Ralf Bauer, Pia Kunz, Jörg Nink, Alexander Nintschew, Dieter Rohrer und Augustinus Sunur

**Abstract.** It should be a goal of chemical education to make students meet aspects of environmental protection in the lab courses. Students at the Fachhochschule Darmstadt learn to treat waste water by methods of precipitation, ion exchange, charcoal adsorption, etc. and recycle organic solvents. The amount of waste can be reduced significantly. Traditional goals of education remain intact. Furthermore, students become aware of the urgent necessity of and the important role of chemistry in environmental protection.

## Einleitung

Umweltschutzaspekte spielen in der Chemie eine immer grössere Rolle. Daher muss es Ziel einer Chemieausbildung sein, angehende Chemiker, die später verantwortungsvolle Aufgaben, z.B. in der chemischen Industrie übernehmen werden, frühzeitig im umweltgerechten Umgang nicht nur mit den eingesetzten Chemikalien und hergestellten Produkten sondern insbesondere auch mit bei Synthesen anfallenden Reststoffen, Abwässern und Lösungsmitteln zu schulen. Diesem Gesichtspunkt wird in der klassischen Chemieausbildung wenig Rechnung getragen.

Motiviert durch die Arbeiten von Fischer [1] haben wir uns daher entschlossen, unsere Chemiestudierenden schon in den Praktika 'Qualitative und Quantitative Analyse' mit der Aufarbeitung der Abwässer vertraut zu machen und Reste soweit möglich – in Wertstoffe umzuwandeln. Im 'Organischen Praktikum' werden routinemässig gebrauchte Lösungsmittel am Rotationsverdampfer destilliert, in Vertiefungspraktika werden Lösungsmittelgemische getrennt und Verfahren

der weitergehenden Abwasserbehandlung wie Oxidation von Inhaltstoffen mit Wasserstoffperoxid, Adsorption an Aktivkohle sowie mikrobiologische Klärung durchgeführt und Reinheitsparameter, z.B. CSB-Werte, bestimmt.

Die Versuche sind so konzipiert, dass Entsorgung und Recycling fest zum Praktikumsprogramm gehören, für die Studierenden also keine zeitliche Mehrbelastung entsteht. Ausserdem haben die meisten Aufbereitungsverfahren den Charakter eigenständiger Versuche, sind attraktiv und vermitteln neue Lerninhalte, so dass keineswegs der Eindruck entsteht, Entsorgung und Recycling sei nur zeitraubend, lästig und gleichzusetzen mit Spülen und Aufräumen. Im Gegenteil: die Praktikanten sind hoch motiviert wenn es ihnen

gelingt, aus einem trüben Rückstand klares Wasser zu erzeugen, sauberes Lösungsmittel oder einen reinen Feststoff zurückzugewinnen.

Im folgenden werden einige Aufarbeitungsmethoden aus den verschiedenen Praktika unserer Fachhochschule vorgestellt.

## Abwässer aus der qualitativen Analyse

Bei der Durchführung nasschemischer qualitativer Analysen fallen komplex zusammengesetzte Abwässer an. Es hat sich als sinnvoll und praktikabel erwiesen, dass jeder Student seine Reagenzglasinhalte nach Analysenart getrennt an seinem Arbeitsplatz sammelt (Tab. 1). Dabei müssen für die nachfolgende Aufarbeitung besonders problematische Stoffe wie Perchlorat oder Molybdat getrennt gesammelt werden.

Pro Student und Analyse fallen 150–200 ml Abwasser an. Diese Menge lässt sich mit den im Praktikum vorhandenen Geräten mühelos aufbereiten. Die Methoden orientieren sich an den Inhaltstoffen und spiegeln gängige Verfahren der Abwassertechnologie wider [2], die damit zum zusätzlichen Lehrinhalt des Praktikums wird.

Reste aus den Teilanalysen 'Nachweise aus der Ursubstanz' und 'Aufschlüsse' werden mit NaOH, Reste aus der Teilanalyse 'Sodauszug' mit Kalkmilch alkalisch gemacht. Die ausgefallenen Metallhydroxide sowie schwerlösliche Verbindungen einiger nachzuweisender Anionen wie Ca-phosphat, -fluorid, -sulfat und -carbonat werden zusammen mit dem überschüssigen Ca-hydroxid abfiltriert. Die Filtrate können in den Ausguss gegeben werden.

Reste aus der Teilanalyse 'Ammoniak-/Ammoniumsulfid-Gruppe' und der Vollanalyse werden zunächst mit FeSO<sub>4</sub> behandelt, um eventuell vorliegendes sechswertiges Chrom zum dreiwertigen

Tab. 1. Abwässer aus der qualitativen Analyse

Analyse	nachzuweisende Ionen/Stoffe
Nachweise aus dem Sodauszug	Cl, Br, I, F, SO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub>
Nachweise aus der Ursubstanz	OAc, CO <sub>3</sub> , F, I, BO <sub>3</sub> , Sn, Mn, SiO <sub>2</sub>
Aufschlüsse	TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaSO <sub>4</sub> , SnO <sub>2</sub>
Nachweise aus der NH <sub>3</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S-Gruppe	Fe, Cr, Al, Ni, Co, Mn, Zn
Vollanalyse	Ag, Pb, Sn, Al, Mn, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, K, NH <sub>4</sub> , OAc, CO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , Cl, Br, I

\*Korrespondenz: Prof. Dr. V. Wiskamp  
 Fachbereich Chemische Technologie der  
 Fachhochschule Darmstadt  
 Hochschulstrasse 2  
 D-64289 Darmstadt

zu reduzieren (welches später als Hydroxid fällbar ist), dann wird ein Flockungshilfsmittel (Polyacrylamid mit wenig Carbonsäuregruppen) zugesetzt und mit NaOH schwach alkalisch gemacht. Nach Filtration der ausgefallenen Metallhydroxide wird das Filtrat mit Na<sub>2</sub>S behandelt, um komplexierte (Ammoniak, Weinsäure) Metallionen, die einer Hydroxidfällung nicht vollständig zugänglich sind, als Sulfide zu fällen. Nach Beseitigung des Sulfidüberschusses mit FeCl<sub>3</sub> (teilweise Oxidation des Sulfids zu Schwefel, Fällung von FeS) und Filtration erfolgt eine Nachbehandlung des Filtrats mit einem chelatisierend wirkenden Ionenaustauscher (Polystyrol-fixierte Iminodiessigsäure) oder Zeolith A (Tab. 2).

Von einem Abwasser wurde exemplarisch die Restionenkonzentration bestimmt. Da lediglich die Konzentration von Cobalt mit 8 ppm über der erlaubten Einleitgrenze von 2 ppm [3] lag, die Konzentrationen sämtlicher anderer Schwermetallionen aber deutlich unter den Grenzwerten lagen, ist es zu verantworten, die gereinigten Abwässer in den Ausguss zu geben [4].

Die Konditionierung der Abwässer aus der 'Qualitativen Analyse' durch die Studierenden selbst ist nicht nur didaktisch sinnvoll, sondern löst auch Entsorgungsprobleme. Wurden die insgesamt recht grossen Volumina saurer metallhaltiger Abwässer früher gesammelt, zwischengelagert und dann kostspielig und energieintensiv verbrannt, so fallen jetzt lediglich kompakte, energieünstig verbrennbare Schlämme an.

Eine alternative Vorgehensweise kombiniert eine Vorkonditionierung der Trennungsgangreste im technischen [5] und eine Nachbehandlung im Labormassstab: 30 l wie bislang gemeinsam gesammelte Reste wurden im 100 l Rührkessel mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, die ausgefallenen Hydroxide und basischen Carbonate über eine Technikumsnutsche abfiltriert. Das so vorkonditionierte Filtrat wurde an die Praktikanten verteilt und von diesen in Portionen von 500–800 ml mit Na<sub>2</sub>S und Ionenaustauscher nachbehandelt. Vorteilhaft hierbei ist, dass keine Sammelgefässe für getrennte Reste an den Laborplätzen ausgestellt werden müssen, die Logistik des Sammelns also vereinfacht wird, und die Praktikanten schon in der Frühphase ihrer Ausbildung Technikumsgeräte vorgeführt bekommen.

**Abwässer und Feststoffe der quantitativen Analyse**

Die Abwässer der 'Quantitativen Analyse' [6] enthalten neben verhältnismäs-

Tab. 2. *Behandlung eines Abwassers aus der qualitativen Analyse (Vollanalyse)*

Behandlungsschritte	
1.	Chromatreduktion mit FeSO <sub>4</sub>
2.	Zugabe von Flockungshilfsmittel (Polyacrylamid)
3.	Neutralisationsfällung mit NaOH bei pH 8–9, Filtration
4.	Sulfidfällung mit Na <sub>2</sub> S, Filtration
5.	Beseitigung des Sulfid-Überschusses mit FeCl <sub>3</sub> , Filtration
6.	Nachbehandlung mit Ionenaustauscher (Polystyrol fixierte Iminodiessigsäure) oder Zeolith A, Filtration

Tab. 3. *Methoden zur Behandlung von Resten aus der quantitativen Analyse*

Methode	Behandlung des Abwassers
<b>Gravimetrie</b>	
- Sulfat als BaSO <sub>4</sub>	Zugabe von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Filtration
- Chlorid als AgCl	Zugabe von HCl, Filtration
- Barium als BaSO <sub>4</sub>	entfällt
- Silber als AgCl	entfällt
- Kupfer als CuSCN	entfällt
- Nickel als Ni(dmgH) <sub>2</sub>	ansäuern, mit A-Kohle kochen, Filtration
<b>Massanalyse</b>	
- Chlorid durch Fällungstiteration mit AgNO <sub>3</sub>	Filtration
- Chlorid potentiometrisch mit AgNO <sub>3</sub>	Zugabe von HCl, Filtration
- Kupfer iodometrisch mit KI/Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH 8 einstellen, Filtration
- Fe(II) mit K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	etwas FeSO <sub>4</sub> zugeben, pH 8 einstellen, Filtration
- Mn(II) mit KMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub> abfiltrieren, Filtrat mit etwas schwefliger Säure versetzen
- Cu komplexometrisch mit EDTA	mit NaOH stark alkalisch machen, Al-Griess zugeben, nach dessen Auflösung zementiertes Cu abfiltrieren
<b>Fotometrie</b>	
- Cu als Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	mit NaOH kochen, Filtration

sig geringen Schadstoffkonzentrationen grosse Wassermengen, die durch die zahlreichen bei gravimetrischen Bestimmungen notwendigen Waschvorgänge und bei Titrations und fotometrischen Bestimmungen erforderlichen Verdünnungen der vorgelegten Lösungen verursacht werden. Da auch hier die konventionelle Entsorgung durch die grossen Volumina energieintensiv und teuer ist und viel harmloses Wasser mit abgeführt wird, wurden Verfahren erarbeitet, nach denen die Studierenden ihre Analysenreste selbst konditionieren können. Dies ist im Vergleich zur Behandlung von Abwässern aus der 'Qualitativen Analyse' recht einfach, da die Zusammensetzung der Reste genau bekannt ist und die Entsorgungs- und Entgiftungsschritte auf die Analysenart zugeschnitten werden können (Tab. 3).

Bei gravimetrischen Bestimmungen wird stets ein Überschuss Fällungsreagenz eingesetzt, der sich dann im Filtrat

befindet und daraus entfernt werden muss, bevor es verworfen werden kann.

Zur Bestimmung von Sulfat wird BaCl<sub>2</sub>, zur Bestimmung von Chlorid AgNO<sub>3</sub> benötigt. Überschüssige Ba- bzw. Ag-Ionen werden im Filtrat durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. HCl ausgefällt.

Didaktisch wertvoll bei diesem Vorgehen ist, dass die Studierenden ein und dieselbe Fällungsreaktion zunächst für die quantitative Bestimmung eines Stoffes, danach bei der Entgiftung des Abwassers kennenlernen.

Analog werden für gravimetrische Bestimmungen von Metallkationen Anionen im Überschuss eingesetzt. Sind sie toxiologisch unbedenklich, so können die resultierenden Filtrate direkt weggeschüttet werden, z.B. bei der Bariumfällung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, der Silberfällung mit HCl oder der Cu(I)-Fällung mit NH<sub>4</sub>SCN. Organische Fällungsmittel lassen sich in der Regel gut mit Aktivkohle aus dem Filtrat entfernen.

Z.B. wird überschüssiges Diacetyldioxim im angesäuerten Filtrat der gravimetrischen Bestimmung von Nickel quantitativ an der Oberfläche der eingerührten Pulverkohle festgehalten.

Bei der Massanalyse fallen Abwässer an, die den zu bestimmenden Stoff und das Bestimmungsreagenz in äquiv. Verhältnissen oder einen kleinen Überschuss Bestimmungsreagenz enthalten, wenn über-titriert wurde, oder die sogar einen deutlichen Überschuss Bestimmungsreagenz enthalten, falls die Endpunktanzeige potentiometrisch oder konduktometrisch erfolgt. Wie einfach die Konditionierung ist, wird an einigen Beispielen demonstriert. Bei der iodometrischen Kupferbestimmung und bei der Fällungstitation von Chlorid wird das gebildete CuI bzw. AgCl einfach abfiltriert. Bei der potentiometrischen Bestimmung von Chlorid mit AgNO<sub>3</sub>-Masslösung wird überschüssiges Silber durch Zugabe von HCl ausgefällt und dann abfiltriert.

Am Ende der iodometrischen Bestimmung von Chrom liegt das Element in seiner dreiwertigen Form in Lösung vor. Durch Einstellen eines pH-Wertes von 8 fällt es als Cr(OH)<sub>3</sub> aus und wird abfiltriert. Ähnlich können Reste aus der Dichromatometrie entsorgt werden. Bei der Bestimmung von zweiwertigem Eisen liegen am Ende der Titration Ionen des dreiwertigen Eisens und Chroms nebeneinander in Lösung vor. Stellt man jetzt den pH-Wert auf 8 ein, fällt eine Fe(OH)<sub>3</sub>/Cr(OH)<sub>3</sub>-Mischung aus. Da Chemieanfänger häufig übertitrieren und die überschüssigen Dichromationen nicht fällbar und im Ab-

wasser extrem giftig sind, sollte der aus-titrierten Lösung vor der Hydroxidfällung etwas FeSO<sub>4</sub> zugesetzt werden, um überschüssiges sechswertiges Chrom zu reduzieren.

Reste aus der Permanganometrie sind, wenn überschüssiges KMnO<sub>4</sub> durch Zugabe von Sulfit oder FeSO<sub>4</sub> reduziert wurde, unbedenklich und können in den Ausguss gegeben werden. Falls bei der Analyse Braunstein ausfällt, wie z.B. bei der Manganbestimmung nach *Volhardt-Wolff*, sollte dieser abfiltriert werden und kann gegebenenfalls durch Reduktion mit schwefliger Säure auf MnSO<sub>4</sub> aufgearbeitet werden (s. unten).

Problematisch sind Abwässer aus der Komplexometrie. Die Zerstörung der sehr stabilen Chelatkomplexe von Metall mit Ethylendiamintetraacetat erfordert drastische Bedingungen. Die in der Technik durchgeführte oxidative Zerstörung des Liganden mit O<sub>3</sub> [7] ist im Praktikum nicht realisierbar, die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im stark angesäuerten Titrationsrest nicht vollständig, so dass die konventionelle Verbrennung unumgänglich bleibt.

Als Praktikumsversuch interessant ist es, die Reste der komplexometrischen Bestimmung von Kupfer mit NaOH stark alkalisch zu machen und das Halbedelmetall durch Zugabe von Al-Griess zu zementieren. Dieser Lehrinhalt, der üblicherweise am Beispiel CuSO<sub>4</sub> + Fe → FeSO<sub>4</sub> + Cu vorgestellt wird, kann so anders beleuchtet werden. Ausserdem gelingt es, das wertvollere und giftigere Schwermetall gegen das billigere und mindergiftige Aluminium auszutauschen.

Ein einfaches Beispiel für eine fotometrische Bestimmung ist die von Kupfer als Tetramminkomplex. Dieser kann durch Kochen mit NaOH zerstört werden, schwarzes CuO fällt aus und wird abfiltriert, womit die Analysenlösung entgiftet ist.

Neben den Abwässern wird auch den Feststoffen Rechnung getragen (*Tab. 4*). Bei gravimetrischen Untersuchungen fallen direkt hochreine Stoffe an (AgCl, BaSO<sub>4</sub>, Ni(dmgIH)<sub>2</sub>, CuSCN, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bei den oben beschriebenen Konditionierungsschritten häufig Schlämme, die nach Waschen und Trocknen ebenfalls reine Stoffe (AgCl, BaSO<sub>4</sub>, CuI, MnO<sub>2</sub>, Cu) oder definierte Stoffgemische (Fe(OH)<sub>3</sub>/Cr(OH)<sub>3</sub>) liefern. Diese sollten im Praktikum gesammelt und einer direkten Weiterverwertung – gegebenenfalls auch in anderen Praktika – zugeleitet oder auf Wertstoffe aufgearbeitet werden.

BaSO<sub>4</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können z.B. in der 'Qualitativen Analyse' als Substanzen zum Üben von basischen und sauren Aufschlüssen zur Verfügung gestellt werden. Ausserdem kann BaSO<sub>4</sub> als Referenzsubstanz bei der Flammenprobe auf Barium dienen.

AgCl lässt sich carbothermisch zu elementarem Silber reduzieren [8], Ni(dmgIH)<sub>2</sub> in konz. HCl in Nickelchlorid und Diacetyldioxim spalten, so dass beide Stoffe gewonnen werden können [1]. MnO<sub>2</sub> wird von schwefliger Säure zu MnSO<sub>4</sub> reduziert, welches in einem anorganisch-präparativen Praktikum Verwendung findet. Cu, CuSCN und CuI lassen sich in Kupfervitriol, die Stammverbindung der gesamten Kupferchemie, umwandeln. Dazu werden die Stoffe mit konz. HNO<sub>3</sub> behandelt, wobei das Kupfer in den zweiwertigen Zustand übergeht, das Thiocyanat zu Kohlenoxisulfid und NH<sub>3</sub> hydrolysiert und das Iodid zu elementarem Iod oxidiert wird, welches ausfällt, isoliert und durch Sublimation gereinigt werden kann. Das zweiwertige Kupfer wird aus der Aufschlusslösung mit NaOH als schwarzes CuO gefällt, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und als CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O kristallisiert.

Eine Fe(OH)<sub>3</sub>/Cr(OH)<sub>3</sub>-Mischung kann getrennt werden, indem sie in Kalilauge suspendiert und mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt wird. Das Chrom geht als gelbes Chromat in Lösung und kann vom unlöslichen Fe(OH)<sub>3</sub> getrennt werden. Aus dem Filtrat kristallisiert nach Ansäuern, Aufkonzentrieren und Abkühlen K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aus.

Die hier beschriebenen Recyclingversuche haben den Charakter eigenständiger präparativer Versuche und sind für Chemieanfänger recht anspruchsvoll und motivierend. Bei den Arbeiten lernen die Studierenden Analytik, Synthesechemie und Entsorgung ganzheitlich zu betrachten.

Tab. 4. Verwertung fester Reste aus der quantitativen Analyse

Rest	Verwertung
BaSO <sub>4</sub>	Üben des basischen Aufschlusses, Referenzsubstanz für die Flammenprobe auf Barium
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Üben des sauren Aufschlusses
AgCl	carbothermische Reduktion zu elementarem Silber
Ni(dmgIH) <sub>2</sub>	Dissoziation des Komplexes bei pH 0–1, unlösliches Diacetyldioxim abfiltrieren, Filtrat mit Aktivkohle kochen, filtrieren, Filtrat mit NaOH/Soda auf pH 12 bringen, NiCO <sub>3</sub> absaugen und mit HCl zu NiCl <sub>2</sub> lösen
MnO <sub>2</sub>	in verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> suspendieren und mit Sulfit zu MnSO <sub>4</sub> lösen, mit NaOH bei pH 10–12 Mn(OH) <sub>2</sub> fällen, absaugen und mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zu MnSO <sub>4</sub> lösen
Cu/CuI/CuSCN	mit konz. HNO <sub>3</sub> oxidieren, Iod abfiltrieren (trocknen, sublimieren), Filtrat mit NaOH kochen, CuO abfiltrieren und mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zu CuSO <sub>4</sub> lösen, Kristallisation
Fe(OH) <sub>3</sub> /Cr(OH) <sub>3</sub>	in KOH suspendieren, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zugeben, Fe(OH) <sub>3</sub> abfiltrieren, Filtrat mit HCl ansäuern, eventl. etwas eindampfen, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> auskristallisieren

## Farbstoffhaltige Abwässer

In einem unserer Wahlpflichtpraktika werden Versuche zur Farbstoffchemie durchgeführt, die vorwiegend dem Lehrbuch von Wittke [9] entnommen sind (Tab. 5). Die gesammelten Abwässer (ca. 800 ml pro Student) enthalten neben anorganischen Stoffen (Fe- und Al-Salze aus der Beizenfärbung, Nitrit aus der Herstellung eines Azofarbstoffes, Schwefelverbindungen aus der Küpenfärbung) zahlreiche organische Farbstoffe, die das Wasser intensiv färben, und grössere Mengen EtOH, das als Hilfslösungsmittel verwendet wird.

Hier lehnt sich die Konditionierung des Abwassers an Methoden an, die in der farbstoffverarbeitenden Industrie Stand der Technik sind [10].

Die gesamten Reste werden zunächst mit  $H_2O_2$  versetzt, um Nitrit zu Nitrat und Sulfid und Dithionit zu Sulfat zu oxidieren. Hierbei lernen die Praktikanten  $H_2O_2$  als Chemikalie im Umweltschutz kennen. Dann wird mit NaOH neutralisiert, wobei Eisen und Aluminium als Hydroxide ausfallen. Durch den Flockungseffekt werden bereits einige organische Stoffe mitgefällt. Nach Filtration wird das Filtrat mit Pulveraktivkohle, die einen hohen Anteil Mesoporen besitzt (Typ Chemviron Carbon 313 W), und  $H_2O_2$  gekocht. Lehrinhalte dieses Teils des Versuchs sind, dass  $H_2O_2$  organische Wasserinhaltsstoffe, z. B. Phenole, Amino- oder Nitroaromaten, oxidativ zu zerstören vermag, insbesondere in Gegenwart von Aktivkohle, die die Zersetzung des Reagenzes zu Wasser und aktivem Sauerstoff katalysiert [11], und dass Aktivkohle der Feststoff der Wahl zur Adsorption organischer Farbstoffmoleküle ist. In diesem Zusammenhang sollten die Praktikanten darauf hingewiesen werden, dass die Qualität einer Aktivkohle u. a. durch ihr Adsorptionsvermögen von Farbstoffen (Methylenblautest) bestimmt wird [10]. Nach Filtration resultiert ein klares Wasser.

Der chemische Sauerstoffbedarf [12] eines unbehandelten Abwassers betrug 23 200 mg  $O_2/l$ , nach Neutralisation und Flockung 17 800 mg  $O_2/l$  und nach Aktivkohle/ $H_2O_2$ -Behandlung 5 430 mg  $O_2/l$ . Der hohe Endwert ist auf einen hohen EtOH-Gehalt des Wassers zurückzuführen. Durch einen statischen Test [13] wurde gezeigt, dass das Abwasser biologisch gut abbaubar ist, so dass es bedenkenlos in den Abfluss gegeben werden kann.

Wie in der 'Qualitativen und Quantitativen Analyse' lernen die Studierenden auch hier Methoden der Abwassertechnologie kennen und tragen dem Verursacherprinzip Rechnung, dass der, der Abfall produziert, diesen auch fachgerecht entsorgen muss.

Tab. 5. Abwässer aus dem Farbstoffpraktikum

Versuche
- Anilierung von Benzochinon
- 2-Naphthylorange durch Azokupplung von Sulfanilsäure und 2-Naphthol
- Färben von Cellulose mit Kongorot
- Färben von Cellulose mit Kristallviolett
- Bleichen von Fuchsin mit schwefliger Säure
- Phenolphthalein aus Phthalsäureanhydrid und Phenol
- Fluoreszein aus Phthalsäureanhydrid und Resorcin
- Eosin durch Bromierung von Fluoreszein
- Indigo aus 2-Nitrobenzaldehyd und Aceton
- Küpenfärbung mit Indigo (Reduktion mit Natriumdithionit)
- Beizenfärbung mit Alizarin (Al- und Fe-Beize)
- Modellversuche zur Farbfotographie
- Gelbkupplung von 4-Amino- <i>N,N</i> -diethylanilin und 1-Aminonaphthalin mit Peroxodisulfat
- Blaukupplung von 4-Amino- <i>N,N</i> -diethylanilin und 1-Hydroxy-2-naphthoesäure und Peroxodisulfat
- Chemilumineszenz von Luminol in Gegenwart von rotem Blutlaugensalz und $H_2O_2$

## Lösungsmittelrückgewinnung

In unserem Einführungspraktikum wird *tert*-Butylmethylether [14] für die Extraktion von Eisen nach Specker und Doll [6] und AcOEt für die von  $H_2Co(SCN)_4$  [8] verwendet. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer destillativ zurückgewonnen. Damit wird den Studierenden schon in der ersten Phase ihrer Ausbildung eine einfache, aber sehr wichtige Methode des Lösungsmittelrecyclings vorgestellt, so dass sie später im 'Organischen Praktikum' routinemässig die verwendeten Lösungsmittel rückdestillieren. Dies ist ein ganz erheblicher Beitrag zur Abfallverminderung!

Beim Arbeiten mit dem Rotationsverdampfer treten bei niedrig siedenden Lösungsmitteln erhebliche Verdampfungsverluste und damit Luftbelastungen auf. Um die Studierenden für diese Problematik zu sensibilisieren, haben wir einen Modellversuch konzipiert.

Eine definierte Menge  $CH_2Cl_2$  (100 g) wird im Kolben vorgelegt und am Rotationsverdampfer unter Normaldruck und Erwärmen mit einem Wasserbad vollständig überdestilliert. Am oberen Belüftungshahn der Apparatur ist ein Rohr angeschlossen, in dem sich eine gewogene Menge (30 g) ausgeheizter gekörnter Aktivkohle befindet. In der Vorlage werden je nach Rotations- und Aufheizgeschwindigkeit zwischen 90–95% des eingesetzten  $CH_2Cl_2$  wiedergefunden. Wenige Tropfen bleiben an der Schlange des Kühlers

hängen, der Rest ist von der Aktivkohle adsorbiert [15], was an einer entsprechenden Gewichtszunahme festzustellen ist. Die beladene Kohle wird in einem Kolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke und Vorlage mit dem Brenner ausgeheizt. Das anhaftende  $CH_2Cl_2$  wird desorbiert und destilliert über. Die Aktivkohle hat wieder ihr ursprüngliches Gewicht und kann für einen neuen Versuch verwendet werden [16]. Hier wird den Praktikanten eine einfache Methode der Luftreinigung, der Lösungsmitteladsorption und -rückgewinnung vorgestellt.

Vertraut mit einfachen Techniken des Lösungsmittelrecyclings können die Studierenden in Fortgeschrittenenpraktika dann auch Lösungsmittelgemische aufarbeiten. Dazu zwei Beispiele aus unserem 'Polymerchemischen Praktikum'.

Methylmethacrylat wird in Chlorbenzol radikalisch polymerisiert. Die resultierende PMMA-Lösung wird in Cyclohexan eingetragen, um das Polymer auszufällen [17]. Das Lösungsmittel-/Fällungsmittelgemisch lässt sich mühelos destillativ trennen, weil die Siedepunkte der reinen Stoffe um 50° auseinanderliegen.

Die Polymerisation lässt sich statt im giftigen Chlorbenzol auch im mindergiftigen Toluol durchführen. Das nach der Fällung resultierende Toluol/Cyclohexan-Gemisch ist dann aber wegen des geringeren Unterschieds der Siedepunkte der reinen Stoffe von nur 30° nur über eine sehr aufwendige Rektifikation möglich, die im

Rahmen des Praktikums zu zeitaufwendig und wegen der Bildung von Mischfraktionen auch nicht abfallfrei ist.

PMMA wird in unserem Praktikum daher weiterhin in Chlorbenzol hergestellt. Es wird den Studierenden klargemacht, dass es hier aus ökologischer und ökonomischer Sicht sinnvoller ist, mit einem giftigen, aber problemlos recycelbaren Stoff zu arbeiten, als mit einem mindergiftigen, der Abfallprobleme bereitet.

Im zweiten Versuch wird Styrol anionisch (mit *n*-BuLi) in Toluol polymerisiert. Zum Ausfällen des entstandenen Polystyrols wird die Polymerlösung in CH<sub>3</sub>OH eingetragen. Die destillative Aufarbeitung des resultierenden Toluol/CH<sub>3</sub>OH-Gemisches ist ähnlich aufwendig wie die des oben beschriebenen Toluol/Cyclohexan-Gemisches. Deshalb haben wir eine andere Aufarbeitungsmethode gewählt. Das Lösungsmittelgemisch wird mehrfach mit H<sub>2</sub>O extrahiert, wobei das CH<sub>3</sub>OH in die H<sub>2</sub>O-Phase geht und mit dieser verworfen wird (CH<sub>3</sub>OH hat die Wassergefährdungsklasse 0). Auf die Wiedergewinnung des Alkohols wird also verzichtet. Das Toluol wird über anh. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und kann dann wiederverwendet werden.

Die Trennung von Lösungsmittelgemischen durch Rektifikation kommt im Labormassstab sicherlich nur selten in Frage. Sinnvoll wird sie erst dann, wenn grössere Mengen gesammelt und dann in einer automatisierten Technikumsanlage getrennt und die Destillate einer Qualitätskontrolle unterzogen werden [18].

### Zusammenfassung

An der Fachhochschule Darmstadt werden Chemiestudenten in den Praktika dazu angehalten, Abwässer fachgerecht aufzuarbeiten, anfallende Feststoffe – falls möglich und sinnvoll – mit präparativ-chemischen Methoden in wieder einsetzbare Wertstoffe umzuwandeln und Lösungsmittel konsequent zurückzugewinnen.

Dabei lernen die Studierenden über die klassischen Inhalte der Praktika hinaus gängige Methoden der Abwassertechnologie (Fällung, Flockung, Ionenaustausch, Aktivkohlebehandlung, etc.) und des stofflichen und Lösungsmittelrecyclings kennen. Die zur Verbrennung zu gebenden Abfallmengen können deutlich reduziert werden. Wichtiger aber ist, dass die angehenden Chemiker frühzeitig zum umweltbewussten Umgang mit der Chemie erzogen werden, was heute in Hinblick auf ihre später einzunehmenden beruflichen Positionen von zentraler Bedeutung ist. Die Motivation der Studenten und die Akzep-

tanz der neuen Praktika sind sehr hoch, erkennen und praktizieren die Auszubildenden doch die Möglichkeiten des Umweltschutzes durch Chemie.

Herrn Prof. Dr. H. Fischer von der Universität Zürich danken wir für viele motivierende Anregungen und sein grosses Interesse an unseren Arbeiten. Herrn Dr. K.-H. Bauer von den Riedwerken in Dornheim gilt unser Dank für die Bestimmung der Metallionengehalte in den Abwässern, Herrn Dipl. Ing. V. Metke von der Kläranlage in Mainz für CSB-Messungen und mikrobiologische Untersuchungen, den Herren Dipl. Ing. T. Frey (Degussa-Hanau) und Dipl. Ing. T. Grzegorzewski (Chemviron, Neu-Isenburg) für Ratschläge zum Einsatz von Aktivkohlen und der Degussa AG für finanzielle und apparative Unterstützung.

Eingegangen am 13. April 1993

- [1] H. Fischer, *Chimia* **1991**, 45, 77; *Chem. unserer Zeit* **1991**, 25, 249; 'Praktikum in Allgemeiner Chemie', VHCA, Basel und VCH, Weinheim, 1992.
- [2] L. Hartinger, 'Taschenbuch der Abwasserbehandlung', Hanser Verlag, München, 1976, Bd. 1, Kap. 3.
- [3] Entwässerungssatzung der Stadt Darmstadt 2.4.1992.
- [4] P. Kunz, Diplomarbeit, Fachhochschule Darmstadt, 1992.
- [5] V. Wiskamp, P. Kunz, D. Rohrer, A. Sunur, *Chem. Lab. Biotechn.* **1993**, 44, 18.
- [6] G. Jander, E. Blasius, 'Einführung in das anorganisch-chemische Grundpraktikum', Hirzel Verlag, Stuttgart, 1987.
- [7] K.-G. Malle, in 'Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie', VCH, Weinheim, 1978, 4. Aufl., Bd. 6, S. 437.
- [8] C. Mahr, E. Fluck, 'Anorganisches Grundpraktikum', VCH, Weinheim, 1976.
- [9] G. Wittke, 'Farbstoffe', Studienbücher Chemie, Diesterweg Salle Sauerländer, 1984.
- [10] Ullmann, 'Enzyklopädie der Technischen Chemie', VCH, Weinheim, 3. Aufl., Bd. 7, S. 833 und Bd. 9, S. 800.
- [11] K.-H. Seidler, Diplomarbeit, Fachhochschule Darmstadt, 1992.
- [12] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, VCH, Weinheim, 1991, DIN 38409-H41.
- [13] Wie [12], DIN 38412-L25.
- [14] Wenn möglich sollte im Praktikum *tert*-Butylmethylether anstelle von Diethylether verwendet werden, weil er keine Peroxide bildet und deshalb nach destillativer Rückgewinnung nicht stabilisiert werden muss.
- [15] H.-J. Bader, R. Blume, 'Umweltchemie im Experiment' Cornelsen Scriptor, 1990, S. 227.
- [16] V. Wiskamp, A. Nitschew, *Chem. Lab. Biotechn.*, im Druck.
- [17] D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, 'Praktikum der makromolekularen organischen Chemie', Hüthig, Stuttgart, 1979, S. 148.
- [18] I. Stark, 'Vorschlag für ein Sonderabfall-Entsorgungskonzept', Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, 1992, private Mitteilung.