

Chimia 48 (1994) 142–146
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Fortgeschrittenenpraktika in Anorganischer und Polymerchemie im Rahmen einer ökologisch orientierten Ingenieurausbildung

Volker Wiskamp* und Jens Stefan Schneider

Abstract. Based on the *Zürich Model* with the purpose of providing a contemporary curriculum for young chemical engineers, we reorganized the introductory chemistry courses as well as the advanced level courses in Inorganic and Polymer Chemistry at the Fachhochschule Darmstadt. Samples of inorganic compounds prepared by students are recycled to reusable starting materials (including quality control), waste water is treated, and organic solvents are recycled in high yields. In particular, the projects on waste water treatment and polymer recycling include state-of-the-art industrial methods such as the use of H_2O_2 and the application of UV irradiation. Special attention was also paid to the teaching of safe and responsible handling of especially hazardous and toxic substances such as Hg, CdS, cyanides, and others.

Einleitung

Motiviert durch die Arbeiten von Fischer [1] haben wir vor gut drei Jahren damit begonnen, die Chemiepraktika an der Fachhochschule Darmstadt umweltgerechter zu gestalten und ein Curriculum für eine ökologisch orientierte Chemieingenieurausbildung zu entwickeln.

Für unser Einführungspraktikum konnten wir zahlreiche Experimente und Methoden zur Chemikalienrückgewinnung direkt dem *Zürcher-Modell* entnehmen. Einige Versuche zur Chemie der Metalle, die bei uns einen besonders hohen Stellenwert einnehmen, haben wir so zu geschlossenen Kreisläufen zusammengestellt, dass Edukte gespart und Produkte durch Weiterverwendung sinnvoll entsorgt werden [2]. Anders als in Zürich werden bei unseren 'Qualitativen Analysen' die recht kleinen Substanzmengen nicht getrennt gesammelt, sondern die vermischten Abwässer von den Studenten selbst fachgerecht entgiftet. Dabei kommen Standardverfahren der Abwassertechnik (Flockung, Hydroxid- und Sulfidfällung, Adsorption an Aktivkohle, Ionenaustausch) zur Anwendung [3][4]. Schliesslich haben wir gezeigt, wie Reste aus der 'Quantitativen Analyse' [4] und anorganische Reste aus

der synthetischen Organischen Chemie (z.B. aus Oxidationen mit Chromsäure oder Permanganat, Reduktionen und Katalysen mit Metallen (Fe, Zn) und ihren Verbindungen ($AlCl_3$), Ether-Synthesen mit Alkyl-iodiden) aufbereitet werden können [5].

Im sechsten oder siebten Fachsemester können unsere Studierenden im Rahmen des Wahlpflichtprogramms weitere präparativ-chemisch orientierte Praktika besuchen. Hier wird die im Grundstudium begonnene Schulung im umweltgerechten Umgang mit der Chemie konsequent fortgesetzt. Wie dies in unserem Farbstoffpraktikum geschieht, haben wir anderswo publiziert [6]. Im folgenden wird unser Anorganisch-Chemisches Vertiefungspraktikum und das Polymerchemische Praktikum vorgestellt.

1. Das Anorganisch-Chemische Vertiefungspraktikum (s. Tab. 1)

1.1. Teil 1: Komplexchemie

Dieser Teil knüpft direkt an die Versuche zur Komplexchemie im Grundpraktikum an. Zunächst werden Co^{III} -Komplexe mit unterschiedlichen Liganden hergestellt und mittels UV/VIS- und IR-Spek-



Prof. Dr. Volker Wiskamp, geb. 1957 in Duisburg, studierte Chemie an der Ruhr-Universität Bochum und promovierte 1981 bei Prof. Dr. K. Jonas am *Max-Planck-Institut* für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr mit einer Arbeit über Vanadium-organische Verbindungen. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der University of California in Berkeley bei Prof. Dr. W.G. Dauben war er vier weitere Jahre wissenschaftlicher Angestellter der Bayer AG, wo er auf dem Gebiet der organischen und anorganischen Polymere forschete. 1989 erfolgte die Berufung an die Fachhochschule in Darmstadt, wo Prof. Wiskamp das Gebiet Anorganische Chemie in der Lehre vertritt. Sein derzeitiges wissenschaftliches Hauptarbeitsgebiet ist die Didaktik und Methodik der Chemie mit den Schwerpunkten Anorganische und Analytische Chemie, Polymerchemie sowie Umweltschutz.



Dr. Jens Stefan Schneider, geb. 1962 in Gross-Gerau, studierte Chemie an der Technischen Hochschule in Darmstadt mit einem Zwischenaufenthalt an der Universität East Anglia, Norwich, im Rahmen eines Austauschprogramms. Er promovierte 1992 bei Prof. Dr. H. Elias mit einer Arbeit über Untersuchungen von Eigenschaften und Reaktivität von katalytisch aktiven Komplexen der Platingruppenmetalle. Seit 1989 ist er Lehrbeauftragter für Anorganische Chemie an der Fachhochschule Darmstadt.

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

troskopie charakterisiert. Die gemessenen Absorptionsmaxima werden mit den Farben der Verbindungen korreliert und mit der spektrochemischen Reihe und der Kristallfeldtheorie interpretiert (vgl. [7]). Am Beispiel der IR-spektroskopischen Untersuchungen von $K[Co(edta)]$ und $Na[Co(NO_2)(hedta)]$ wird die Leistungsfähigkeit der Methode für die Strukturaufklärung anorganischer Verbindungen demonstriert [8]. Im ersten Komplex ist der Chelatligand sechszählig, im zweiten nur fünfzählig an das Zentralion gebunden. Erwartungsgemäss weist der erste Komplex daher nur die für eine an Metall komplexierte Carboxylat-Gruppe typische Carbonylabsorption bei 1630 cm^{-1} auf, der zweite Komplex ausserdem noch die einer freien, d.h. nicht komplexierten Carbonsäure bei 1720 cm^{-1} .

Da für die spektroskopischen Untersuchungen geringe Substanzmengen ausreichen, sind die Ansätze für die Herstellung der Komplexe entsprechend klein. Die Nichtchelatkomplexe und ihre Mutterlaugen werden mit NaOH gekocht, wobei $Co(OH)_2$ ausfällt. Dieses wird mit HCl in wiederverwertbares $CoCl_2$ umgewandelt [1].

Die Gewinnung von $CoCl_2$ aus den sehr stabilen edta-Komplexen ist präparativ sehr anspruchsvoll [9]. Verfahren, bei denen die Komplexe hydrolytisch mit NaOH, pyrolytisch, oxidativ mit O_2 , Hypochlorit oder H_2O_2 , reduktiv mit Fe/ H_2SO_4 oder photochemisch mit UV-Licht zerstört werden und aus den resultierenden Reaktionsmischungen dann $CoCl_2$ isoliert wird, werden im Hinblick auf Produktausbeute und -reinheit, Chemikalienverbrauch und -abfall, Energie- und Arbeitsaufwand miteinander verglichen und ihre Vor- und Nachteile kritisch beurteilt.

Der komplexchemische Teil des AC-Vertiefungspraktikums wird mit der Synthese von Ferrocen, einem Meilenstein der Metallorganik, abgerundet. Das als Ausgangsmaterial verwendete Eisen(III)-acetylacetonat stammt aus dem Grundpraktikum. Die fortgeschrittenen Studenten 'entsorgen' das von ihnen früher hergestellte Präparat, womit exemplarisch gezeigt ist, dass durch Abstimmung der Lehrinhalte verschiedener Praktika ein Beitrag zum Umweltschutz geleistet werden kann [10]. Das bei der Umsetzung von $[Fe(acac)_3]$ und NaCp als Lösungsmittel benutzte THF wird anschliessend rektifiziert und so von Verunreinigungen (Dicyclopentadien, Fulvalen) befreit, das Ferrocen selbst wird acyliert [11] und das resultierende Gemisch von Acetyl- und Diacetylferrocen DC-chromatographisch und IR-spektroskopisch charakterisiert.

Tab. 1. *Versuche im Anorganisch-Chemischen Vertiefungspraktikum der Fachhochschule Darmstadt*

<p><i>Teil 1: Komplexchemie</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Kristallfeldtheorie und Spektrochemische Reihe: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $Na_3[Co(CO_3)_3]$, $Na[Co(CO_3)_2(NH_3)_2]$, $[Co(CO_3)(NH_3)_4]NO_3$, <i>cis</i>-$[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ - IR-spektroskopische Untersuchung von $K[Co(edta)]$ und $Na[Co(NO_2)(hedta)]$ - Metallorganische Synthesen: Ferrocen, Acetylferrocen und Diacetylferrocen <p><i>Teil 2: Chemie einiger Giftstoffe</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Amalgamverfahren der Chloralkali-Elektrolyse - CdS als Photohalbleiter - Darstellung von $(NH_4)_2[PbCl_6]$ (Arbeiten mit Cl_2) - Die Chemie der Cyanide: Entgiftung von KCN mit $Na_2S_2O_3$ Entgiftung von KCN mit H_2O_2 Entgiftung komplexer Cyanide (Zn, Cd) mit H_2O_2/Cu^{2+} <p><i>Teil 3: Hilfsmittel in der Abwasserbehandlung</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Herstellung von Aktivkohle aus Zucker - Herstellung von Zeolith A <p><i>Teil 4: Weitergehende Abwasserbehandlung</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Mineralisierung von CH_2Cl_2 mit H_2O_2/UV-Licht - Mineralisierung von Nitrobenzol mit H_2O_2/UV-Licht - Zerstörung von komplexgebundenem EDTA mit H_2O_2/UV-Licht

Verwendung für die Produkte haben wir zur Zeit noch nicht.

1.2. Teil 2: Chemie einiger Giftstoffe

Laut Gefahrstoffverordnung sollen hochgiftige Verbindungen z.B. des Quecksilbers, Arsens, Cadmiums sowie Cyanide im Anfängerpraktikum nicht zum Einsatz kommen. Daher haben wir sie aus der 'Qualitativen Analyse' herausgenommen. Kognitive Lernziele wie Fällungsreaktionen, Löslichkeitsprodukte und Komplexbildungen gehen zwar nicht verloren, denn sie lassen sich auch mit weniger giftigen Stoffen erreichen (Ersatzstoffprinzip), die Handhabung der Gefahrstoffe bleibt den Studierenden jedoch vorenthalten. Da aber gerade Chemiker den korrekten Umgang damit beherrschen müssen, haben wir die Schulung dazu in die Vertiefungsausbildung verlagert.

Quecksilber spielt beim Amalgamverfahren der Chloralkali-Elektrolyse eine zentrale Rolle. Unser Modellversuch dazu sieht folgendermassen aus (vgl. [12]): Ein kleines U-Rohr wird mit Hg (Reste aus der Polarographie) zu etwa einem Viertel gefüllt. In den einen Schenkel gibt man eine NaCl-Lösung, taucht einen Kohlestab ein und schaltet diesen an den Pluspol einer Gleichstromquelle. In den anderen Schenkel taucht man ein dünnes Glasrohr mit einem durchgezogenen Eisendraht in das Quecksilber, füllt den Schenkel dann mit

phenolphthalein-haltigem H_2O auf und schaltet das Eisen an den Minuspol der Stromquelle. Nach Anlegen von Strom und Spannung weist man das in Anodenraum entstehende Chlor mit KI-Stärkepapier nach, die Flüssigkeit im Katodenraum färbt sich durch die gebildete NaOH rot. Der Versuch wird abgebrochen, die wässrigen Lösungen werden vom Hg abpipettiert, vereinigt, mit Aktivkohle gekocht und filtriert. Das Filtrat wird verworfen und das Hg in das Sammelgefäss zwecks späterer Wiederverwendung zurückgegeben.

Unser Versuch zur Cd-Chemie beleuchtet den Einsatz von CdS als Photohalbleiter (vgl. [13]). Ein im Ultraschallbad mit H_2SO_4/H_2O_2 gereinigter Objektträger wird in eine Lösung von $Cd(OAc)_2$ und Thioharnstoff getaucht. Beim Erwärmen der Lösung bildet sich CdS, das sich u.a. als dünner Film auf dem Glas abscheidet. Das UV/VIS-Spektrum des beschichteten Glases wird gemessen und die Absorptionskante bei 512 nm als Übergang von Elektronen des CdS aus dem Valenz- in das Leitungsband gedeutet. Restliches CdS wird abfiltriert und kann auf $Cd(OAc)_2$ aufbereitet werden (Abrauchen mit HNO_3 , Fällern von $CdCO_3$, Lösen mit AcOH), das Filtrat wird auf Cd-Freiheit geprüft und verworfen.

Zur Chemie der Cyanide haben wir neue Versuche konzipiert [14]. Sie spie-

geln sowohl Verfahren der Cyanidbeseitigung aus Abwässern der metallverarbeitenden Industrie als auch eine Methode der medizinischen Therapie bei Cyanidvergiftungen wider.

Zunächst wird eine Cyankalilösung mit H_2O_2 versetzt und die Abnahme des Cyanidgehalts mit einem Schnelltest [15] halbquantitativ verfolgt. Schliesslich wird die Reaktionslösung eingedampft und im festen Rückstand IR-spektroskopisch die Abwesenheit von Cyanid und die Anwesenheit von Cyanat sowie Carbonat (teilweise Zersetzung des Cyanats beim Eindampfen der Lösung) und damit die Funktionstüchtigkeit des Oxidationsverfahrens bewiesen.

Will man komplexe Cyanide mit H_2O_2 entgiften, ist der Zusatz von Kupfer-Ionen erforderlich. Mit Soda alkalisch gemachte Zink- bzw. Cadmiumcyanokomplex-Lösungen reagieren nämlich mit H_2O_2 allein selbst in der Siedehitze nicht, was am Ausbleiben einer Fällung von Metall-Carbonaten erkennbar ist. In Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen hingegen ist eine Fällung von Zink- bzw. Cadmium-carbonaten schon nach wenigen sec zu beobachten [16]. Die Studenten lernen hier eine interessante Katalyse kennen. Es findet eine Umkomplexierung statt, wobei Cyanidliganden auf das zweiwertige Kupfer übertragen werden. Dieses oxidiert das Cyanid zum Dicyan und geht dabei selbst in den einwertigen Zustand über. Freies Dicyan wird von H_2O_2 zu Cyanat weiteroxidiert, ausserdem wandelt H_2O_2 das einwertige Kupfer wieder in zweiwertiges um, womit der Katalysezyklus geschlossen ist. Die demaskierten Zink und Cadmium-Ionen fallen als Carbonate aus. Die Niederschläge werden abfiltriert und zwecks späteren Recyclings von ZnCl_2 bzw. CdCl_2 aufgehoben, die Filtrate weggeschüttet. Der abschliessende Versuch zur Cyanidchemie zeigt, wie eine Therapie bei einer Cyanidvergiftung erfolgen kann [17]. Durch zugesetztes Thiosulfat wird Cyanid in das mindergiftige Thiocyanat umgewandelt, was IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Der Rückstand der eingedampften Reaktionslösung weist nämlich eine SCN^- -Bande bei 2055 cm^{-1} auf, jedoch keine CN^- -Bande mehr bei 2080 cm^{-1} .

Die Synthese von $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ ergänzt den Praktikumsblock 'Giftstoffe', weil neben einem weiteren toxischen Schwermetall auch das Giftgas Cl_2 zum Einsatz kommt [18]. Die Verbindung entsteht beim Einleiten von Cl_2 (aus der Gasflasche oder erzeugt aus KMnO_4 und HCl) in eine NH_4Cl -haltige Suspension von PbCl_2 bei 273 K. Die Studierenden lernen

hier das Arbeiten mit einem Gas und insbesondere das Vernichten des Cl_2 -Überschusses durch Absorption in NaOH und anschliessende Reduktion des dabei entstandenen Hypochlorits mit H_2O_2 kennen. Die isolierte Pb^{IV} -Verbindung kann auf sehr einfache Weise in ihr Ausgangsmaterial zurückgeführt werden. Sie wird in ihrer Mutterlauge gekocht und zerfällt dabei in Umkehr ihrer Bildungsreaktion. Beim Abkühlen kristallisiert das schwerlösliche PbCl_2 aus.

1.3. Teil 3: Hilfsmittel in der Abwasserbehandlung

Im Grundpraktikum setzen die Studenten zur Konditionierung ihrer Abwässer aus der 'Qualitativen Analyse' u.a. Aktivkohle und Zeolith A ein, um organische Stoffe aus dem H_2O adsorptiv bzw. Reste giftiger Metallkationen durch Ionenaustausch zu entfernen [3]. Im Fortgeschrittenenpraktikum stellen sie diese für den Umweltschutz wichtigen Stoffe selbst her.

Sie erzeugen Aktivkohle aus Rohrzucker durch langsames Erwärmen auf ca. 700–800 K [19] oder durch chemisches Entwässern mit konz. H_2SO_4 . Dass die Präparate grundsätzlich adsorbierende Eigenschaften haben wird durch ihr Vermögen Methylenblau-Lösungen zu entfärben und AcOH zu binden (Aufnahme von Adsorptionsisothermen [20]) bewiesen. Dieses ist erwartungsgemäss schwächer als das einer gekauften Pulveraktivkohle (Fluka).

Zeolith A wird aus Wasserglas und Na-Aluminat-Lösung hergestellt (vgl. [21]). Zur Bestimmung der Fähigkeit, Ionen auszutauschen wird das Ca-Aufnahmevermögen des isolierten Praktikumspräparats gemessen. Es ist etwa halb so gross wie das eines Marktproduktes (Degussa, Na-Zeolith A).

1.4. Teil 4: Weitergehende Abwasserbehandlung

Wie bereits erwähnt, wenden unsere Studenten Standardverfahren der Abwassertechnik zur Konditionierung ihrer wässrigen Versuchsreste an. Zur Eliminierung besonders schwer abbaubarer Stoffe spielen Methoden der sogenannten weitergehenden Abwasserbehandlung mit O_3 , H_2O_2 , UV-Licht und Kombinationen davon in der chemischen Industrie eine immer grössere Rolle. Diese Verfahren sind zu aufwendig, um routinemässig im Praktikum eingesetzt zu werden, sollten aber im Rahmen einer ökologisch orientierten Ausbildung zumindest kennengelernt werden. Ergebnisse einiger Diplomarbeiten, die wir in Zusammenarbeit mit der Indu-

strie zu den Themen durchgeführt haben, haben wir didaktisch zu einfachen Modellexperimenten reduziert [22].

Eine mit CH_2Cl_2 bzw. Nitrobenzol ges. wässrige Lösung wird mit H_2O_2 versetzt und mit UV-Licht bestrahlt. Danach lässt sich Chlorid bzw. Nitrat nachweisen und somit zeigen, dass die Wasserinhaltsstoffe zumindest teilweise mineralisiert wurden.

Auch edta lässt sich mit H_2O_2 /UV-Licht zerstören, denn aus einer sodahaltigen $\text{Ca}(\text{edta})$ -Lösung fällt nach Zugabe von H_2O_2 schon nach kurzer Bestrahlungsdauer CaCO_3 aus.

2. Das Polymerchemische Praktikum (s. Tab. 2)

2.1. Teil 1: Reaktionstypen und Produkte der organischen Polymerchemie

Hauptziel dieses Teils des Praktikums ist es, den Studenten die wichtigsten Reaktionstypen der makromolekularen organischen Chemie im Experiment zu vermitteln. Dabei lernen sie viele technisch bedeutende Duomere, Elastomere und Thermoplaste kennen. Die Versuche lehnen sich an diejenigen aus dem Praktikumsbuch von Braun [23] an, die Ansatzgrössen sind jedoch um einen Faktor von 2–5 reduziert. Ausserdem wird der Rückgewinnung der verwendeten Lösungsmittel [4] und der Entgiftung der organisch belasteten Abwässer konsequent Rechnung getragen. Dies wird an einigen Beispielen erläutert.

Methyl-methacrylat wird nicht wie von Braun vorgeschlagen in Chlorobenzol [23], sondern in dem mindergiftigen Xylol radikalisch polymerisiert. Durch Eintragen der Reaktionslösung in Cyclohexan wird das gebildete Polymer ausgefällt. Das resultierende Lösungsmittel/Fällungsmittelgemisch lässt sich einfach trennen, weil die Siedepunkte der Reinstoffe um mehr als 50° auseinanderliegen. Zunächst wird das Cyclohexan am Rotationsverdampfer bei Normaldruck, dann der Xylol-Rückstand im Vakuum destilliert.

Ähnlich einfach ist das Recycling des Petrolethers aus der Ziegler-Natta-Polymerisation. Nach saurer Hydrolyse des $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ -Katalysators und Abfiltrieren des Polyethens wird der Petrolether von der wässrigen Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels steht er direkt wieder zur Verfügung. Die wässrige Phase wird neutralisiert, dabei ausgefallenes $\text{Ti}(\text{OH})_4$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ abfiltriert und das Filtrat verworfen.

Tab. 2. Versuche im Polymerchemischen Vertiefungspraktikum der Fachhochschule Darmstadt

Teil 1: Reaktionstypen und Produkte der organischen Polymerchemie	
–	Radikalische Polymerisationen: Radikalische Polymerisation in Lösung (Polymethyl-methacrylat) Radikalische Polymerisation in Substanz (Polyvinyl-acetat) Radikalische Polymerisation in Emulsion (Polystyrol)
–	Insertionspolymerisation (Polyethen)
–	kationische Polymerisation (Polyisobuten)
–	lebende anionische Polymerisation (Polystyrol)
–	Polykondensationen: Phasengrenzflächenkondensation (Polyamid 66) Phenol-Formaldehyd-Kondensation (Novolake)
–	Polyaddition (Polyurethan-Schaum)
–	Polymeranaloge Umsetzungen: Polyvinyl-alkohol aus Polyvinyl-acetat Celluloseacetat aus Cellulose
Teil 2: Anorganische Polymere und Werkstoffe	
–	Siliconöl und Siliconkautschuk
–	Borosilikatglas
–	Bornitrid
Teil 3: Kunststoffrecycling	
–	Methyl-methacrylat durch Pyrolyse von PMMA
–	Terephthalsäure und Ethylenglycol durch Hydrolyse von PET
–	Lösungsrecycling von Polystyrol aus Joghurtbechern
–	Altpapierrecycling nach dem <i>De-Inking</i> -Verfahren
–	Altpapierverzuckerung mit Schwefelsäure
–	Aufbereitungsverfahren für Altöl: Altölaufbereitung nach dem <i>Berc</i> -Verfahren Altölaufbereitung nach dem Schwefelsäure-Bleicherde-Verfahren

Die kationische Polymerisation von Isobuten erfolgt in CH_2Cl_2 mit TiCl_4 als Katalysator. Nach der Reaktion wird ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert und kann wiederverwendet werden. Die jetzt konz. Lösung wird in EtOH gegeben, um Polyisobuten auszufällen. Die Lösungsmittel/Fällungsmittelmischung lässt sich zwar durch sorgfältige Rektifikation trennen, dies ist im Rahmen des Polymerpraktikums aber zu aufwendig, so dass anders verfahren wird. Die $(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH})$ -Mischung wird mehrfach mit H_2O extrahiert. Dabei geht der Alkohol in die wässrige Phase und wird mit dieser verworfen. Das EtOH-freie CH_2Cl_2 bleibt übrig, wird getrocknet und am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Genauso wird der Ansatz zur anionischen Polymerisation von Styrol mit BuLi in Toluol aufgearbeitet. Das entstandene Polystyrol wird durch Eintragen der Reaktionslösung in EtOH ausgefällt und abfiltriert. Das EtOH wird ausschliessend aus der $(\text{Toluol}/\text{EtOH})$ -Mischung mit H_2O ausgewaschen. Das Toluol wird getrocknet und wiederverwendet.

Das als Lösungsmittel bei der Verseifung von Polyvinyl-acetat zu Polyvinyl-

alkohol verwendete MeOH wird direkt verworfen, ebenso das zur Celluloseacetat-Herstellung benutzte H_2O , da die organischen Inhaltsstoffe biologisch gut abbaubar sind.

Das Abwasser aus der Emulsionspolymerisation von Styrol ist durch das verwendete anionische Tensid, nicht umgesetztes Monomeres und kolloidal vorliegende Oligostyrole stark organisch belastet. Es wird mit Aktivkohle und H_2O_2 versetzt und aufgeköcht. Die Inhaltsstoffe werden adsorptiv bzw. oxidativ weitgehend eliminiert (deutliche Absenkung des chemischen Sauerstoffbedarfs), so dass das Filtrat in den Ausguss geschüttet werden kann.

Die Nachbehandlung mit Aktivkohle/ H_2O_2 ist auch erforderlich bei dem noch hexamethyldiamin-haltigen H_2O aus der Phasengrenzflächensynthese von Polyamid 66 und dem formaldehyd- und phenol-haltigen Destillat der Novolake-Herstellung. Die Abwesenheit von CH_2O muss mit Teststäbchen bewiesen werden.

Die beschriebenen Arbeitsschritte zur Lösungsmittelrückgewinnung und Abwasserreinigung sind wenig zeitaufwendig und wertvolle Beiträge zum Umweltschutz.

Da Lösungsmittel teuer sind, wird das Praktikum durch deren Rückgewinnung ausserdem kostengünstiger.

2.2. Teil 2: Anorganische Polymere und Werkstoffe

Um auch die Bedeutung der anorganischen Chemie für die Kunststoffindustrie und Werkstoffherstellung zu würdigen, haben wir die Synthesen von Siliconöl und -kautschuk sowie von Bor-nitrid und Glas ins Praktikum aufgenommen.

Zunächst wird $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in H_2O zu einer Mischung von cyclischen und linearen Oligosiloxanen kondensiert. Die tradierte Vorschrift [23] sieht eine einfache Destillation der Hydrolysemischung vor. Dabei wird jedoch das für die anschließende Polysiloxanherstellung benötigte Cyclooctamethyltetrasiloxan (D_4) in nur 30% Ausbeute gewonnen. Der Rest ist Ölabbfall. Wir führen die Destillation daher in Gegenwart von KOH durch. Die zugesetzte Base bewirkt nämlich die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen anionischer Polymerisation und Depolymerisation der Siloxane. Durch Abdestillieren von D_4 als leichtest siedender Komponente im Reaktionsgemisch wird das Gleichgewicht in Richtung D_4 verschoben, so dass dieses in über 90% Ausbeute gewonnen wird. Die Menge an Ölabbfall ist entsprechend gering [24][25]. An diesem Beispiel lernen die Studierenden, wie wichtig es ist, einen Prozess unter optimalen Bedingungen durchzuführen. Die Optimierung trägt zur erhöhten Wirtschaftlichkeit bei (höhere Ausbeute) und kommt der Umwelt zugute (weniger Abfall).

Das hergestellte D_4 wird anionisch polymerisiert und das resultierende Siliconöl mittels eingerührtem Benzoylperoxid radikalisch oder mittels $(\text{EtO})_4\text{Si}$ kondensationsvernetzt, so dass gummielastische Massen resultieren [23]. Diese Elastomere mit der Si-O-Kette als Grundbaustein werden mit dem Polyisobuten, dem im ersten Teil des Praktikums synthetisierten organischen Kautschuk verglichen.

Um weitere Vergleiche zu den organischen Polymeren zu ziehen, wird Borsilikatglas, welches durch Zusammenschmelzen von Quarzmehl, Soda und Borsäure bei Temperaturen über 1250 K entsteht [11], als ein anorganisches, vernetztes Copolymer mit thermoplastischen Eigenschaften und das Bornitrid, welches sich beim stufenweisen Erwärmen einer Mischung von Borsäure und Harnstoff (Quelle für NH_3) auf ebenfalls über 1250 K bildet [26], als ein anorganisches, vernetztes Polykondensat mit Duromereigenschaften interpretiert.

2.3. Teil 3: Kunststoffrecycling

Bis auf PMMA wird keines der im Praktikum hergestellten Polymere weiterverwendet. Da uns die Stoffe aber auch im täglichen Leben begegnen, können sie wie die Plastiktüte oder Käsefolie mit dem Hausmüll entsorgt werden. Im Praktikum fällt also kein Sondermüll an. Das Thema Kunststoffrecycling darf jedoch in der Chemieingenieurausbildung nicht ausgespart bleiben. Deshalb haben wir Versuche dazu ins Programm aufgenommen.

Ähnlich wie bei der Aufbereitung von altem Plexiglas in der chemischen Industrie pyrolysieren die Studenten ihr zuvor hergestelltes PMMA in einer Destillationsapparatur bei über 550 K. Dabei zerfällt PMMA quantitativ in sein Monomeres, welches überdestilliert und für einen neuen Polymerisationsversuch genutzt werden kann [25][27].

Um als weitere Recyclingmethode die Hydrolyse eines Kunststoffes exemplarisch kennenzulernen, kochen die Praktikanten eine in kleine Stücke geschnittene PET-Getränkeflasche in alkoholischer NaOH (vgl. [27]). Dadurch wird der Polyester verseift. Seine Grundbausteine, Terephthalsäure und Ethylenglycol, können durch Kristallisation bzw. Destillation gewonnen werden.

Die Arbeiten von Papaspyrides und Mitarbeitern [28] zum Lösungsrecycling von Polystyrol haben wir zu einem weiteren Praktikumsversuch umkonzipiert. Ein Joghurtbecher wird in Toluol gebracht, worin sich das Grundpolymer löst, die aufgedruckten Farben jedoch unlöslich sind. Nach Filtration erhält man eine farblose Polystyrol-Lösung. Diese wird in H₂O dispergiert und die Dispersion destilliert. Ein H₂O/Toluol-Azeotrop geht über, wodurch dem Polystyrol das Lösungsmittel entzogen wird, so dass es agglomeriert und im Destillationskolben zusammen mit überschüssigem H₂O zurückbleibt. Es kann leicht isoliert werden. Das azeotrop abdestillierte Toluol wird für einen späteren Versuch aufgehoben.

Die im ersten Teil des Polymerpraktikums durchgeführten Versuche zur Cellulosechemie werden durch Experimente zum Altpapierrecycling nach dem *De-Inking*-Verfahren (Quellen von Zeitungspapier in Seifenlauge, Bleichen mit H₂O₂, Entfernen von Schmutzpartikeln durch Flotation [27][29]) und zur Papierverzuckerung (hydrolytische Spaltung von Zeitungspapier mit H₂SO₄, iodometrische Bestimmung der Zuckerausbeute [30]) ergänzt. Abschliessend zum Thema 'Polymerchemie und Umweltschutz' wird ein altes Motoröl nach dem *Berc*-Verfahren (Fällen von Schmutzstoffen mit einer Mi-

schung aus Ethyl-methyl-ke-ton, Propan-2-ol und Butan-1-ol) vor- und dann nach dem H₂SO₄-Bleicherde-Prozess nachgereinigt [27].

Zusammenfassung

Die im Grundstudium an der Fachhochschule Darmstadt begonnene Ausbildung der angehenden Ingenieure zum umweltbewussten Umgang mit der Chemie wird in den Wahlpflicht-Vertiefungspraktika in Anorganischer und Polymerchemie konsequent fortgesetzt. Versuchsreste werden – wenn es möglich und sinnvoll ist – in wiederverwertbare Ausgangsstoffe umgewandelt, sonst fachgerecht entsorgt.

Ein Schwerpunkt des *AC-Fortgeschrittenenpraktikums* ist es, die Studenten mit Methoden der weitergehenden Abwasserbehandlung mit H₂O₂ und UV-Licht vertraut zu machen und sie mit Zeolith A und Aktivkohle zwei Stoffe, die zum Umweltschutz eine grosse Rolle spielen, selbst synthetisieren zu lassen. Ein weiterer Schwerpunkt des Praktikums ist es, die Studenten über die technische Bedeutung einiger hochgiftiger Stoffe (Hg, CdS, Cl₂, KCN) zu informieren und ihnen durch neu konzipierte Experimente das verantwortungsvolle Arbeiten mit diesen Gefahrstoffen – sich selbst und der Umwelt gegenüber – näherzubringen.

Im *Polymerchemischen Praktikum* wird ein weites Spektrum verschiedener Makromoleküle mit ihren Synthesen und Eigenschaften abgedeckt. Die Versuche sind umweltgerecht gestaltet, wobei dem schnellen und effektiven Lösungsmittelrecycling eine besondere Bedeutung zukommt. Ausserdem werden Standardverfahren des Kunststoffrecyclings (Pyrolyse, Hydrolyse, Lösungsrecycling) sowie der Altpapier- und Altölaufbereitung vermittelt und besonders auch Raum für innovative Arbeiten auf diesen Gebieten gegeben.

Unser Dank gilt den studentischen Mitarbeitern, die die hier beschriebenen Versuche mit viel Engagement und Begeisterung entwickelt haben, und Herrn Prof. Dr. H. Fischer, Universität Zürich, für sein grosses Interesse an unseren Ergebnissen.

Eingegangen am 2. Dezember 1993

- [1] H. Fischer, *Chimia* **1991**, 45, 77; *Chem. unserer Zeit* **1991**, 25, 249; 'Praktikum in Allgemeiner Chemie', VCHA, Basel und VCH, Weinheim, 1992.
[2] V. Wiskamp, R. Bauer, K. Trageser, V. Wenzel, *Chem. unserer Zeit* **1993**, 27, 48;

- V. Wiskamp, A. Sunur, *Chem. Lab. Biotech.* (Beilage Memory) **1993**, 44, 41.
[3] V. Wiskamp, D. Rohrer, P. Kunz, A. Sunur, *Chem. Lab. Biotech.* (Beilage Memory) **1993**, 44, 18.
[4] V. Wiskamp, R. Bauer, P. Kunz, J. Nink, A. Nintschew, D. Rohrer, A. Sunur, *Chimia* **1993**, 47, 424.
[5] V. Wiskamp, R. Greguletz, A. Henkes, M. Kroneisen, K. Lenhardt, A. Lukas, A. Nintschew, V. Wenzel, *Chem. unserer Zeit*, eingereicht.
[6] V. Wiskamp, *Die Farbe*, im Druck.
[7] G. Wittke, 'Farbstoffchemie', Studienbücher Chemie, Diesterweg Salle Sauerländer, Frankfurt, 1984.
[8] F.P. Dwyer, E.C. Gyrfas, D.P. Mellor, *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 296.
[9] T. Konno, K. Okamoto, V. Wiskamp, *Chem. Lab. Biotech.*, im Druck.
[10] V. Wiskamp, *J. Prakt. Chem.* **1993**, 335, 217; V. Wiskamp, J. S. Schneider, *J. Chem. Educ.* **1994**, im Druck.
[11] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreier, D. Walther, 'Anorganische Synthesechemie', Springer, Berlin, 1986.
[12] H.-D. Barke, *Praxis der Naturwissenschaften Chemie* **1991**, 40, 29.
[13] J.G. Ibanez, O. Solorza, E. Gomez-del-Campo, *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 872.
[14] V. Wiskamp, R. Bauer, A. Lukas, *Chem. Lab. Biotech.*, im Druck.
[15] Merckoquant Cyanid-Test 10044, Fa. Merck, Darmstadt.
[16] Degussa-Broschüre 'Entgiftung cyanidischer Abwässer mit Wasserstoffperoxid', Degussa AG, Frankfurt, 1992.
[17] W. Forth, D. Henschler, W. Rummel, 'Pharmakologie und Toxikologie', 2. Aufl., B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1977.
[18] G. Brauer, 'Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie', Bd. 2, 3. Aufl., Enke, Stuttgart, 1978.
[19] G.G. Marvin, 'Inorg. Syntheses', Bd. 2, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1946, S. 74.
[20] C. Mahr, E. Fluck, 'Anorganisches Grundpraktikum', 5. Aufl., VCH, Weinheim, 1976.
[21] K.J. Balkus, K.T. Ly, *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 875.
[22] V. Wiskamp, *Chem. Lab. Biotech.*, im Druck.
[23] D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, 'Praktikum der makromolekularen organischen Chemie', Hüthig, Stuttgart, 1979.
[24] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem. unserer Zeit* **1987**, 21, 121; J. Ackermann, V. Damrath, *Chem. unserer Zeit* **1989**, 23, 86.
[25] V. Wiskamp, M. Hörter, B. Nau, B. Köhler, *Chem. unserer Zeit* **1992**, 26, 232.
[26] L. Koditz, Ed., 'Anorganikum', VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1967.
[27] H.-J. Bader, R. Blume, 'Umweltchemie im Experiment', 2. Aufl., Cornelsen Scriptor, Frankfurt, 1990.
[28] E.M. Kampouris, C. D. Papaspyrides, C. N. Lekakou, *Polym. Eng. Sci.* **1988**, 28, 534.
[29] J. Feckl, K. Lottes, T. Welt, *Praxis der Naturwissenschaften Chemie* **1992**, 41, 22.
[30] K. Marin, G.-U. Flechsig, *Chem. Lab. Biotech.* (Beilage Memory) **1993**, 44, 1.