

UNIVERSITÄT BAYREUTH

FAKULTÄT FÜR ANGEWANDTE NATURWISSENSCHAFTEN

**PRAKTIKUM
CHEMIE FÜR PHYSIKER**

Sommersemester 2013



Name

Gruppe

INHALT

	Seite
Vorwort	4
Zeitplan	5
Assistenten	7
Sicherheitshinweise	8
Versuch 1: Allgemeine Arbeitstechniken: Adsorption, Chromatographie, Extraktion, Kristallisation	10
Versuch 2: Quantitative und qualitative Analyse anorganischer Verbindungen	18
Versuch 3: Herstellung eines cyclischen Siloxans, anionische Polymerisation und Vernetzung	29
Versuch 4: Darstellung des Azofarbstoffes β -Naphtholorange	39
Versuch 5: Polymerisation von Methylmethacrylat und anschliessende Depolymerisation	46
Periodensystem, Sicherheitskennzeichnung (R- und S-Sätze)	55

VORWORT


Die Entwicklung neuer Materialien setzt ebenso wie der Umgang mit ihnen die Kenntnis des chemischen Aufbaus voraus. Im Rahmen des Praktikums sollen den Studierenden die Grundlagen sowohl der anorganischen als auch der organischen Chemie näher gebracht werden.

Das Praktikum ist in 5 Versuche eingeteilt. Im ersten Versuch werden einige grundlegende Arbeitstechniken wie Kristallisation, Extraktion und Chromatographie eingeführt. Im zweiten Versuch werden grundlegende anorganische Aspekte behandelt. Es werden sowohl quantitative als auch qualitative Analysen durchgeführt. Im dritten Versuch wird ein organisches Präparat, ein Azofarbstoff, hergestellt.

Kunststoffe bilden heute eine wichtige Materialklasse, deren Eigenschaften sich in weitem Rahmen 'maßschneidern' lassen. Im vierten Versuch werden am Beispiel der Polysiloxane die Grundlagen der Polykondensation sowie der Unterschied zwischen linearen, thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoffen und vernetzten Elastomeren erklärt. Im fünften Versuch wird aus dem Monomer Methylmethacrylat der Kunststoff Poly(methylmethacrylat) (PMMA, Plexiglas[®]) nach zwei unterschiedlichen Verfahren hergestellt.

Da das chemische Vorwissen der Praktikums Teilnehmer nach unseren Erfahrungen aus den letzten Semestern sehr unterschiedlich ist, werde ich die einzelnen Versuche für alle Praktikums Teilnehmer gemeinsam an den jeweiligen Tagen um 12.30 Uhr vorstellen. Daneben sind die Versuche in diesem Skriptum so ausführlich beschrieben, dass sie ohne Zuhilfenahme von Sekundärliteratur vorbereitet werden können. Sie *müssen* die Versuche zur Vorbereitung *gründlich durcharbeiten*, da die praktische Durchführung eines Experiments ohne Kenntnis der theoretischen Grundlagen keinen Sinn macht.

WICHTIG:

Es sind vor jedem Versuch vorbereitende Fragen zu beantworten, die von den Assistenten abgezeichnet werden. Diese Fragen sind die Voraussetzung für eine Teilnahme am entsprechenden Versuch (werden sie nicht bearbeitet wird der jeweilige Student vom Versuch ausgeschlossen und muss diesen nachholen). Sie sollen zum besseren Verständnis dienen. Die Fragen befinden sich teilweise vor den Versuchsbeschreibungen hier im Skript oder sind in die Versuchsbeschreibung eingearbeitet und sind mit einer Hand gekennzeichnet ().

Deswegen ist es unabdingbar, das Skriptum vor jedem Versuch zu lesen. Die Auswertung der Versuche erfolgt direkt während des Versuchs (Näheres findet sich bei dem jeweiligen Versuch) und muss wieder von den Assistenten abgezeichnet werden.

Dieses Praktikum wurde 1999, 2005 und 2008 neu konzipiert. Wir haben dabei bewusst nicht auf Versuche aus anderen chemischen Praktika zurückgegriffen und uns bemüht, Experimente mit einem starken Bezug zur Materialwissenschaft auszuwählen. Wir hoffen, dass uns diese Auswahl gelungen ist, sind aber für Anregungen und Kritik von Ihrer Seite dankbar.

Peter Strohmriegl (Praktikumsleiter)
und Assistenten

**Zeitplan für das Praktikum
Chemie für Physiker
2013**

Datum	Zeit	Gruppe	Versuch
Mo., 30.09.	8.30 im Anschluss	I	Vorbesprechung Versuch 1 Platzübergabe Sicherheitsbelehrung Versuch 1 (Arbeitstechniken)
Di., 01.10.	8.30 9.30	I	Vorbesprechung Versuch 2 Versuch 2 (Anorganik)
Mi., 02.10.	8.30 9.30	I	Vorbesprechung Versuch 3 Versuch 3 (Siloxan)
Do., 03.10.	Tag der dt. Einheit		Versuch 4 wird am Do., 10.10 um 14.00 Uhr durchgeführt (Vorbesprechung um 8.30 Uhr)
Fr., 04.10.	8.30 9.30	I	Vorbesprechung Versuch 5 Versuch 5 (PMMA)

**Zeitplan für das Praktikum
Chemie für Physiker
2013**

Datum	Zeit	Gruppe	Versuch
Mo., 07.10.	8.30 Im Anschluss	II	Vorbesprechung Versuch 1 Platzübergabe Sicherheitsbelehrung Versuch 1 (Arbeitstechniken)
Di., 08.10.	8.30 9.30	II	Vorbesprechung Versuch 2 Versuch 2 (Anorganik)
Mi., 09.10			Vorbesprechung Versuch 3 Versuch 3 (Siloxan)
Do., 10.10.	8.30 9.30 14.00	I+II II I	Vorbesprechung Versuch 4 Versuch 4 (Azofarbstoff) Versuch 4 (Azofarbstoff)
Fr., 11.10.	8.30 9.30	II	Vorbesprechung Versuch 5 Versuch 5 (PMMA)

ASSISTENTEN SS 2013

	Lehrstuhl	Raumnummer	Telefon
<i>Peter Strohhriegl</i>	<i>MC I</i>	<i>572</i>	<i>3296</i>
Versuch 1 (Arbeitstechniken)			
Philipp Knauer (philipp.knauer@uni-bayreuth.de)	MC I	595	3207
Lu Chen	MC II	797	3307
Versuch 2 (Anorganik)			
Daniel Weiß (daniel.weiß@uni-bayreuth.de)	MC I	571	3294
Holger Pletsch	MC II	7968	3308
Versuch 3 (Siloxan)			
Daniel Wagner (daniel.wagner@uni-bayreuth.de)	MC I	595	3207
Ziyin Fan	MC II		4445
Versuch 4 (Azofarbstoff)			
Christina Saller (christina.saller@uni-bayreuth.de)	MC I	595	3207
Amanda Pineda	MC II	797	3307
Versuch 5 (PMMA)			
Christian Bartz (christian.bartz@uni-bayreuth.de)	MC I	571	3294
Hui Wang	MC II	769	3304
Platzübergabe: Philipp Knauer Lu Chen Steffen Dütz			

Laborsicherheit



1. Vor dem Betreten des Labors bzw. Beginnen des Versuches, muss **JEDER** mit den **Sicherheitsvorschriften** vertraut sein (Notausgänge, Notduschen) und die Giftigkeit bzw. Gefährlichkeit der Chemikalien kennen.



2. Immer geschlossene Schuhe tragen und lange Haare zusammenbinden. **ZU JEDER ZEIT Schutzbrille** und **Handschuhe** tragen!



3. **NIEMALS** im Labor **essen** oder **trinken!**



4. Alle Unfälle sind unverzüglich den Betreuern zu melden!

Tel: 19222
bei Verletzungen



Tel: 112
bei Feuer



Entsorgung von Chemikalienabfällen

1. **NIEMALS** Chemikalien in den Ausguss gießen oder Glasgeräte über dem Ausguss waschen!!

2. ALLE anfallenden Abfälle (flüssige oder feste) werden in besonderen Behältern (Kanister, blaue Tonne) entsorgt.

3. Organische Abfälle und wässrige Abfälle in getrennte Kanister (befinden sich unter den großen Abzügen) geben:

organische Abfälle (Aceton, THF, Ether) in die **KLEINEN** Kanister

wässrige Abfälle in die **GROßEN** Kanister

Fragen zu Versuch 1

(Ohne Beantwortung der Fragen 1-5 erfolgt keine Zulassung zum Versuch!)



1. Die Extraktion ist ein gängiges Verfahren, um unerwünschte Stoffe aus einem Produktgemisch zu entfernen. Wieso ist es effektiver mehrmals mit einer kleinen Flüssigkeitsmenge zu extrahieren als einmal mit einer großen Flüssigkeitsmenge:

- Gemäß dem Sprichwort: „Viel hilft viel“ ist eine große Flüssigkeitsmenge die bessere Wahl.
- Zwar bleibt das Verhältnis der Konzentrationen c_1/c_2 nach dem Verteilungskoeffizienten K konstant, aber die absolute Konzentration verringert sich deutlich mit wiederholter Extraktion. Die extrahierte Gesamtstoffmenge n wird somit größer.
- Der Zusammenhang zwischen der Konzentration c und der Stoffmenge n ist hier vollkommen irrelevant, da n nicht in der Gleichung auftaucht.

2. Nennen Sie 2 Faktoren, die bei der Trennung von Substanzen mittels Dünnschichtchromatographie eine Rolle spielen.

3. Was ist der R_f - Wert und wie wird er bestimmt?

4. Konzentrierte Salzsäure ist mit dem Gefahrensymbol (C), Gefahrenhinweisen (R-Sätze: 34-37) und Schutzhinweise (S-Sätze: 1/2-26-45) kennzeichnungspflichtig. Diese bedeuten:

- Verursacht Verätzungen und reizt die Atmungsorgane
- Für Kinder unzugänglich aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort mit viel Wasser spülen. Bei Unfall und bei Unwohlsein Arzt konsultieren.
- Kann bedenkenlos geschluckt werden, da sich im Magen auch Salzsäure befindet.
- Kontakt mit der Haut ist problemlos, da HCl ein flüchtiges Gas ist.

5. Beschreiben Sie die Wirkungsweise eines Indikators am Beispiel Methylrot (Strukturformeln!)

Versuch 1

Allgemeine Arbeitstechniken: Adsorption, Chromatographie, Extraktion, Kristallisation

Zielsetzung

In diesen Versuch sollen grundlegende Arbeitstechniken des chemischen Laboratoriums vorgestellt und erarbeitet werden. Dabei werden problemspezifisch Trenntechniken zur Auftrennung von Substanzgemischen angewendet, die alltäglich für den Organiker sind. Dies beinhaltet wie folgt:

1. Die Verteilung von extrahierten Blattfarbstoffen in einem Lösungsmittelgemisch
2. Die dünnschichtchromatographische Separation von Blattfarbstoffen
3. Die Reinigung einer organischen Säure durch Umkristallisation
4. Die säulenchromatographische Auftrennung eines Indikatorgemisches

1. Extraktion von Blattfarbstoffen und Verteilung in zwei Lösungsmitteln

1.1 Grundlagen

Bei der Extraktion wird ein Stoff (bzw. mehrere) aus einer festen oder flüssigen Phase in eine andere flüssige Phase überführt. Gemäß dem Verteilungsgesetz von NERNST kommt es dabei zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes, der durch den sog. Verteilungskoeffizienten K charakterisiert wird. So wird beispielsweise beim Ausschütteln der wässrigen Lösung einer organischen Säure mit Ether die Säure zwischen Wasser und Ether entsprechend ihrem Verteilungskoeffizienten verteilt. Will man die Säure quantitativ aus der wässrigen Lösung entfernen, so muss das Ausschütteln genügend oft wiederholt werden. Der NERNST'sche Verteilungskoeffizient K der Substanz i ist definiert zu:

$$K = c(\text{Substanz } i \text{ in Phase 1}) / c(\text{Substanz } i \text{ in Phase 2})$$

1.2 Chemikalien und Geräte

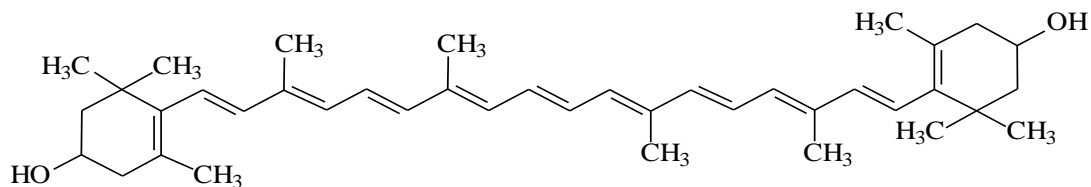
Chemikalien:	Ethanol, Leichtbenzin ("Petrolether")
Verbrauchsmaterial:	Seesand, Filterpapier
Geräte:	Mörser mit Pistill, Glasrichter, Reagenzglas mit Stopfen

1.3 Durchführung

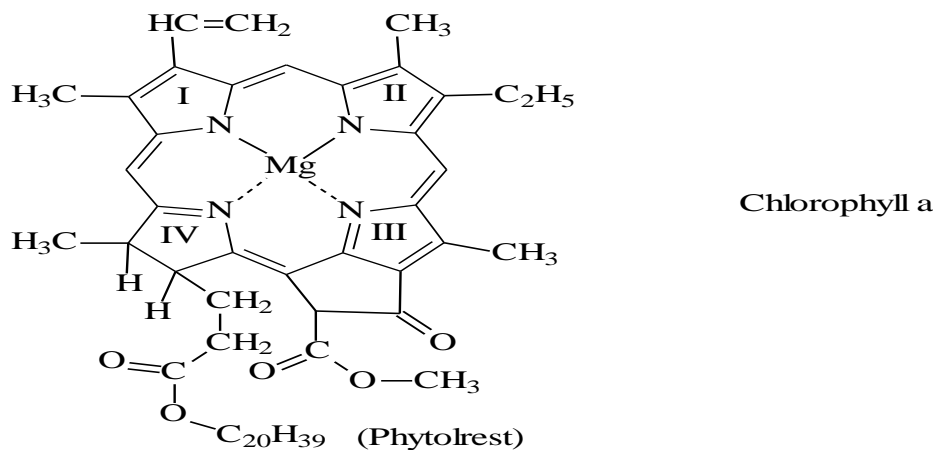
Man stellt einen alkoholischen Chlorophyllauszug her, indem man klein geschnittene Blätter in einem Mörser mit etwas Seesand (1 Löffelspatel) und Ethanol (10-20 ml) kräftig zerreibt. Von dem Brei filtriert man ca. 5-10 ml in ein Reagenzglas und gibt dazu etwa die gleiche Menge Petrolether. Dann verschließt man das Reagenzglas und schüttelt kräftig durch. Beim Stehenlassen trennt sich das Gemisch in zwei Phasen. Gegebenenfalls wird durch Zugabe weniger Tropfen Wasser die Trennung der Phasen begünstigt, indem die Polarität und die Dichte der Ethanolphase erhöht werden.

1.4 Beobachtung/Auswertung

Der Petrolether (Dichte: 0,64 g/ml) und das Ethanol (Dichte: 0,79 g/ml) werden sich aufgrund ihres deutlichen Polaritätsunterschiedes entmischen. Analog dazu werden sich die Blattfarbstoffe aufgrund ihrer Polarität bevorzugt in einem Lösungsmittel aufhalten. Im Wesentlichen handelt es sich hier um die Klasse der Xanthophylle und die Klasse der Chlorophylle (s. Abb. 1.).



Zeaxanthin (ein Xanthophyll)



Chlorophyll a

Abb. 1: Strukturformeln je eines exemplarischen Vertreters der Xanthophylle und der Chlorophylle

<u>Auswertung</u>			
	Lösungsmittel	Farbe	Farbstoffklasse
Obere Phase			
Untere Phase			

2. Dünnschichtchromatographische Auftrennung von Blattfarbstoffen

2.1 Grundlagen

Eine genauere Auftrennung der einzelnen Blattfarbstoffe, ergo die einzelnen Xanthophylle und Chlorophylle, im Vergleich zum vorherigen Versuch kann auf chromatographischem Wege erfolgen.

Allgemein beruhen chromatographische Verfahren auf der Konkurrenz bzw. Wechselwirkung der zu trennenden Stoffe zwischen einer stationären (zumeist festen) Phase und einer mobilen (zumeist flüssigen oder gasförmigen) Phase. Vor allem infolge der unterschiedlichen Adsorption der zu trennenden Stoffe auf der stationären Phase (Oberfläche des festen Adsorbens oder Lösungsmittelschicht auf Träger adsorbiert) und der Wanderungstendenz mit der mobilen Phase (Lösungsmittel, Elutionsmittel oder Transportgas) werden diese Stoffe entsprechend weit mitgetragen. Diese charakteristische Verweilzeit bzw. Haltezeit wird entweder durch das sog. Elutionsvolumen oder durch den sog. Retentionsfaktor (R_f , s.u.) ausgedrückt und erlaubt eine eindeutige Identifizierung oder Bestimmung von Substanzen. Neben der Adsorption der Moleküle spielt auch die Polarität (sowohl der zu trennenden Moleküle als auch des Lösungsmittels), die Löslichkeit und die Molekülgröße eine Rolle. Der Austausch einer Molekülsorte zwischen den beiden Phasen erfolgt sehr rasch. Im Mittel stellt sich so ein dynamisches Gleichgewicht ein.

Man kann die verschiedenen bekannten chromatographischen Verfahren je nach dem angewendeten Trennprinzip in drei Gruppen unterteilen:

1. Adsorptionschromatographie (Konkurrenz eines Lösungsmittels und eines Adsorbens um die gelösten, zu trennenden Stoffe), und
2. Verteilungschromatographie (Konkurrenz zweier Lösungsmittel - eines bildet die adsorbierte Lösungsmittelschicht - um die gelösten Stoffe),
3. Verdrängungschromatographie (Konkurrenz der gelösten Stoffe um ein Adsorbens).

Nach der angewendeten Methode unterscheidet man zwischen Säulenchromatographie, Papierchromatographie, Dünnschichtchromatographie, Gaschromatographie u.a.

Speziell bei der im Versuch angewendeten Dünnschichtchromatographie arbeitet man ähnlich wie bei der Papierchromatographie. Jedoch verwendet man anstelle von Papier als Trägermaterial für die stationäre Phase Silicagel oder Aluminiumoxid, das mit Gips auf eine Platte aufgetragen worden ist. Eine solche Arbeitsweise gestattet die Trennung von Substanzen, die Papier angreifen, sowie die Anwendung von aggressiven Reagenzien zur Visualisierung der Substanzflecken (bei farblosen Substanzen).

2.2 Chemikalien und Geräte

Chemikalien:	CaCO ₃ , Aceton, Petrolether, Isopropanol, Wasser
Verbrauchsmaterial:	Seesand, DC-Karte, Filter, Kapillare
Geräte:	Schere, Mörser, Pistill, Erlenmeyer-Kolben, Petrischale, Dünnschichtkammer

2.3 Durchführung

Wenig Blattmaterial (z.B. Brennnesselblätter) wird mit der Schere zerkleinert und in einen Mörser gegeben. Nun wird ein Spatel CaCO₃, 5 Spatelspitzen Seesand und etwas Aceton zugegeben und fein zerrieben; schließlich wird die Suspension in einen Erlenmeyer-Kolben filtriert.

Bei längerem Stehen soll der Kolben mit Alufolie eingewickelt und kühl aufbewahrt werden. Nun wird etwas von der kräftig grünen Farbstofflösung in eine Petrischale gegeben. Gegebenenfalls kann der Extrakt durch einige Minuten offen stehen lassen aufkonzentriert werden.

Die Startlinie sollte etwa 1 cm von der Unterkante des Kärtchens entfernt sein und ist vorsichtig mit einem weichen Bleistift zu markieren ohne die Kieselgelschicht des Kärtchens zu beschädigen (s. Abb. 2). Die Farbstofflösung wird nun vorsichtig in kleinsten Mengen mit einer Kapillare punktförmig auf die Startlinie auftragen, so dass sich eine feine Substanzlinie ergibt. Nach dem Trocknen der Auftragungspunkte (durch Wedeln) wird der Arbeitsgang so lange wiederholt bis eine intensiv grüne, dünne Bande entstanden ist. Das Laufmittel ist eine Mischung aus Petrolether : Isopropanol : Wasser = 400 : 48 : 1 (Die Mischung ist bereits vorbereitet). Es sollte so viel in die Kammer eingefüllt werden, bis der Boden ca. 5 mm hoch bedeckt ist. Jetzt wird die DC-Karte hineingestellt und die Kammer zugedeckt. Die Laufzeit beträgt etwa 10 min. Das DC-Kärtchen ist aus der Kammer zu entnehmen bevor (!) die Lösungsmittelfront das obere Ende (ca. 0,5 – 1 cm) erreicht hat. Die Lösungsmittelfront wird mit einem Bleistift markiert und ca. 3 min. an der Luft getrocknet.

2.4 Beobachtung/Auswertung

Die einzelnen Blattfarbstoffe haben sich charakteristisch weit in dünnen Linien auf dem DC-Kärtchen aufgetrennt. Die Farben geben einen Hinweis auf die Substanzklasse. Nun können die R_f -Werte bestimmt werden. Der R_f -Wert ist das Verhältnis der Entfernung der Mitte des Substanzflecks von der Startlinie zur Entfernung der Lösungsmittelfront von der Startlinie und kann demnach einen Wert zwischen 0 und 1 annehmen.

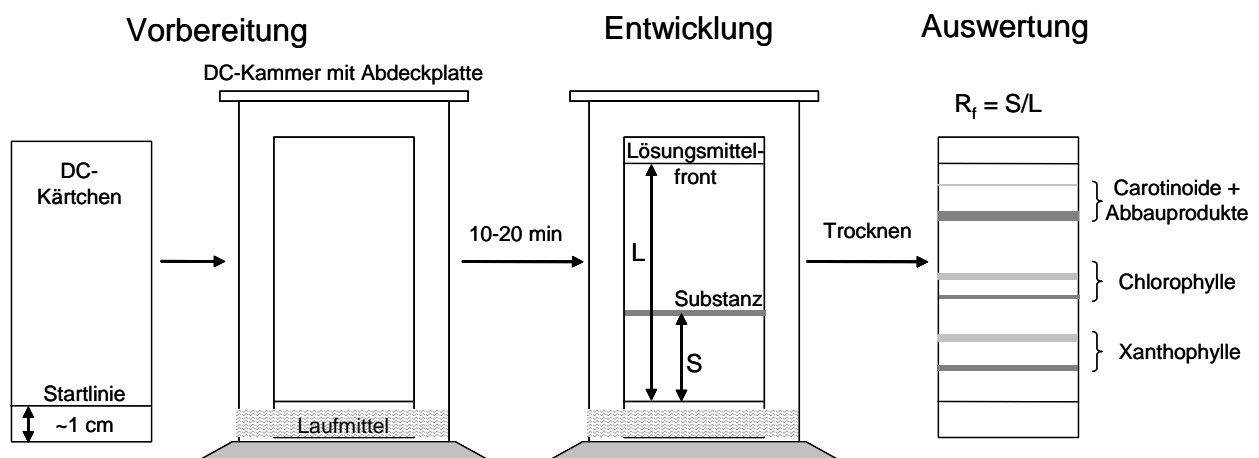


Abb. 2: Trennung der Blattfarbstoffe durch (Dünnschicht-)Chromatographie

<u>Auswertung</u>	Xanthophylle	Chlorophylle	Carotinoide/Abbaupr.
R_f-Wert (+ in Klammern die beobachtete Farbe)			

3. Umkristallisation von Benzoesäure und anschließende Adsorption von Methylenblau

3.1 Grundlagen

Die Kristallisation bzw. die Umkristallisation ist ein wichtiges Verfahren zur Reinigung fester Stoffe. Neben Zonenschmelzen (Kristallisation aus der Schmelze) ist die Umkristallisation aus Lösung die gebräuchlichste Methode. Dieses Verfahren setzt voraus, dass der betreffende Stoff in dem gewählten Lösungsmittel in der Kälte deutlich schwerer löslich ist als in der Wärme. Die Verunreinigungen sollten im Lösungsmittel entweder in der Wärme möglichst wenig löslich (Abtrennung der Verunreinigung durch Heißfiltration) oder wesentlich leichter löslich sind als die zu reinigende Verbindung. Bei der Wahl des Lösungsmittels für die Umkristallisation gilt im Allgemeinen die klassische Regel, dass Gleiches von Gleichem gelöst wird ("similia similibus solvuntur"). Auch Lösungsmittelgemische können zum Trennziel führen, dennoch ist das richtige Lösungsmittel zumeist nur empirisch zu bestimmen. Die zu reinigende Verbindung fällt beim Abkühlen als kristalliner Feststoff an, der nach Filtration meist reiner erhalten wird. In der zurückbleibenden Lösung, der sog. Mutterlauge bleiben hauptsächlich die Verunreinigungen, in unserem Fall der Farbstoff Methylenblau gelöst zurück.

Aktivkohle dient in der Technik zum Entfernen von zumeist unerwünschten apolaren Verbindungen (z.B. Geruchsstoffe, Farbstoffe). Gerade farbige Verunreinigungen bleiben an der enormen Oberfläche des Adsorptionsmaterials hängen. Man schätzt die spezifische Oberfläche von Aktivkohle auf 100 bis 1000 m²/g. Beim Entfärben der Mutterlauge lagert Aktivkohle in diesem Fall den Farbstoff Methylenblau an ihrer Oberfläche an und hält ihn fest. Zurück bleibt eine farblose Lösung (= Filtrat).

3.2 Chemikalien und Geräte

Chemikalien:	Methylenblau/Benzoesäure-Mischung (1:70)
Verbrauchsmaterial:	Kältebad (Eiswasser), Filterpapier, gekörnte Aktivkohle
Geräte:	Mörser mit Pistill, Einhalsrundkolben, Heizpilz, Magnetrührer, Erlenmeyerkolben, Glasstrichter

3.3 Durchführung

1 g des fein gemörserten Methylenblau/Benzoesäure-Gemisch wird in einem 250 ml Rundhalskolben mit 70 ml Wasser suspendiert. Diese Suspension wird unter kräftigem Rühren solange erhitzt, bis eine klare blaue Lösung entstanden ist. Dann wird die Heiz- und Rührfunktion abgestellt, der Heizpilz entfernt und der Kolben an der Luft abgekühlt. Ist die Lösung nur noch mäßig warm, kann der Kolben in ein Kältebad gestellt werden. Nachdem keine Substanz mehr ausfällt, wird der Niederschlag abfiltriert. Es wird zweimal mit viel Wasser "nachgewaschen".

Beobachtung:

Im Filter bleiben nahezu farblos schimmernde Plättchen der Benzoesäure zurück. Das blaue Filtrat enthält das Methylenblau.

Die Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt bis eine hellblaue Lösung entstanden ist. Diese gießt man langsam in einen Filter, der mit gekörnter Aktivkohle gefüllt ist und fängt die Lösung in einem Erlenmeyerkolben auf.

Beobachtung:

Das Filtrat ist klar und farblos. Das Methylenblau wurde auf der Aktivkohleoberfläche adsorbiert.

4. Trennung eines Indikatorgemisches mittels Säulenchromatographie

4.1 Grundlagen

Die Säulenchromatographie beruht auf den gleichen Prinzipien wie dies für die Dünnschichtchromatographie in Kap. 2.1 beschrieben wurde. Während die Dünnschichtchromatographie zumeist für analytische Zwecke (zur Identifizierung von Substanzen) verwendet wird, ist die Säulenchromatographie eine effiziente Methode zur präparativen Trennung von Stoffgemischen. Im Vergleich zu anderen präparativen oder halbpräparativen Methoden ist zudem der apparative Aufwand vergleichsweise gering. Wie bei der Dünnschichtchromatographie wird auch hier als stationäre Phase Silicagel oder Aluminiumoxid eingesetzt.

4.2 Chemikalien und Geräte

Chemikalien:	Indikatorgemisch aus 0,3% Bromthymolblau und 0,2% Methylrot in Ethanol, 85%iges Ethanol, konz. Salzsäure, konz. Ammoniaklösung
Verbrauchsmaterial:	Kieselgel, Seesand,
Geräte:	Chromatographiesäule, Blasebalg mit Dreiwegehahn und Kern NS 14,5 mit Olive, Schliffklammer für NS 14,5, Glasrichter, Becherglas, Spatel, Korkring, Reagenzgläser, 2 Pipetten, Pipettenhütchen

4.3 Durchführung

Im folgenden Versuch soll die säulenchromatographische Trennung eines Indikatorgemisches, bestehend aus 0,3% Bromthymolblau und 0,2% Methylrot in Ethanol, durchgeführt und anschließend die Trennung mit Hilfe von pH-Wert abhängigen Farbumschlägen überprüft werden.

Befüllen der Säule mit Kieselgelsuspension:

Dazu werden 30 g Kieselgel und 100 ml 85%iges Ethanol (85 ml Ethanol + 15 ml Wasser) in ein Becherglas gegeben und mit einem Spatel unter Rühren aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmung wird anschließend in mehreren, kleinen Portionen mit Hilfe eines Glasrichters in die Säule gefüllt. Der Ausflusshahn der Säule ist dabei zu öffnen und das abfließende Lösungsmittel wird in einem Becherglas wieder aufgefangen. Dabei wird mit einem Korkring leicht an die Seite der Säule geklopft, damit in der Kieselgelsuspension eventuell vorhandene Luftblasen entweichen. Anschließend wird jede Kieselgelportion komprimiert. Hierzu wird mit Hilfe des Blasebalgs ein Überdruck auf die Säule gegeben. Der Blasebalg ist dabei mit einer Klemme zu sichern! Bevor (!) das überstehende Lösungsmittel die Kieselgeloberfläche erreicht schließt man den Hahn der Säule und verringert den Druck (durch vorsichtiges Entfernen des Blasebalgs). Die Säule darf nie trocken laufen! Anschließend füllt man vorsichtig Lösungsmittel in die Säule (ohne die Kieselgelschicht aufzuwirbeln) und wiederholt den Kompressionsvorgang erneut. Vor jedem weiteren Einfüllvorgang der Kieselgelsuspension ist diese erneut umzurühren. Nachdem alles Gel eingefüllt ist und die Säule vollständig komprimiert wurde, wird das Laufmittel exakt bis zur Oberfläche des Gels abgelassen und der Abflusshahn der Säule geschlossen.

Chromatographische Trennung des Indikatorgemisches:

Anschließend werden mit einer Pipette 10 Tropfen des Farbstoffgemisches direkt auf die Kieselgeloberfläche der Säule gegeben und der Hahn kurz geöffnet, bis die Flüssigkeitsfront die Oberfläche wieder erreicht hat. Nun wird der Säuleninhalt vorsichtig mit einer 2-3 mm dicken Schicht aus Seesand bedeckt und die Säule langsam, ohne Seesand und Kieselgel aufzuwirbeln, mit Laufmittel gefüllt. Der Hahn der Säule wird geöffnet und das Laufmittel bei

Bedarf nachgefüllt. Wie bei der Dünnschichtchromatographie beginnen die sich zu trennenden Substanzen mit der mobilen Phase mitzuwandern. Bei hinreichender guter Verdichtung des Säulenmaterials wird sich das Farbstoffgemisch sichtbar in zwei Phasen trennen. Wenn die erste gelbe Phase das Ende der Säule erreicht hat, wird diese Fraktion in einem Reagenzglas aufgefangen. Ein zweites Reagenzglas dient zum Auffangen der Zwischenfraktion. Die zweite Phase wird in einem dritten Glas gesammelt.

pH-abhängige Identifizierung der Indikatoren:

Zur Überprüfung der Trennung verwendet man die Farbstofflösungen der ersten und zweiten Fraktion. Außerdem gibt man vom ursprünglichen Farbstoffgemisch 3 Tropfen in ein weiteres Reagenzglas und verdünnt es mit je 5 ml Wasser. Anschließend wird in jedes Reagenzglas 2 Tropfen konz. Salzsäure gegeben, mit einem Stopfen verschlossen und geschüttelt. Danach werden zu jedem Reagenzglas 5 Tropfen konz. Ammoniaklösung zugegeben und erneut geschüttelt.

4.4 Beobachtung/Auswertung

Die säulenchromatographisch getrennten Phasen werden jeweils einen Indikator beinhalten, die je nach Milieu unterschiedlich Farbumschläge aufweisen. Dies erlaubt eine Zuordnung des jeweiligen Indikators zu einer Phase. Die Ausgangsmischung hingegen wird eher wenig spezifisch reagieren.

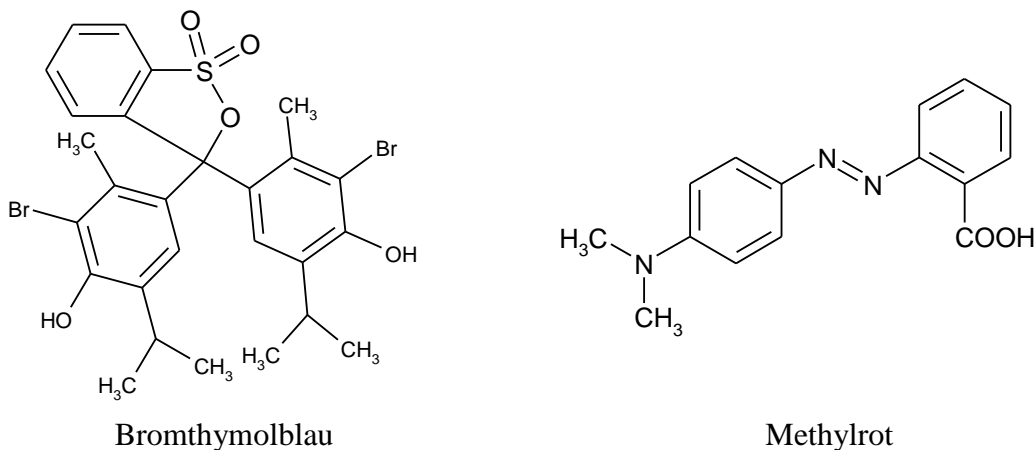


Abb. 3: Strukturformeln von Bromthymolblau und Methylrot

<u>Auswertung</u>			
	Farbe im Sauren	Farbe im Basischen	Indikator
Ausgangssubstanz			
Phase 1			
Phase 2			

Versuch 2

Qualitative und Quantitative Analyse anorganischer Verbindungen

1. Tag:

Allgemeines zur Quantitativen Analyse

Die Stöchiometrie befasst sich mit der Berechnung von Massen und Volumina der Substanzen, die an chemischen Reaktionen beteiligt sind. In der **quantitativen Analyse** wird die Menge eines bestimmten Stoffes in einem definierten Lösungsvolumen durch spezifische und quantitative Reaktionen ermittelt. Man unterscheidet im Wesentlichen:

- a) Gravimetrie: Gewichtsanalytische Verfahren, bei denen der zu bestimmende Stoff durch ein geeignetes Reagenz ausgefällt und in einer geeigneten Form (Muss nicht mit der Fällungsform identisch sein!) zur Wägung gebracht wird.
- b) Volumetrie: Maßanalytische Verfahren, bei denen der Lösung eines zu bestimmenden Stoffes solange eine Reagenzlösung von genau bekanntem Gehalt zugesetzt wird (Titration), bis die Umsetzung gerade beendet ist. Aus dem Verbrauch der zugesetzten Reagenzlösung wird der vorliegende Menge des zu bestimmenden Stoffes errechnet. Allen analytischen Berechnungen liegen die stöchiometrischen Gesetze und Beziehungen zugrunde.

Praktische Hinweise

Grundsätzlich ist die Menge des in Frage stehenden Stoffes in 100 ml Lösung zu bestimmen. Die gelöste Analysesubstanz wird in einem 100 ml Messkolben ausgegeben. Der Messkolben ist dann genau bis zur 100 ml - Eichmarke mit destilliertem Wasser aufzufüllen. (Der Meniskus muss mit der Marke abschließen.). Das Auffüllen kann zunächst mit der PE-Spritzflasche geschehen, danach wird tropfenweise mittels einer Pasteurpipette aufgefüllt.

Nach dem Auffüllen wird der Messkolben mit dem Stopfen verschlossen und zur Homogenisierung der Lösung kräftig und anhaltend geschüttelt. Danach werden mittels einer 25 ml Vollpipette dreimal 25 ml entnommen und in je einen Weithals-Erlenmeyerkolben übergeführt. Mit diesen Proben ist die volumetrische Analyse durchzuführen. Die Bestimmungen sollten nicht mehr als 1% voneinander abweichen.

Die maßanalytische Titration (langsames Zutropfen der Maßlösung) erfolgt durch Titration mit Hilfe einer Bürette. Die Bürette wird mit 0,1 N Reagenzlösung gefüllt und auf einen Startpunkt eingestellt. Die Ablesung des Meniskus wird durch die optische Verengung des

blauen Fadens („Schellbach-Streifen“) durch den Flüssigkeitsspiegel vereinfacht. Am Auslauf hängende Tropfen werden vor Beginn der Titration durch Abstreifen entfernt.

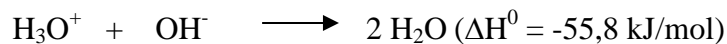
Bei der Titration (langsameres Zutropfen der Maßlösung) wird der Kolben mit der Analysenlösung beständig und gleichmäßig geschwenkt (gerührt), damit eine schnelle und vollständige Vermischung gewährleistet wird.

An der Innenwand des Kolbens hängen bleibende Tropfen der Maßlösung sind sofort mit destilliertem Wasser (Spritzflasche) in die Analysenlösung zu spülen. Am Äquivalenzpunkt (erkennbar durch Farbumschlag eines Indikators; siehe einzelne Verfahren) wird das Zutropfen sofort eingestellt und der Verbrauch der Maßlösung (in ml) abgelesen. Ein etwa am Auslauf hängender und nicht mehr benötigter Tropfen muss vom Verbrauch abgezogen werden (1 Tropfen \approx 0,05 ml, entspricht $\frac{1}{2}$ Teilstrich). Die Berechnung der Menge des titrierten Stoffes erfolgt dann mit Hilfe der aufzustellenden stöchiometrischen Beziehungen (siehe Beispiele).

1. Neutralisationstitation

Starke, d.h. in wässriger Lösung nahezu vollständig in Ionen dissoziierte Säuren werden mit einer starken Base, in der Regel 0,1 N NaOH, titriert; starke Basen entsprechend mit einer starken Säure, in der Regel 0,1 N HCl. Aus den H_3O^+ - und OH^- -Ionen bildet sich Wasser, das nur minimal dissoziiert ist. Die Ionen Na^+ und Cl^- nehmen an der Neutralisationsreaktion nicht teil.

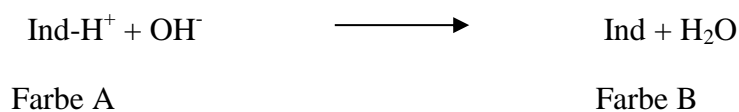
Reaktionsgleichung der Neutralisation:



In diesem Fall gilt am Äquivalenzpunkt, wenn alle H_3O^+ -Ionen der Säure durch die OH^- -Ionen der zugesetzten Base neutralisiert sind,

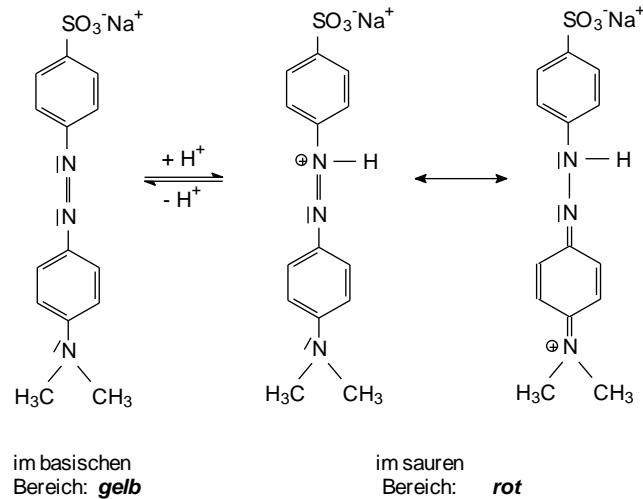
$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Der Äquivalenzpunkt ist nicht ohne weiteres sichtbar, jedoch kann das Fortschreiten der Reaktion anhand der Änderung des pH-Wertes verfolgt werden. Das Erreichen des Äquivalenzpunktes kann am einfachsten durch Zusatz von Neutralisationsindikatoren (indicare: lat. = anzeigen) sichtbar gemacht werden. Neutralisationsindikatoren sind Substanzen mit Lichtabsorption im sichtbaren Bereich, die reversibel Protonen aufnehmen (im sauren) oder abgeben können (im basischen) und dabei ihre Farbe ändern.



Beispiel:

Methylorange (Die Lichtabsorption der Azo-Gruppierung ändert sich mit der Protonierung, da die π -Elektronen der Azo-Gruppe in der sauren Form stärker delokalisiert sind.)



Durchführung:

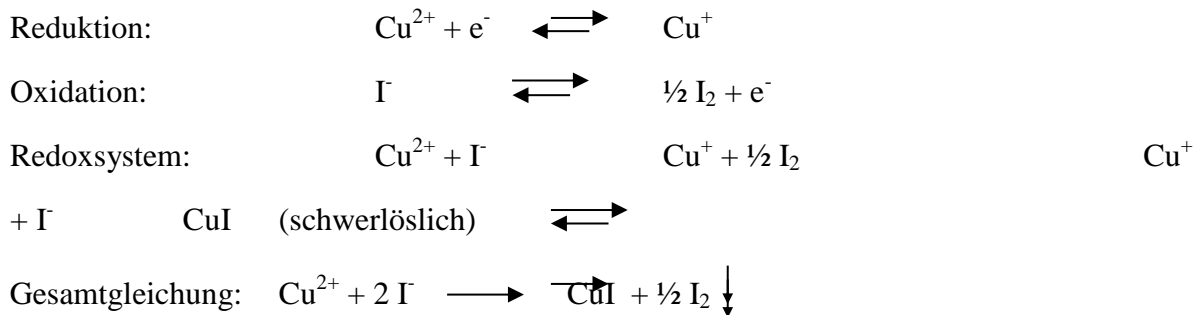
Bestimmung des Gehaltes an H_2SO_4 in 100 ml Lösung durch Titration mit 0,1 N NaOH in Gegenwart von Mischindikator.

Der 100 ml Messkolben mit der H_2SO_4 -Lösung wird bis zur Marke mit destilliertem H_2O aufgefüllt und zur Durchmischung kräftig geschüttelt. Für die drei Bestimmungen werden mit einer 25 ml Vollpipette jeweils 25 ml entnommen und in drei Weithals-Erlenmeyerkolben auf ca. 100 ml verdünnt. Nach Zusatz von ca. 5 Tropfen Mischindikator-Lösung werden die Proben hintereinander mit 0,1 N NaOH bis zum Farbumschlag titriert.

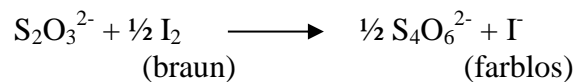
2. Redoxtitration

Bei Redoxreaktionen werden Elektronen vom Reduktionsmittel auf das Oxidationsmittel übertragen. Das Reduktionsmittel geht dabei in seine oxidierte Form, das Oxidationsmittel in seine reduzierte Form über (siehe elektrochemische Spannungsreihe).

Beispiel:



Diese quantitative Redoxreaktion wird zur iodometrischen Bestimmung von Cu^{2+} ausgenutzt. Dabei handelt es sich um eine "indirekte" Titration: Der zu bestimmenden Kupfer(II)salzlösung wird festes Kaliumiodid im Überschuss zugesetzt, und das gebildete I_2 wird mit einer Natriumthiosulfat-Maßlösung bestimmt. Dabei läuft eine weitere Redoxreaktion ab, die mit einer Farbänderung verbunden ist.



Durchführung:

Bestimmung des Gehaltes an Cu^{2+} in 100 ml Lösung durch Reaktion mit Iodid und Titration des gebildeten I_2 mit 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Der 100 ml Messkolben mit der CuSO_4 -Lösung wird bis zur Marke mit destilliertem H_2O aufgefüllt und kräftig durchgeschüttelt. Für die drei Bestimmungen werden mit einer 25 ml Vollpipette jeweils 25 ml entnommen und in drei Weithals-Erlenmeyerkolben auf ca. 100 ml verdünnt. Die Proben werden (die zweite Probe erst nach der vollständigen Titration der ersten und die dritte erst nach der vollständigen Titration der zweiten!) mit 5 ml konzentrierter CH_3COOH und 1,5 g festem KI versetzt und gründlich vermischt. Durch das gebildete I_2 tritt eine intensive Braunfärbung auf. Es wird mit 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bis zum beginnenden Verblässen der Braunfärbung titriert, dann ca. 3 ml aufgekochte Stärkelösung und ca. 1 g festes NH_4SCN zugesetzt (Farbvertiefung nach dunkelblau; I_2 -Moleküle bilden in den Hohlräumen der spiralförmig gewundenen Stärke einen tiefblauen Einlagerungskomplex) und bis zum Umschlag nach elfenbeinfarben zu Ende titriert.

Die elektrochemische Spannungsreihe

Reduzierte Form	\rightleftharpoons	Oxidierter Form	$+ ne^-$	Normalpotential E° (V)
Li	\rightleftharpoons	Li ⁺	$+ e^-$	-3,04
K	\rightleftharpoons	K ⁺	$+ e^-$	-2,92
Ca	\rightleftharpoons	Ca ²⁺	$+ 2e^-$	-2,87
Na	\rightleftharpoons	Na ⁺	$+ e^-$	-2,71
Al	\rightleftharpoons	Al ³⁺	$+ 3e^-$	-1,68
Mn	\rightleftharpoons	Mn ²⁺	$+ 2e^-$	-1,19
Zn	\rightleftharpoons	Zn ²⁺	$+ 2e^-$	-0,76
S ²⁻	\rightleftharpoons	S	$+ 2e^-$	-0,48
Fe	\rightleftharpoons	Fe ²⁺	$+ 2e^-$	-0,41
Cd	\rightleftharpoons	Cd ²⁺	$+ 2e^-$	-0,40
Sn	\rightleftharpoons	Sn ²⁺	$+ 2e^-$	-0,14
Pb	\rightleftharpoons	Pb ²⁺	$+ 2e^-$	-0,13
H ₂ + 2H ₂ O	\rightleftharpoons	2H ₃ O ⁺	$+ 2e^-$	0
Sn ²⁺	\rightleftharpoons	Sn ⁴⁺	$+ 2e^-$	+0,15
Cu	\rightleftharpoons	Cu ²⁺	$+ 2e^-$	+0,34
2J ⁻	\rightleftharpoons	J ₂	$+ 2e^-$	+0,54
Fe ²⁺	\rightleftharpoons	Fe ³⁺	$+ e^-$	+0,77
Ag	\rightleftharpoons	Ag ⁺	$+ e^-$	+0,80
NO + 6H ₂ O	\rightleftharpoons	NO ₃ ⁻ + 4H ₃ O ⁺	$+ 3e^-$	+0,96
2Br ⁻	\rightleftharpoons	Br ₂	$+ 2e^-$	+1,07
6H ₂ O	\rightleftharpoons	O ₂ + 4H ₃ O ⁺	$+ 4e^-$	+1,23
2Cr ³⁺ + 21H ₂ O	\rightleftharpoons	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ₃ O ⁺	$+ 6e^-$	+1,33
2Cl ⁻	\rightleftharpoons	Cl ₂	$+ 2e^-$	+1,36
Pb ²⁺ + 6H ₂ O	\rightleftharpoons	PbO ₂ + 4H ₃ O ⁺	$+ 2e^-$	+1,46
Au	\rightleftharpoons	Au ³⁺	$+ 3e^-$	+1,5
Mn ²⁺ + 12H ₂ O	\rightleftharpoons	MnO ₄ ⁻ + 8H ₃ O ⁺	$+ 5e^-$	+1,51
2F ⁻	\rightleftharpoons	F ₂	$+ 2e^-$	+2,87

Fragen zur Bearbeitung vor der Versuchsdurchführung von Teil 1 (Titrationen):

Ohne Beantwortung der Fragen 1 und 2 erfolgt keine Zulassung zum Versuch!



1. Übung zur Redoxtitration: Stellen Sie die Redoxgleichung von Cr^{3+} - Ionen zu Dichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) mittels Peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) im Sauren auf (Tipp: aus Peroxodisulfat wird dabei Sulfat)!

Oxidation:

Reduktion:

Redox:



2. Zeichnen Sie die Reaktionsgleichungen und legen Sie den Rechenweg für die zwei Titrationen (Titration von H_2SO_4 mit NaOH und Bestimmung von Kupfer mittels Iod) dar! Nehmen Sie einen Verbrauch von 7 mL NaOH (0,1 N) und 14 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (0,1 N) an! Beachten Sie, dass nur ein Viertel der Gesamtlösung in einer Titration titriert wird! Die Mengenangabe des gesuchten Stoffes soll in Gramm und Mol erfolgen!

Auswertung der Versuche:

Berechnen sie hier (nach der tatsächlich durchgeführten Titration, direkt nach dem Versuch) die Mengen an H_2SO_4 und CuSO_4 , ebenfalls in Mol und Gramm!

2. Tag:

Allgemeines zur Qualitativen Analyse

Chemische Elemente lassen sich in Form ihrer Ionen durch charakteristische Reaktionen nachweisen. Die Verlässlichkeit von Nachweisreaktionen ist durch Spezifität und Empfindlichkeit bestimmt. Viele Nachweisreaktionen sind nicht so spezifisch, dass sie nur auf ein bestimmtes Ion ansprechen, außerdem können sie durch die Anwesenheit gewisser anderer Ionen gestört, d.h., verhindert oder überdeckt werden. Beim Vorliegen von Substanzgemischen ist daher zunächst die Auftrennung der vorhandenen Ionen in Gruppen (analytische Gruppen) durch gruppenspezifische Reagenzien erforderlich, die so gewählt sind, dass sie sich beim Nachweis gegenseitig störenden Ionen in verschiedene Gruppen gelangen. Nach der Auftrennung in Gruppen lassen sich die einzelnen Ionen durch spezifische Reagenzien nachweisen. Das analytische Arbeiten ist daher durch ein Wechselspiel von Trennen und Nachweisen bestimmt.

Praktische Hinweise

Die Versuche zur Stoffcharakterisierung sind in Reagenzgläsern, die Trennungen ggf. in Zentrifugengläsern auszuführen.

Reagenzien werden mit sauberen Pasteurpipetten (mit aufgesetzten Gummihütchen) zugegeben, Feststoffe mit einem sauberen Spatel zugegeben. Nach einmaligem Gebrauch sind die Reagenz- und Zentrifugengläser sowie die Pasteurpipetten sofort gründlich mit destilliertem Wasser (Spritzflasche) zu spülen, damit Verunreinigungen bei den späteren Versuchen ausgeschlossen werden.

Nach jeder Filtration ist das Filterpapier aus dem Trichter zu nehmen und zu verwerfen, der Trichter gründlich mit destilliertem Wasser zu spülen.

1. Stoffcharakterisierung

Die chemischen Eigenschaften einer Substanz lassen sich angeben, indem man ihr Verhalten gegenüber Säuren, Basen, Oxidations- und Reduktionsmitteln sowie gegenüber typischen Reagenzien untersucht. Dies soll am Beispiel von Schwermetallsalzen illustriert werden.

2. Reinstoffidentifizierung

Ein reiner Stoff kann direkt durch spezifische Nachweisreaktionen analysiert werden, da keine störenden Substanzen anwesend sind, die eine Trennung erforderlich machen würden. Im folgenden sollen lösliche Salze analysiert werden; zur Vereinfachung wird die Analyse auf die Kationen Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} und die Anionen Cl^- , SO_4^{2-} und NO_3^- beschränkt. Da die Zusammensetzung einer Salzmischung zu ermitteln ist, können bis zu 3 Kationen und 3 Anionen gefunden werden. Die Kombinationen $\text{Ba}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ und Ag^+/Cl^- können außerdem ausgeschlossen werden, da die unlöslichen Salze BaSO_4 und AgCl nicht als Analyse ausgegeben werden.

Nachweisreaktionen:

Ag^+ Die Analysenlösung wird mit ca. 5 Tropfen konz. HNO_3 , dann mit 1 ml verd. HCl (2 N) versetzt und geschüttelt. Bei Anwesenheit von Ag^+ tritt ein weißer Niederschlag auf.



Cu^{2+} Die Analysenlösung wird mit konz. NH_3 im Überschuss versetzt. Das Auftreten einer intensiven Blaufärbung der Lösung zeigt die Anwesenheit von Cu^{2+} an.

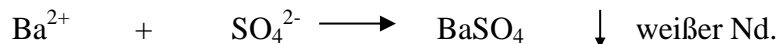


Fe^{3+} Die Analysenlösung wird mit NH_4SCN -Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von Fe^{3+} zeigt eine verdünnte Lösung eine blutrote Farbe.



Ni^{2+} Die Analysenlösung wird mit 1 ml alkoholischer Diacetyldioxim-Lösung versetzt und geschüttelt. Bei Anwesenheit von Ni^{2+} tritt der rot gefärbte Niederschlag von Bis(diacetyldioximato)nickel(II) auf.

Ba^{2+} Die Analysenlösung wird mit 5 Tropfen konz. HCl angesäuert, dann mit 1 ml (2 N) H_2SO_4 versetzt und geschüttelt. Bei Anwesenheit von Ba^{2+} bildet sich ein weißer Niederschlag von BaSO_4

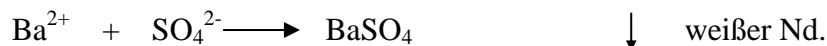


NH_4^+ Blaufärbung von Indikatorpapier durch Behandeln mit starker Base. Diesen Nachweis aus der Substanz mit KOH oder NaOH Plätzchen mit einem Tropfen H_2O durchführen.

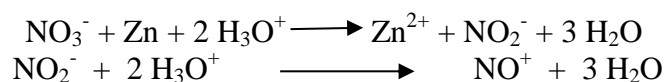
Cl^- Die Analysenlösung wird mit 5 Tropfen konz. HNO_3 angesäuert, mit 3 Tropfen AgNO_3 -Lösung versetzt und geschüttelt. Ein weißer Niederschlag von AgCl zeigt Cl^- an.

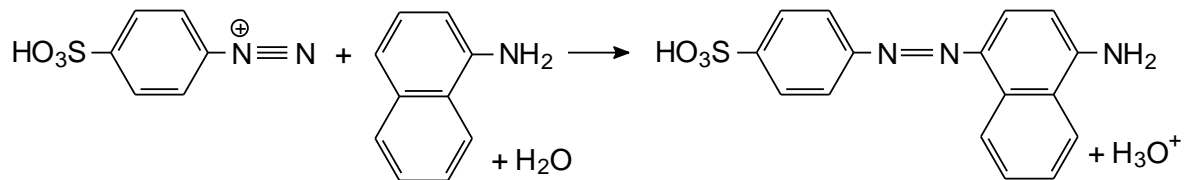


SO_4^{2-} Die Analysenlösung wird mit 5 Tropfen konz. HCl angesäuert und mit 1 ml BaCl_2 -Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von SO_4^{2-} bildet sich ein weißer Niederschlag von BaSO_4



NO_3^- Auf einer Porzellanschale werden 2 Tropfen α -Naphthylamin-Lösung und 2 Tropfen Sulfanilsäure-Lösung mit 3 Tropfen der Analysenlösung gemischt. Dann gibt man (wenig) Zn -Pulver zu. Das Zinkpulver nicht verrühren. Eine auftretende Blutrotfärbung der Lösung zeigt NO_3^- an.





roter Azofarbstoff

Durchführung:

Um die Farb- bzw. Fällungsreaktionen kennen zu lernen, wird zunächst jede der Nachweisreaktionen als Blindprobe durchgeführt. Dazu wird jeweils 1ml einer Lösung des nachzuweisenden Ions in ein Reagenz- bzw. Zentrifugenglas gegeben und die Nachweisreaktion gemäß den vorgestellten Anweisungen durchgeführt.

Anschließend erfolgt die Analyse der beiden unbekannt Salze.

Man löst dazu ca. 1 g des unbekannt Salzes in einem Erlenmeyerkolben (oder Becherglas) mit ca. 10 ml destilliertem H₂O auf (nötigenfalls schütteln oder rühren). Die Einzelnachweise werden nun in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt, wobei für jeden Nachweis ca. 1 ml Analysenlösung (für NO₃⁻ nur 3 Tropfen) benötigt werden. Man bringt jeweils ca. 1 ml der Analysenlösung in ein Zentrifugenglas und führt damit den entsprechenden Nachweis aus. Die Zusammensetzung der analysierten Salze ist anzugeben.

Fragen zur Bearbeitung vor der Versuchsdurchführung von Teil 2 (qualitative Ionenbestimmung):
(Ohne Beantwortung der Fragen 1 und 2 erfolgt keine Zulassung zum Versuch!)



1. Woher kommt die Farbe des Azofarbstoffes in der NO_3^- Nachweisreaktion?



2. Warum kann die Ionenkombination AgCl und BaSO_4 nicht als sinnvolle Analysensubstanz ausgegeben werden?

Auswertung der qualitativen Analyse

Ergebnisse (+ positiv, - negativ)

Kationen	Salz 1	Salz 2
Ag		
Cu		
Fe		
Ni		
Ba		
NH_4		

Anion	Salz 1	Salz 2
Cl		
NO_3		
SO_4		

SALZ 1:

SALZ 2:



Fragen zu Versuch 3 (auch mehrere Antworten möglich) (Ohne Beantwortung der Fragen 1-4 keine Zulassung zum Versuch!)

1. Bei der Verbrennung von Polydiphenylsiloxan entstehen

- Wasser und Kohlendioxid
- Wasser, Kohlendioxid und SiO₂ (Quarzsand)
- Kohlendioxid und SiO₂

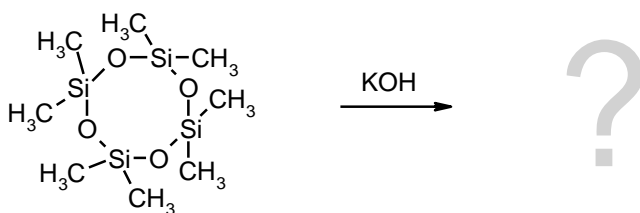
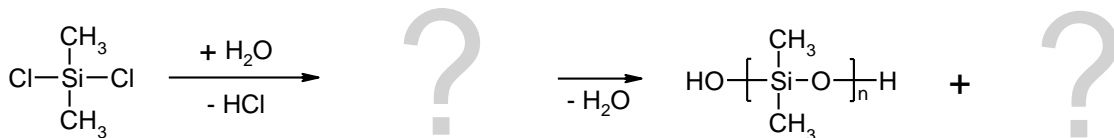
2. Die Kaltvulkanisation ist ein Verfahren

- um Silikongummis herzustellen
- um Thermoplaste herzustellen
- das bei hohen Temperaturen durchgeführt wird
- das bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wird
- bei dem ein Vernetzer eingesetzt wird

3. Duroplaste (oder Duromere)....

- können wie Thermoplaste aufgeschmolzen werden
- haben Vernetzungspunkte und können daher nicht aufgeschmolzen werden
- können durch die Synthese von Glycerin und Diisocyanaten hergestellt werden
- können durch die Synthese von Glycerin und Dicarbonsäuren hergestellt werden
- zersetzen sich beim Erwärmen

4. Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen!



Versuch 3

Herstellung eines cyclischen Siloxans, anionische Polymerisation und Vernetzung

1. Zielsetzung

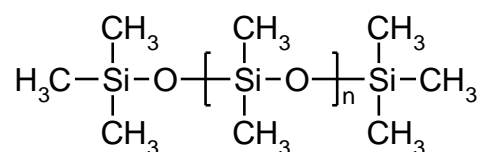
In diesem Versuch wird eine Einführung in die Chemie der Silikone vermittelt. Im theoretischen Teil (Kap. 2) sind die Grundlagen der Herstellung und technische Anwendungen zusammengefasst und es wird auf die verschiedenen Arten von Silikonen (Öle, Harze und Kautschuke) eingegangen. Im praktischen Teil (Kap. 3) werden Materialien aus unterschiedlichen Klassen von Silikonen hergestellt:

- Herstellung von Octamethylcyclotetrasiloxan
- Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan
- Kaltvulkanisation eines Polymeren aus Octamethylcyclotetrasiloxan
- Äquilibrierung eines Silikonkautschuks zu einem Öl

2. Silikone [1]

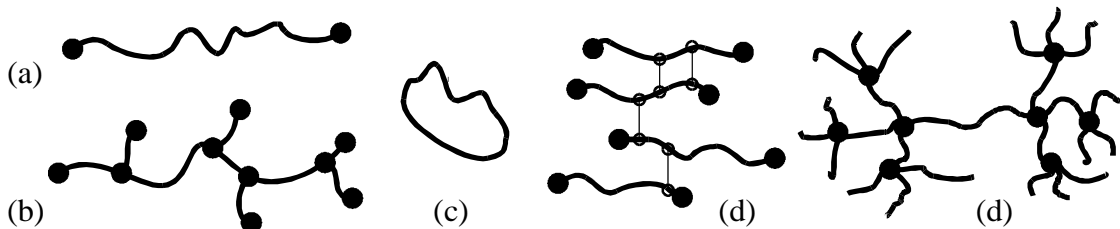
2.1 Grundlegendes

Im technischen Bereich hat es sich eingebürgert Siloxane auch Silikone zu nennen. Silikone ist die vom dem amerikanischen Chemiker *F.S. Kipping* eingeführte Bezeichnung für eine umfangreiche Gruppe von synthetischen polymeren Verbindungen, in denen Siliziumatome über Sauerstoffatome ketten- und / oder netzartig verknüpft und die restlichen Valenzen des Siliziums durch Kohlenwasserstoffreste (meist Methyl-, seltener Ethyl-, Propyl-, Phenylgruppen und ähnlichem) abgesättigt sind. Einfache linear-polymere Silikone sind nach dem Schema $(R_2SiO)_x$ aufgebaut. Die Bezeichnung „Silikone“ wurde aus Silizium und ...on gebildet, da R_2SiO als Baueinheit einem Keton der allgemeinen Formel $R_2C=O$ entspricht. Diese Analogie beschränkt sich jedoch auf die Summenformel, da eine Si=O-Doppelbindung im Gegensatz zur C=O-Doppelbindung nicht stabil ist. Systematisch werden die Silikone als Polyorganosiloxane bezeichnet; diese Namensbildung basiert auf der Benennung der Si-O-Si-Bindung als Siloxanbindung und hat sich in der wissenschaftlichen Literatur eingebürgert. Ein Polymer der allgemeinen Formel wird als Poly(dimethylsiloxan) [2] bezeichnet.



Die Silikone nehmen eine Zwischenstellung zwischen anorganischen und organischen Verbindungen, insbesondere zwischen Silikaten und organischen Polymeren ein. Die Zusammensetzung der Siloxaneinheit ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass jedes Sauerstoffatom als Brückenglied zwischen je zwei Siliziumatomen liegt, zu $R_nSiO_{(4-n)/2}$ ($n=0, 1, 2$ oder 3). Die Anzahl der an ein Siliziumzentralatom gebundenen Sauerstoffatome bestimmt die Funktionalität der betreffenden Siloxanbaueinheit. Diese Einheiten sind also mono-, di-, tri- oder tetrafunktional, wofür sich die symbolische Schreibweisen M, D, T und Q eingeführt haben: $[M]=R_3SiO_{1/2}$, $[D]=R_2SiO_{2/2}$, $[T]=RSiO_{3/2}$ und $[Q]=SiO_{4/2}$. Die große Vielfalt der Verbindungstypen, die in der Silikonchemie anzutreffen ist, gründet sich darauf, dass verschiedene Siloxaneinheiten im Molekül miteinander kombiniert werden können. In Anlehnung an die Systematik organischer Polymere kann man nach *Noll* die folgenden Gruppen unterscheiden:

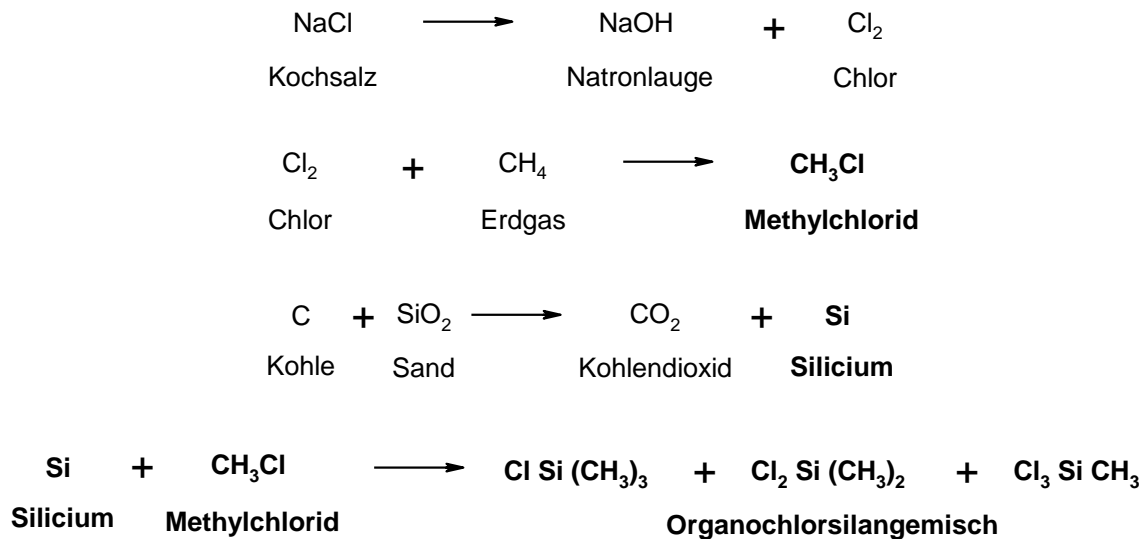
- (a) *Lineare Polysiloxane*: Diese entsprechen dem Bautyp $R_3SiO[R_2SiO]_nSiR_3$ oder $[MD_nM]$, siehe das Formelbild oben für $R=CH_3$.
- (b) *Verzweigte Polysiloxane*: Diese enthalten als verzweigende Bausteine trifunktionelle oder tetrafunktionelle Siloxaneinheiten; Bautyp $[M_nD_mT_1]$. Die Verzweigungsstelle ist entweder in eine Kette oder einen Ring eingebaut.
- (c) *Cyclische Polysiloxane*: Diese sind ringförmig aus difunktionellen Siloxan Einheiten aufgebaut, Bautyp $[D_n]$.
- (d) *Vernetzte Polymere*: In dieser Gruppe sind ketten- oder ringförmige Moleküle mit Hilfe von T- und Q-Einheiten zu zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft.



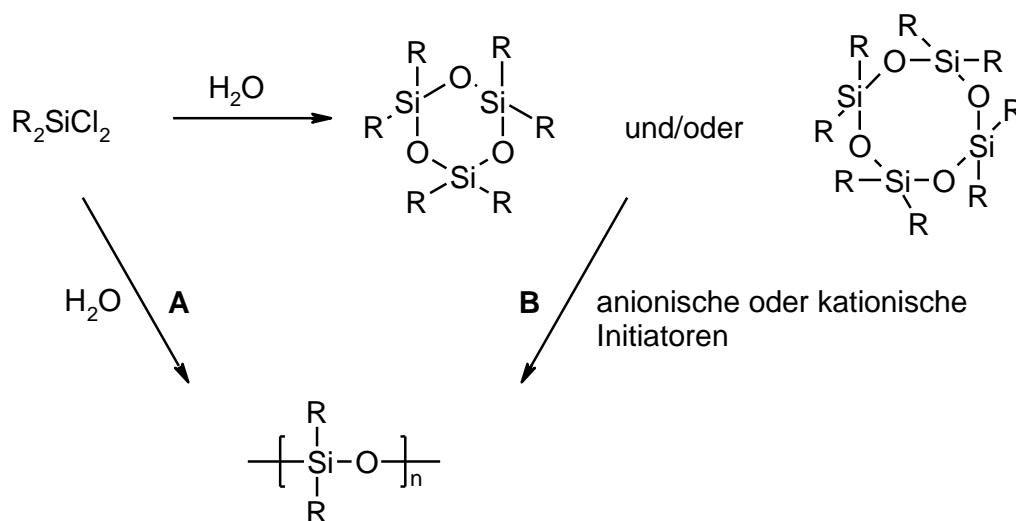
Für den Aufbau hochmolekularer Silikone sind Kettenbildung und Vernetzung die dominierenden Prinzipien. Innerhalb jeder Polymergruppe lässt sich eine weitere Gliederung je nach der Art der am Siliziumatom gebundenen Substituenten vornehmen. Das Siloxangerüst kann mit verschiedenartigen Kohlenwasserstoffresten beladen sein, es kann außerdem siliziumfunktionelle oder organofunktionelle Gruppen oder beide zugleich enthalten. Dementsprechend ist eine Unterteilung der Polymergruppen in nichtfunktionelle und in Silizium- oder organofunktionelle Polysiloxane zweckmäßig. Die Silikone können je nach Kettenlänge, Verzweigungsgrad und Substituenten niedrig- bis hochviskos oder fest sein. Sie sind wärmebeständig, hydrophob und gelten in der Regel als physiologisch verträglich (nicht gesundheitsschädlich, vergleiche die Untersuchung an Fischen [2]), weshalb sie in den gewerblichen Hautschutz, in die kosmetische Hautpflege und plastische Chirurgie Eingang gefunden haben [3].

2.2 . Herstellung

Als Ausgangsstoffe für Silikone dienen vor allem Methylchlorsilane, die unter Verwendung von Kupfer als Katalysator bei der Umsetzung von staubfein gemahlenem Silizium mit Methylchlorid bei ca. 300°C in Fließbett-Reaktoren gebildet werden (*Müller-Rochow-Synthese, Abb.1*). Das Gemisch von *Methylchlorsilanen* wird durch fraktionierte Destillation in die einzelnen Bestandteile zerlegt (vgl. Abb. 1). Prinzipiell gleichartig verläuft die Synthese der *Chlorphenylsilane* (Phenylchlorsilane) aus Silizium und Chlorbenzol in Gegenwart von Kupfer oder Silber.



Durch Hydrolyse der Organochlorsilane bilden sich Silanole, welche – besonders bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Katalysatoren direkt durch Polykondensation (A) oder nach Überführung in Cyclosiloxane durch anionisch bzw. kationisch initiierte Ringöffnungspolymerisation (B) – zu dem gewünschten Endprodukt polymerisiert werden:



Am häufigsten wird dabei die von Alkalimetalloxiden oder -hydroxiden initiierte anionische Polymerisation der cyclischen Tri- oder Tetrameren genutzt. Zur Geschichte der Silikone und der beiden Erfinder der Direktsynthese von Organochlorsilanen siehe R. Müller [4] und Rochow [5].

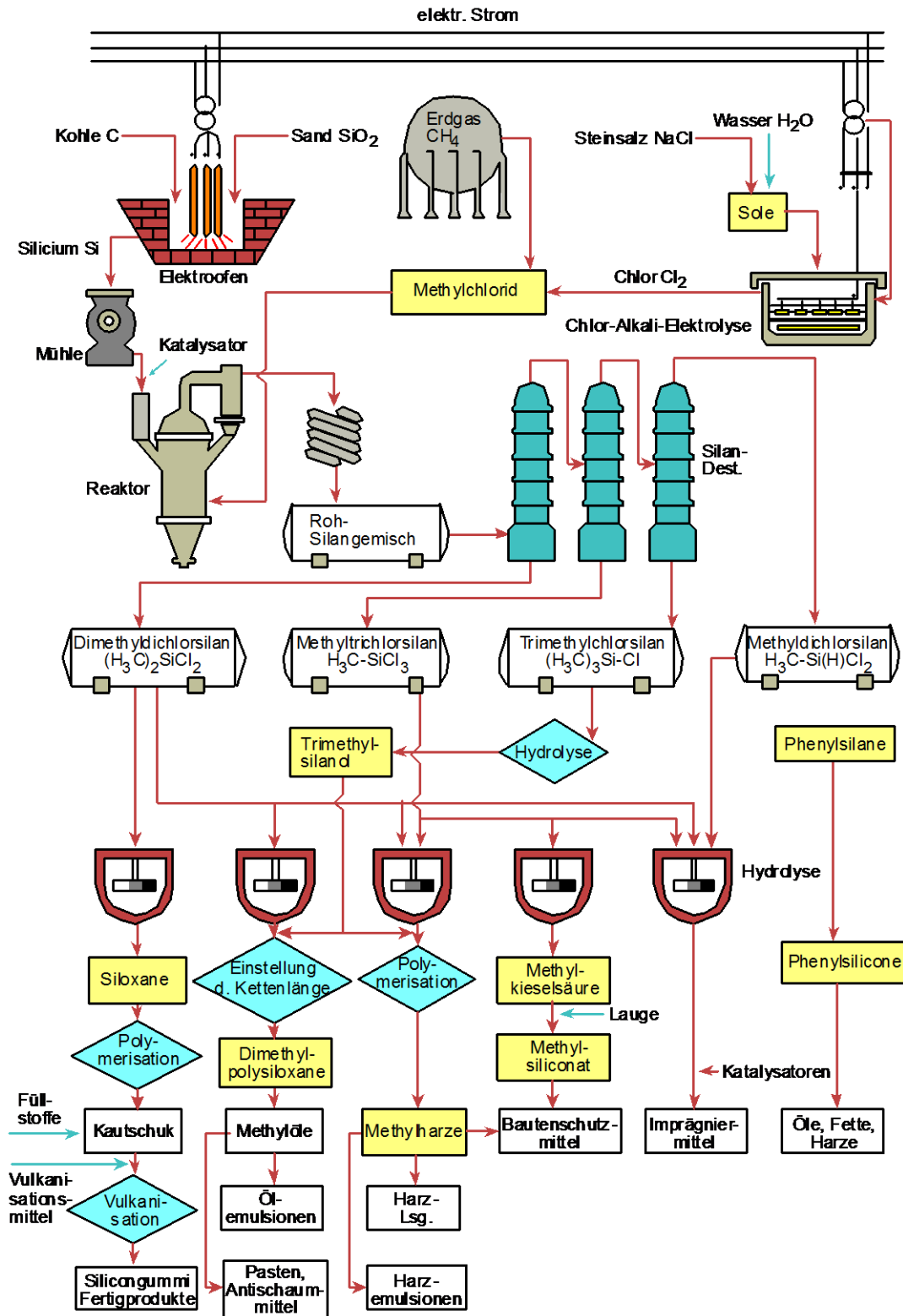


Abb.1 Müller-Rochow-Prozess und technische Herstellung von Silikonem

Nach ihren Anwendungsgebieten lassen sich die Silikone in Öle, Harze und Kautschuke einteilen.

2.2.1 Silikonöle

Silikonöle sind lineare Polydimethylsiloxane oder Poly(methylphenylsiloxane), die zu Emulsionen, Antischaummitteln, Pasten, Fetten, Hydraulikölen und Schmiermitteln, und dergleichen verarbeitet werden. In Medizin und Kosmetik dienen Silikonöle als Bestandteile von Hautschutzsalben und Zahnpasten (zur Verwendung von Silikonen in der Kosmetik [6]). Die Silikonöle stellen gewöhnlich klare, farblose, neutrale, geruchsfreie, hydrophobe Flüssigkeiten dar mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 150000g/mol und einer Dichte von 0,94-0,97g/ml. Sie sind an der Luft dauerwärmebeständig bis ca. 180 C, haben Siedepunkte von über 200°C und sind mischbar mit Benzol, Toluol und aliphatischen sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die Silikonöle sind wenig beständig gegen starke anorganische Säuren und Basen, jedoch gegen Salze, einige Oxidationsmittel und Seifen. Des Weiteren sind sie gasdurchlässig, wasserabweisend und gute Isolatoren für elektrischen Strom.

2.2.2 Silikonharze

Die gewöhnlich in der Technik verwendeten Silikonharze sind mehr oder minder dicht vernetzte Polymethyl- oder Polymethylphenylsiloxane, deren Elastizität und Wärmebeständigkeit mit dem Gehalt an Phenylgruppen steigt. Die Dauerwärmebeständigkeit ist hoch (180–200°C). So kann ein Methylphenylsilikonharz 10000h, ein Epoxid- oder Alkydharz dagegen nur wenige Stunden bei 200°C beansprucht werden.

2.2.3 Silikonkautschuke

Silikonkautschuke sind in den gummielastischen Zustand überführbare Massen, welche als Grundpolymere Polydiorganosiloxane enthalten, die für Vernetzungsreaktionen zugängliche Gruppen aufweisen. Als solche kommen vorwiegend H-Atome, OH- und Vinylgruppen in Frage, die sich an den Kettenenden befinden, aber auch in die Kette eingebaut sein können. In dieses System sind Füllstoffe als Verstärker eingearbeitet, deren Art und Menge das mechanische und chemische Verhalten der Vulkanisate deutlich beeinflussen. Sie können durch anorganische Pigmente gefärbt werden. Man unterscheidet zwischen *heiß-* und *kaltvulkanisierenden* Silikonkautschuken (high temperature vulcanizing = HTV und room temperature vulcanizing = RTV). Die HTV-Silikonkautschuke ergeben nach Vulkanisation bei Temperaturen von über 100 C *Silikonelastomere* (Silikongummi), die wärmebeständig und elastisch zwischen –100°C und +250°C sind. Die RTV-Silikonkautschuke entstehen entweder bei langsamer Polykondensation bei 20°C unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit, oder durch Zusatz von Vernetzern wie z.B. Kieselsäureestern. HTV- und/oder RTV-Silikonkautschuke werden z.B. als Dichtungs-, Dämpfung-, und Elektroisoliermaterialien verwendet, sowie als Fugendichtungsmassen in der Bauindustrie und als Material für Schläuche in der Medizin.

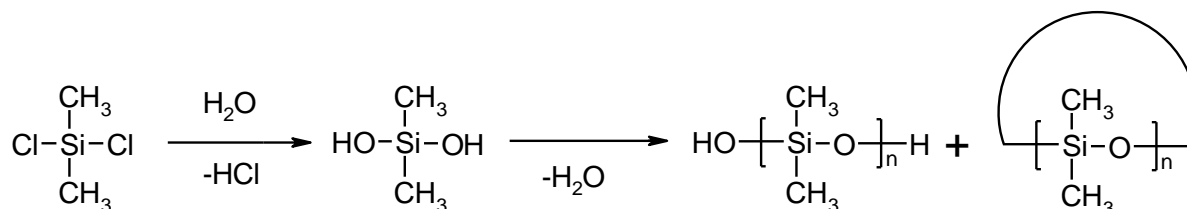
3. Versuchsdurchführung [7]

3.1 Herstellung von Octamethylcyclotetrasiloxan

a) Prinzip

Zur Herstellung von Polysiloxanen werden als Ausgangsverbindungen funktionelle Silane eingesetzt. Zunächst werden die Silane zu den entsprechenden Silanolen hydrolysiert; diese sind sehr instabil und polykondensieren leicht unter Wasserabspaltung und Bildung von -Si-O-Si- Bindungen. Die durch Hydrolyse von Dichlorsilanen gewonnenen linearen Polysiloxane sind verhältnismäßig niedermolekular; sie können aber über die endständigen OH-Gruppen durch thermische Nachbehandlung weiterkondensiert werden. Wegen der großen Neigung der -R₂-Si-O- Gruppierung zur Ringbildung findet man neben linearen Polysiloxanen unter den Hydrolyseprodukten von Dichlorsilanen auch cyclische Oligosiloxane mit 3 bis 9 Si-O-Bausteinen im Ring. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen sind diese Ringverbindungen sogar das Hauptprodukt.

b) Reaktionsgleichung



c) Chemikalien und Geräte

Chemikalien: 50 ml Dimethyldichlorsilan (d=1,07g/ml), destilliertes Wasser, 100 ml Diethylether, MgSO₄.

Geräte: 100 ml Tropftrichter mit Stopfen, kleiner Trichter, 600 ml Becherglas, Waage, 2 cm Rührfisch, Laborboy, Magnetrührer, Ölbad, 100 ml Messzylinder, 500 ml Scheidetrichter, 250 ml Erlenmeyer, 500 ml Rundkolben, großer Trichter, Filterpapier, Destillationsbrücke mit Schliffthermometer und Stopfen, 50 ml und 250 ml Rundkolben mit Stopfen, 25 ml Flasche, Klemmen, Muffen, Stativring, Schliffklammern.

d) Durchführung (Aufbau im Abzug!)

50 ml Dimethyldichlorsilan werden sehr langsam (innerhalb von ca. einer Stunde) bei Raumtemperatur aus einem Tropftrichter (Einfüllen im Abzug mit kleinem Trichter, dann verschließen!) mit Druckausgleich unter starkem Rühren in ein 600 ml Becherglas mit 300 ml Wasser eingetropf. Die Reaktion ist stark exotherm und es ist darauf zu achten, daß die Temperatur des Wassers 45 °C nicht überschreitet (mit Eisbad kühlen). Danach wird auf unter 30 °C abgekühlt, die organische Phase in ca. 100 ml Ether aufgenommen, vom Wasser abgetrennt und zweimal mit destilliertem Wasser im Schütteltrichter gewaschen. Die etherische Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abrotieren des Ethers und von ca. 0,5% Hexamethylcyclotrisiloxan (Sdp._{760 torr}: 134°C; Schmp. 64°C) bleibt ein Öl zurück, das im Wesentlichen aus cyclischen Oligosiloxanen besteht, die durch Destillation im Vakuum getrennt werden. Zunächst geht das Hauptprodukt Octamethylcyclotetrasiloxan (Sdp._{760 torr}: 175°C, Sdp._{20 torr}: 74°C, Schmp.: 17,5°C) über. Hier endet dieser Versuch.

Auswertung:

Destillationsprotokoll:

Kopftemperatur [° C] (am Thermometer)	Entsprechende Substanz

Berechnen Sie die Ausbeute (Angabe in %) unter Berücksichtigung folgender Angaben:

$$\rho \text{ (Dimethyldichlorsilan)} = 1.07 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho \text{ (Octamethylcyclotetrasiloxan)} = 0.96 \text{ g cm}^{-3}$$

Eingesetzte Menge an Dimethyldichlorsilan [ml]:	Erhaltene Menge an Octamethylcyclotetrasiloxan [ml]:	Ausbeute in %:
Rechenweg:		

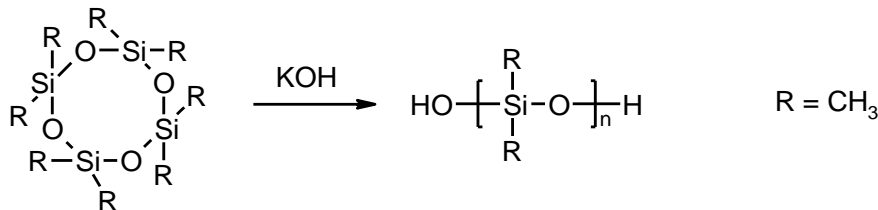
Es könnte bei viel Zeit wie folgt weiterverfahren werden: Bei Temperaturen um und über 200°C gehen einige Prozent Pentameres ($Sdp_{20 \text{ torr}}$: 101°C) und Hexameres ($Sdp_{20 \text{ torr}}$: 128°C) über. Als Destillationsrückstand erhält man ein viskoses Öl. Aus diesem Gemisch höhermolekularer Verbindungen können durch Erhitzen auf ca. 400°C nochmals cyclische Oligomere, insbesondere Trimeres und Tetramer, erhalten werden. Dazu erhitzt man nach Austausch der Vorlagen an der Destillationsapparatur den Kolben auf 400 bis 450°C und treibt die leichter flüchtigen Produkte mit einem schwachen Stickstoffstrom über. Das erhaltene Destillat wird wie oben fraktioniert.

3.2 Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan

a) Prinzip

Cyclische Siloxane können nun sowohl kationisch (z.B. mit Lewis-Säuren) als auch anionisch (z.B. mit Alkalihydroxiden) ringöffnend polymerisiert werden. Als geeignete Monomere kommen vor allem trimeres und tetrameres Dimethylsiloxan in Frage. Die mit anionischen Initiatoren erhaltenen Polysiloxane sind dabei wesentlich höhermolekular als die kationisch polymerisierten.

b) Reaktionsgleichung



c) Chemikalien und Geräte

Chemikalien: Octamethylcyclotetrasiloxan, KOH, DMSO.

Geräte: 1 ml Spritze, 2x 50 ml Becherglas, Glasstab, Thermometer, Waage, 25 ml Erlenmeyerkolben mit Stopfen, Spatel.

d) Durchführung

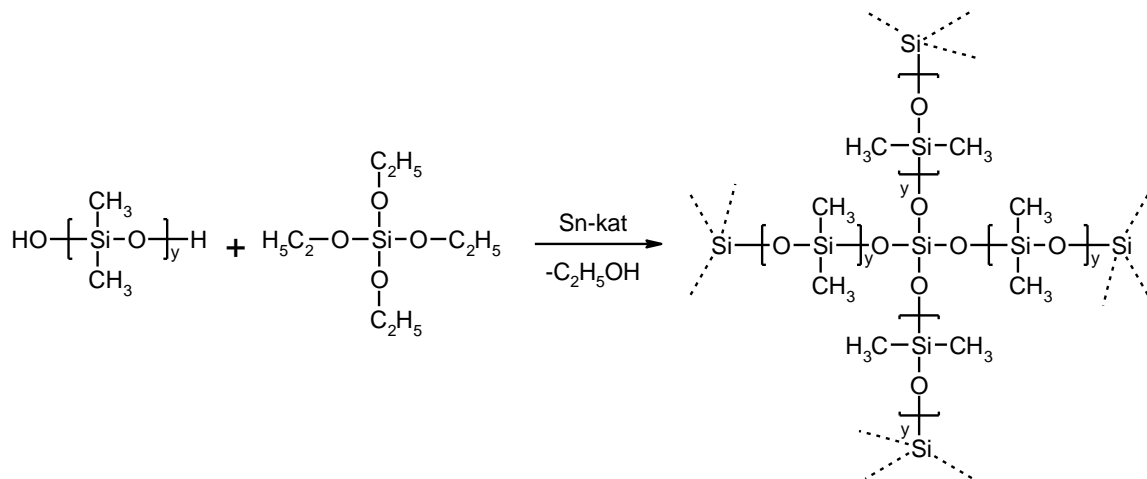
15 g destilliertes Octamethylcyclotetrasiloxan werden mit 0,04 g feinst gepulvertem Kaliumhydroxid, dem 0,2 ml DMSO als Lösevermittler zugegeben werden, in einem 50 ml Becherglas sehr gut vermischt. Die Mischung wird auf Heizplatte auf 140°C erhitzt. Beim gelegentlichen Umrühren mit einem Glasstab kann man die Viskositätszunahme der Mischung leicht erkennen. Wenn die Viskosität nicht steigt noch mehr KOH zugeben oder die Temperatur erhöhen. Die Temperatur wird mit einem Thermometer kontrolliert. Nach einigen Minuten hat die Flüssigkeit die Konsistenz von dünnem Honig erreicht, erkennbar daran, dass sie Fäden zieht. 2-3 g dieser Flüssigkeit werden für Versuch 3.3 in ein Schnappdeckelglas gegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Rest der Mischung wird bei 140°C weiter erhitzt, bis eine plastische, kittartige Masse entstanden ist.

3.3 Kaltvulkanisation des honigartigen Polymeren aus 3.2 bei Raumtemperatur

a) Prinzip

Niedermolekulare Polysiloxane sind ölige (Silikonöl) oder wachsartige Substanzen, hochmolekulare Polysiloxane dagegen sind fest. Sie können durch Vernetzung (Vulkanisation) in Silikongummi überführt werden. Bei der Kaltvulkanisation wird dazu ein Vernetzer zugegeben, in diesem Fall Tetraethoxysilan, der durch Umesterung mit den terminalen OH-Gruppen des Silikons reagiert. Die Tetrafunktionalität des Vernetzers führt dabei zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks.

b) Reaktionsgleichung



c) Chemikalien und Geräte

Chemikalien: Polymer aus 3.2, 2 g Quarzmehl, 0,15 ml Dibutylzinndilaurat (GIFTIG! Im Abzug arbeiten!), 0,15 ml Tetraethoxysilan.

Geräte: Reibschale, Glasstab, Spatel, Uhrglas, Schnappdeckelglas, Waage

d) Durchführung

2-3 g des honigartigen Polysiloxans aus Versuch 3.2 werden mit ca. 2 g Quarzmehl in dem Schnappdeckelglas verrührt bis eine vollständig homogene Mischung entstanden ist. In die gießbare Masse werden im Schnappdeckelglas 0,15 ml Tetraethoxysilan als Vernetzer und anschließend 0,15 ml Dibutylzinndilaurat als Vulkanisationsbeschleuniger eingerührt. Die Masse wird in einer dünnen Schicht auf einem Plastikschildchen verteilt. Innerhalb einer Stunde verfestigt sich die Masse zu einem elastischen Silikongummi. Ein solcher Silikongummi behält seine Elastizität über einen ungewöhnlich großen Temperaturbereich (-90 bis + 300°C) bei; er ist außerdem sehr beständig gegen atmosphärische Einflüsse.

4. Literatur

- [1] nach: Römpp Lexikon Chemie – Version 1.5, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1998.
- [2] Toxicol. Environ. Chem. **13**, 265–285 (1987).
- [3] Chem. Unserer Zeit **31**, 311 (1997).
- [4] Rochow, Silicon and silicones, Berlin: Springer 1987
- [5] Z. Chem. **24**, 41–51 (1984); **25**, 309–318, 421–427 (1985).
- [6] Parfüm. Kosmet. **67**, 232–239, 326–336, 384–389 (1986); **68**, 195–203 (1987).
- [7] nach: D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, Praktikum der Makromolekularen Chemie, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft 1999.

Versuch 4

Synthese des Azofarbstoffes β -Naphtholorange (Orange II)

1. Zielsetzung

In diesem Versuch wird ein Farbstoff durch die so genannte Azokupplung (**elektrophile Substitution am Aromaten**) dargestellt. Dabei soll ein Einblick in typische Arbeitstechniken der organischen Chemie gewonnen werden. Im ersten Schritt der Reaktion (Diazotierung) wird ein Elektrophil hergestellt, welches im zweiten Schritt (Azokupplung) mit einem Kupplungsreagenz (Nucleophil) zum Azofarbstoff β -Naphtholorange (Orange II) reagiert.

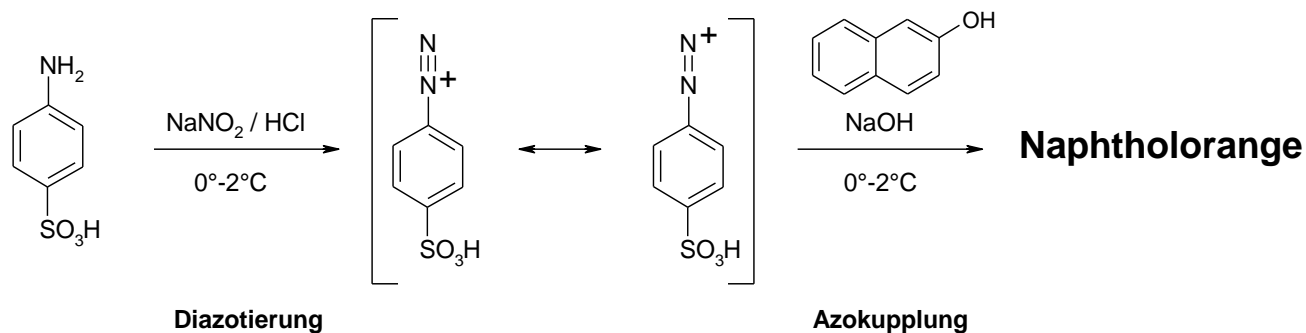
2. Azofarbstoffe [1, 2]

Alle Azoverbindungen haben die allgemeine Formel $R^1-N=N-R^2$, wobei die beiden Reste R^1 und R^2 identisch oder verschieden sein können. Die Azofarbstoffe, bei denen R^1 und R^2 aromatische Reste sind, bilden die mit Abstand größte und nicht nur deshalb sehr wichtige Verbindungsklasse von Farbstoffen. Azofarbstoffe werden zum Färben von Baumwolle, Wolle, Seide, Papier usw. verwendet. Die Verwendung als Lebensmittelfarbstoffe ist zurückgegangen, da einige Verbindungen toxisch und cancerogen sind.

Neuere potentielle Anwendungen von Azoverbindungen sind z.B. Farbstoffe für nichtlineare Optik oder azohaltige Polymere, die man zur holographischen Datenspeicherung benutzen kann.

3. Synthese des Azofarbstoffs

Die Synthese eines Azofarbstoffs unterteilt sich meist in zwei Schritte: Die Diazotierung eines aromatischen Amins und die Azokupplung.



3.1 Diazotierungsreaktion

Im ersten Schritt wird das eingesetzte Amin in mineral-saurer, wässriger Lösung durch Einwirken von Natriumnitrit in das Diazoniumion überführt. Dies muss bei Temperaturen um 0°C geschehen, da das Diazoniumion sehr temperaturempfindlich ist und bereits bei Temperaturen über 5°C zerfällt.

Das eigentliche diazotierende Agens ist das Nitrosylkation NO^+ . Salzsäure und Natriumnitrit reagieren zu salpetriger Säure, die dann durch Protonierung und Wasserabspaltung das Nitrosylkation bildet. Das Nitrosylkation lagert sich an die Aminogruppe des aromatischenamins an und bildet zunächst eine N-Nitrosoverbindung, die sich aber im sauren Medium schnell zum Diazoniumion umlagert.



Aufgabe: Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Diazotierung von Sulfanilsäure zum Diazoniumion.

Die Verwendung von mindestens zwei Äquivalenten einer Mineralsäure ist aufgrund der vorgelagerten Gleichgewichte für den glatten Verlauf der Reaktion wesentlich.

Ein Überschuss von Natriumnitrit muss vermieden werden, da er bei der nachfolgenden Kupplungsreaktion mit Naphtholen Nitrosoverbindungen bilden kann. Außerdem beeinflusst er die Stabilität der Diazoniumionen ungünstig, wenn eine Diazoniumsalzlösung neutralisiert wird (z.B. bei der anschließenden Azokupplung). Ein Überschuss an Nitrit kann leicht mit Iodkaliumstärkepapier nachgewiesen (sofortige Blaufärbung) und mit Harnstoff oder Amidosulfonsäure zerstört werden.

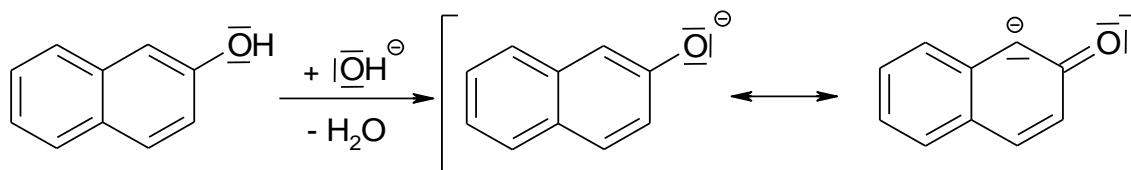
Sulfonsäuregruppenhaltige Amine sind häufig in saurem Medium relativ schwer löslich. Sie können nach der indirekten Methode diazotiert werden. Man löst das Amin unter Zusatz der nötigen Menge Soda oder Lauge als Anion und versetzt diese ungefähr neutrale Lösung mit Natriumnitrit. Dieses Gemisch lässt man unter Rühren zur vorgelegten Mineralsäure laufen. Aromatische Diazoniumionen sind in Lösung relativ stabil. Diazoniumsalze im festen Zustand sind hingegen meist explosiv. Eine Gefahrenquelle sind nicht nur trockene Diazoniumsalze, sondern auch Diazotierungen, bei denen in so hohen Konzentrationen gearbeitet wird, dass Suspensionen von Diazoniumsalzen entstehen.

3.2 Azokupplung

Die Azokupplung, d.h. die Reaktion einer aromatischen Diazoverbindung mit einer Kupplungskomponente ist die weitaus am häufigsten benutzte Variante zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Da die Diazoniumionen relativ schwach elektrophile Reagentien sind, kommen als Kupplungskomponenten normalerweise nur elektronenreiche Aromaten in Frage. Bei Azokupplungen werden meist aromatische Amine (starker +M-Effekt der Aminogruppe) oder Phenole (starker +M/+I-Effekt des Sauerstoffs im Phenolation) verwendet. Die Kupplungsreaktion ist in einem Medium durchzuführen, in dem die Gleichgewichte der Diazo- und der Kupplungskomponente möglichst stark auf der Seite des Diazoniumions und des Phenolations liegt. Es gibt deshalb für jede Kombination von Diazo- und Kupplungskomponente einen optimalen pH-Bereich.

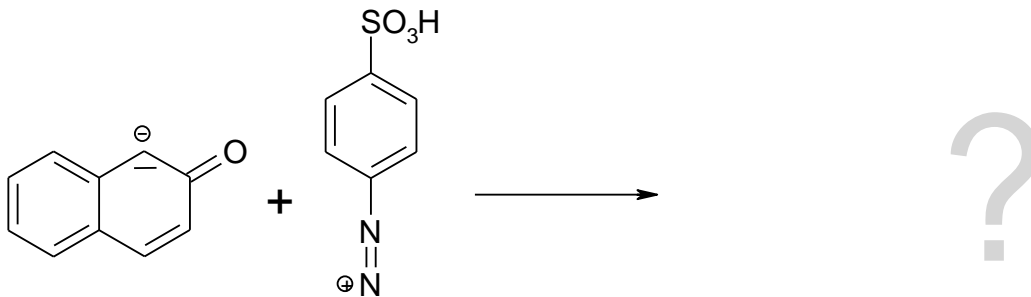
In diesem Versuch findet eine Kupplung mit einem Phenol (2-Naphtol) statt, daher ist es nötig im alkalischen Bereich zu arbeiten, um die Deprotonierung des Phenols zum Phenolat, dem eigentlichen reagierenden Agens, zu erreichen.



Durch die geringe Reaktivität des Diazoniumions ist die Azokupplung sehr selektiv. Die Kupplung erfolgt normalerweise fast ausschließlich in der 4-Position am aromatischen Ring. Im Fall des 2-Naphthols ist diese Position allerdings durch den zweiten Phenylring blockiert, so dass der Angriff des Diazoniumions in 1-Position erfolgt.



Aufgabe: Ergänzen Sie die Strukturformel des Azofarbstoffes β -Naphtholorange in der folgenden Reaktionsgleichung.



Naphtholorange

4. Versuchsdurchführung

4.1 Geräte und Chemikalien

100 ml Kolben NS29

250 ml Dreihals-Kolben

10 ml Messzylinder

100 ml Messzylinder

kleines Becherglas

Thermometer

Magnetrührer, Laborboy

Rührfische

Eisbad

Kühler mit Schläuchen u. Schellen

Büchnertrichter, Filterpapier

Saugflasche

Reagenzgläser



Aufgabe: Berechnen Sie die fehlenden Massen **m** der Substanzen (graue Kästchen), die Sie in diesem Versuch benötigen. Die Masse **m** ergibt sich aus dem Produkt des Molekulargewichts **M** einer Verbindung und der Stoffmenge **n**. Ergänzen Sie die folgende Tabelle mit den berechneten Werten.

Chemikalien	M [g/mol]	n [mol]	m [g]	V [ml]
Sulfanilsäure	173,19	0,01		
Na ₂ CO ₃	105,99	0,005		
Wasser				15
NaNO ₂ (als 1,25 M Lösung)				8
Eis			13	
HCl (konz.)				2,1
2-Naphthol	144,17	0,01		
NaOH (2N)	40,00	0,02		10
NaCl	58,50	0,1		

4.2 Durchführung

0,01 mol Sulfanilsäure und 0,005 mol Natriumcarbonat werden in einem 100 ml Kolben in 15 ml Wasser gelöst (evtl. in der Hitze). Bei 15° C gibt man unter Rühren 8 ml einer 1,25 M Natriumnitritlösung zu und rührt ca. eine Minute (**Beobachtung?**). Diese Lösung gibt man unter starkem Rühren zu einer Mischung aus 13 g Eis und 2,1 ml konz. Salzsäure. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei 0° C gerührt (**Beobachtung?**).

0,01 mol 2-Naphthol werden in 10 ml einer 2 N Natriumhydroxid-Lösung in einem kleinen Becherglas gelöst. Diese Lösung tropft man rasch bei 2° C der Diazosulfanilsäure-Suspension zu. Dabei soll die Temperatur nicht über 8° C steigen (**Beobachtung?**). Nach 20 min erhitzt man die gebildete Farbstoffsuspension im Wasserbad auf 60° C und gibt portionsweise 0,1 mol Kochsalz zu. Die Lösung lässt man unter Rühren etwas abkühlen und filtriert den Niederschlag über einen Büchnertrichter mit Filterpapier ab.

Hinweise zur Entsorgung:

In diesem Versuch werden alle flüssigen Abfälle in den wässrigen Abfall entsorgt. Die großen Kanister dafür befinden sich in den Abzügen. Die Geräte werden in diesem Versuch mit Wasser gespült und das Spülwasser wird ebenfalls in den wässrigen Abfall entsorgt. Die Feststoffabfälle gehören in die dafür vorgesehene blaue Feststofftonne.

Achtung: Niemals Abfälle ins Waschbecken kippen!

5. Auswertung

5.1 Beobachtungen

Notieren Sie ihre Beobachtungen während der Versuchsdurchführung (z.B. Farb- oder Konsistenzveränderungen)!

5.2 Azofarbstoff β -Naphtholorange als Indikator

Man gibt eine Spatelspitze des synthetisierten Farbstoffs in einen kleinen Erlenmeyerkolben und gibt ca. 10 ml Wasser hinzu. Die entstandene Farbstofflösung verteilt man auf 2 Reagenzgläser. Anschließend werden in ein Reagenzglas 3 Tropfen Salzsäure und das andere 3 Tropfen Ammoniak gegeben und geschüttelt.

Notieren und erläutern Sie ihre Beobachtungen:

Farbe der Lösung bei

- Zugabe von HCl:

- Zugabe von NH_3 :

6. Literatur

- [1] H. G. O. Becker, et. al., *Organikum*,. 19. Aufl., Barth, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1993.
- [2] T. Wieland, W. Sucrow, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 1982.

Versuch 5

Polymerisation von Methylmethacrylat und anschließende Depolymerisation

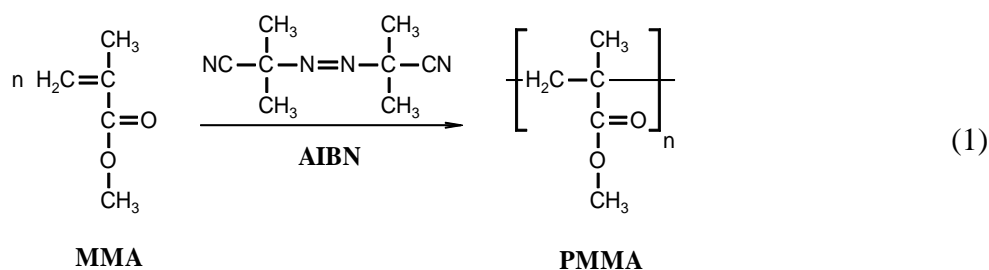
1. Zielsetzung

In diesem Versuch sollen klassische Lerninhalte zum Thema radikalische Polymerisation vermittelt werden. Zunächst werden verschiedener Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Poly(methylmethacrylat) durchgeführt. Anschließend wird das Polymer durch Pyrolyse ins Ausgangsmonomer zerlegt und die verwendeten Lösungsmittel werden umweltgerecht wiedergewonnen. Der Versuch gliedert sich folgendermaßen:

1. Polymerisation in Lösung
2. Polymerisation in Substanz, Herstellung einer Plexiglas[®] scheibe
3. Depolymerisation und Wiedergewinnung der Lösungsmittel

2. Die radikalische Polymerisation

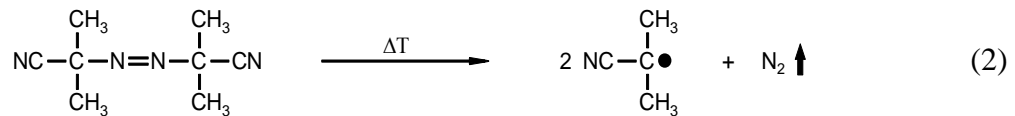
Da heute alle wesentlichen Gesetzmäßigkeiten der radikalischen Polymerisation bekannt sind, eignet sich diese Reaktionsart besonders gut, um eine Reihe von Definitionen, Begriffen, Methoden und Denkweisen der Polymerisation zu erläutern und einzuüben. Als praktisches Beispiel wurde die Umsetzung von Methylmethacrylat (MMA) mit Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) zu Poly(methylmethacrylat) (PMMA) gewählt:



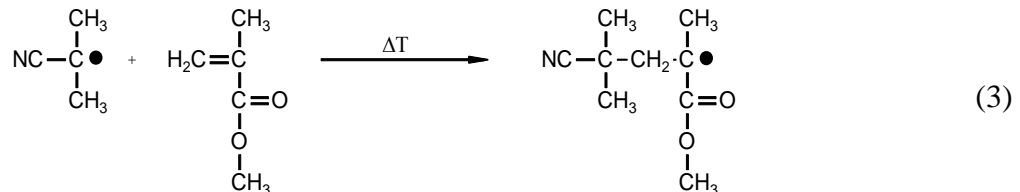
Die Polymerisation verläuft nach einem Radikalkettenmechanismus, genau wie die als Schulbeispiel bekannte Chlorknallgasreaktion. Wie sich gezeigt hat, setzt sich diese Bruttoreaktion aus mehreren Teilschritten zusammen: Wie bei allen Kettenreaktionen unterscheidet man den Kettenstart, das Kettenwachstum und den Kettenabbruch.

2.1. Der Kettenstart

Als Kettenstarter dienen so genannte Initiatoren. Hierbei handelt es sich um niedermolekulare Substanzen, die beim Erwärmen oder bei Lichteinwirkung in Radikale zerfallen. Als Initiatoren können z. B. Peroxide, Persulfate und Azoverbindungen dienen. Wegen seiner bequemen Handhabung und des übersichtlichen Zerfallsverlaufs zählt AIBN zu den am häufigsten angewendeten Initiatoren. Der Zerfall von AIBN erfolgt nach folgender Gleichung:

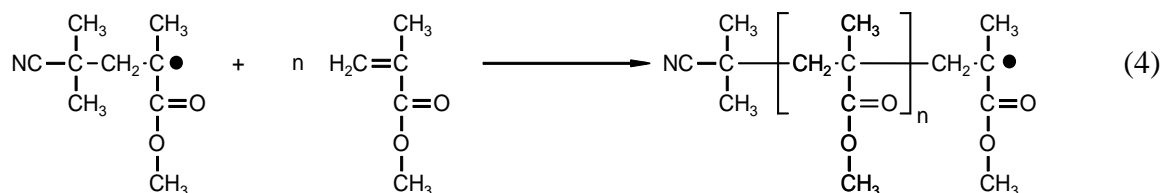


Die Initiatorradikale reagieren nun mit dem Monomer (abgekürzt M) unter Öffnung der Doppelbindung. Dabei bildet sich eine σ -Bindung zwischen dem Radikal $\text{R}\cdot$ und M. Gleichzeitig entsteht eine neue Radikalstelle am Monomer:



2.2. Das Kettenwachstum

Kettenwachstum erfolgt durch Anlagerung weiterer Monomere an das im Startschritt gebildete Monomerradikal:



Ein wachsendes Radikal, das n Monomermoleküle addiert hat, bezeichnet man als Polymerradikal P_n^* . Allgemein lässt sich dann die Wachstumsreaktion folgendermaßen formulieren:



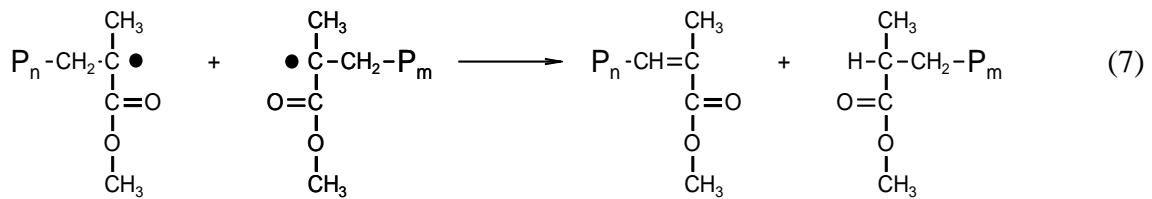
Da bei jedem Additionsschritt wieder ein wachstumsfähiges Radikal entsteht, liegen die charakteristischen Gegebenheiten einer Kettenreaktion vor. Der entscheidende Unterschied zu einer niedermolekularen Kettenreaktion, wie etwa der Chlorknallgasreaktion, liegt in der Bildung von chemischen Bindungen zwischen den Gliedern der Reaktionskette.

2.3. Der Kettenabbruch

Die Kette bricht ab, wenn zwei Polymerradikale miteinander reagieren. Dies ist auf zweierlei Weise möglich. Entweder die beiden Radikale kombinieren miteinander (Rekombination)



oder es wird ein Wasserstoffatom von einer Kette auf die andere übertragen (Disproportionierung).



2.5 Polymerisationsverfahren

Polyreaktionen können in einer Reihe von Reaktionsmedien ausgeführt werden: in Substanz, in Suspension, in Lösungs- und Fällungsmitteln, in Emulsion und in seltenen Fällen auch im kristallinen oder Gaszustand. Die Auswahl des Mediums richtet sich zum einen nach den Eigenschaften der Monomeren und Polymeren, aber auch nach den verfahrenstechnischen Bedingungen (Abführen der Reaktionswärme usw.), der erforderlichen Aufarbeitung der gebildeten Polymere und schließlich nach der vom Verarbeiter gewünschten Lieferform der Polymere (Granulat, Lösung usw.). Ein und dasselbe Monomer wird daher oft nach verschiedenen Verfahren polymerisiert.

2.5.1 Polymerisation in Substanz

Polyreaktionen reiner Monomere werden Polyreaktionen *in Masse* oder *in Substanz* genannt (engl.: bulk polymerization). Bei Polymerisationen sind die reinen Monomere bei Raumtemperatur in der Regel flüssig, die reinen Polymeren aber fest. Bei hohen Umsätzen erhält man dann im Reaktor einen „Block“ des Polymerisats. Masse-Polymerisationen wurden daher im Deutschen früher auch Blockpolymerisationen genannt. Da nur Monomere, Polymere und (meist) Initiatoren anwesend sind, entstehen in der Regel sehr reine Produkte. Bei Massepolymerisationen wird aber auch viel Polymerisationswärme erzeugt, die in großen technischen Anlagen nicht schnell genug abgeführt werden kann. Lokale Überhitzungen können je nach System und Umsätzen zu multimodalen Molmassenverteilungen und Verzweigungen des Polymeren führen. Die Polymerisation wird daher oft bei Umsätzen von 40-60 % abgebrochen und das restliche Monomer abgezogen. Alternativ wird oft in zwei Stufen polymerisiert: in einer ersten Stufe in großen Kesseln bis zu einem mittleren Umsatz, in der zweiten Stufe dann in dünnen Schichten.

Die Polymerisation in Masse verwendet man bei der Darstellung von Polystyrol PS, Poly(methylmethacrylat) PMMA und Poly(vinylchlorid) PVC.

2.5.2 Polymerisation in Suspension

Suspensions-Polymerisationen sind „wassergekühlte“ Masse-Polymerisationen. Das Suspendieren eines wasserunlöslichen Monomeren in Wasser unter Zusatz eines Suspensionsmittels und Rühren teilt den Reaktionsraum in viele kleine Monomertröpfchen mit Durchmessern von 0,001-1 cm auf; die Polymerisationswärme kann dadurch viel besser abgeführt werden. Die Polymerisation wird in den Monomertröpfchen durch radikalische „öllösliche“ Initiatoren gestartet. Nach der Polymerisation haben sich die Tröpfchen in Perlen von meist 50-400 µm Durchmesser verwandelt, weshalb das Verfahren auch Perlpolymerisation (engl.: bead polymerization) genannt wird. Das Zusammenkleben der Monomertröpfchen wird durch Suspensionsmittel verhindert.

2.5.3 Polymerisation in Emulsion

Emulsionspolymerisationen sind radikalische Polymerisationen von in Wasser emulgierten, wasserunlöslichen Monomeren. Bei Emulsionspolymerisationen läuft die Polymerisation im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation nicht in den Monomertröpfchen (1000-10000 nm Durchmesser), sondern in kleinen Mizellen bzw. Latexteilchen (4-10 nm Durchmesser) ab. Nach der Polymerisation besitzen die Polymerpartikel gewöhnlich Durchmesser von 0,01-10 µm, bei speziellen Verfahren auch bei bis zu 100 µm. Diese Polymerpartikel sind in der wässrigen Phase dispergiert; sie werden auch Polymerdispersionen, Polymerlatices, Emulsionspolymere oder einfach Polymerkolloide genannt (Beispiel: Anstrichfarben).

2.5.4 Polymerisation in Lösungs- und Fällungsmitteln

Werden die Monomere und der Initiator in einem Lösungsmittel gelöst und polymerisiert, spricht man von Polymerisation in Lösung. Dadurch wird die Wärmeübertragung durch die Anwesenheit des Lösungsmittels erleichtert und die Viskosität des Mediums herabgesetzt. Nachteilig ist, dass die verwendeten Lösungsmittel anschließend aufwendig entfernt werden müssen. Aus diesem Grunde führt man Polymerisationen in Lösungsmitteln in der Regel nur dann aus, wenn das Polymere gleich in Lösung verbleiben kann, z.B. bei Lackharzen. Derartige Harze werden aber wegen der Herstellungskosten und wegen des Umwelt- und Arbeitsplatzschutzes zunehmend durch Anstrichfarben auf wässriger Basis (Dispersionen) ersetzt.

Fällungspolymerisationen laufen unter Ausfällung des Polymeren aus der Schmelze oder Lösung des Monomeren ab. Einige Polymere wie z.B. Poly(vinylchlorid) PVC, Poly(acrylnitril) PAN, Poly(tetrafluorethylen) PTFE sind in ihren eigenen Monomeren unlöslich und fallen daher bei der Polymerisation schon bei sehr geringen Umsätzen aus. Die Polymerisation läuft im ausgefallenen Polymerisat weiter. Vorteilhaft ist, dass die Polymeren bei der Fällungspolymerisation direkt in fester Form anfallen, so dass die bei Massepolymerisationenerforderliche Zerkleinerung des Polymerisats entfällt. Aus diesem Grunde führt man auch oft Polymerisationen unter Zusatz von Fällungsmitteln für die Polymeren aus, die aber Lösungsmittel für die Monomeren sein müssen.

2.5.5 Polymerisationen in Gasphasen

Bei Gasphasen-Polymerisationen werden gasförmige Monomere verwendet. Die entstehenden Polymerisate sind nicht flüchtig und fallen schon bei niedrigen Umsätzen aus.

2.6 Depolymerisation durch Pyrolyse

Eine heute bereits im technischen Maßstab durchgeführte Methode zum Recycling von Alt-Plexiglas[®] ist die Pyrolyse. Die Polymerisationsreaktion (1) konkurriert bei höherer Temperatur mit ihrer Rückreaktion, der Depolymerisation. Oberhalb von 220°C, der so genannten Ceiling-Temperatur läßt sich PMMA vollständig in sein Ausgangsmonomer MMA zerlegen. Bei den Massenkunststoffen PS oder PE liegt die Ceiling-Temperatur jedoch zu hoch, um ein solches Monomer-Recycling ohne thermischen Abbau der Monomere durchführen zu können.

3. Versuchsdurchführung

3.1. Radikalische Polymerisation von MMA in Lösung

a) Chemikalien und Geräte

Chemikalien: Methylmethacrylat (entstabilisiert), AIBN, Toluol, Methanol

Geräte: Reaktionskolben (100 ml) mit Rückflusskühler, Rührfische, Messzylinder, Becherglas

b) Durchführung

In einem 100 ml Kolben mit kleinem Rührfisch und Rückflusskühler werden 20 ml MMA mit einer Spritze in 40 ml Toluol vorgelegt und mit 0,3 g AIBN versetzt. Mit einem Ölbad wird der Ansatz auf 80°C erhitzt (Badtemperatur) und ca. 1,5 Stunden polymerisiert.

Die Reaktionslösung wird anschließend langsam unter heftigem Rühren (großer Rührfisch) in ein Becherglas mit 300 ml Methanol gegeben. Das Polymer fällt dabei aus. Nach längerem Rühren dekantiert man die Lösung ab. Zum Trocknen wird das Polymer in einem 250ml-Einhalskolben gelagert.

Beobachtungen:

3.2 Radikalische Polymerisation von MMA in Substanz, Herstellung einer Plexiglas[®]scheibe

a) Chemikalien und Geräte

Chemikalien: Poly(methyl methacrylat)-Granulat, Methylmethacrylat (entstabilisiert), AIBN

Geräte: 50 ml Einwegglas, Gießform (2 Glasscheiben 10x10cm, Teflonschlauch, dicker Metalldraht, 2 Klammern), Seifenlösung, Spritze

b) Durchführung

30 g einer vorgefertigten hochviskosen Lösung (10 g PMMA-Granulat in 20 g entstabilisiertem MMA) werden mit 0,023 g AIBN in einem Einwegglas gut durchmischt (gut umrühren mit Spatel oder Glasstab). Nachdem der Initiator vollständig gelöst ist wird die Mischung mit einer Spritze langsam in die Gießform (Glasplatten vorher mit Seifenlösung behandeln) bis zur Oberkante gegeben.

Die Reaktionsmischung wird in die Halterung in ein Wasserbad gestellt und über Nacht bei 50°C vorpolymerisiert. Zur Vervollständigung der Polymerisation wird die Gießform noch über Nacht bei 80°C in den Trockenofen gestellt. Die Klammern werden anschließend von der noch warmen Form abgenommen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur löst sich die fertige Plexiglas[®]scheibe vom Glas.

Beobachtungen:

3.3 Depolymerisation von PMMA und Wiedergewinnung der Lösungsmittel

Das erhaltene PMMA aus Versuch 3.1 wird in einen 250ml Einhalskolben gegeben. Es wird eine kleine Destillationsbrücke mit Vorlage und Thermometer aufgesetzt und mit einem Heizpilz (Stufe 2) erwärmt. Die Pyrolyse läuft langsam ab. Das entstandene MMA destilliert über (Vorlage mit Eis kühlen) und kann für einen neuen Polymerisationsversuch eingesetzt werden.

Die eingesetzten Lösemittel, die bei der Polymerisation (Versuch 3.1) anfallen, können durch fraktionierte Destillation zurückgewonnen werden (Siedepunkte: Methanol 65°C, MMA 100°C, Toluol 111°C). Die Lösungsmittel können danach wieder verwendet werden.

Beobachtungen:

Destillationsprotokoll:

Notieren Sie bei welcher Kopftemperatur (Thermometer) Monomeres MMA übergeht.

Kopftemperatur [° C]	Entsprechende Substanz



4. Vorbereitende Fragen

(Ohne Beantwortung der Fragen 1-3 keine Zulassung zum Versuch!)

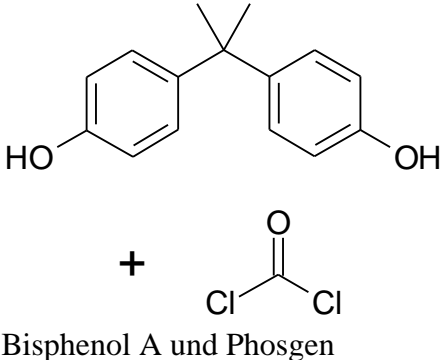
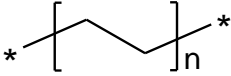
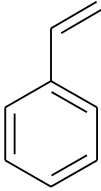
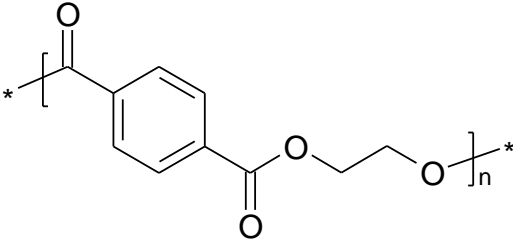
1. Erklären Sie kurz die allgemeine Funktionsweise eines Initiators am Beispiel von AIBN (mit Reaktionsgleichung)!

Gleichung:

2. Beschreiben Sie kurz den Reaktionsverlauf der PMMA-Polymerisation am Beispiel des Kettenwachstumsschritts unter Zuhilfenahme der nötigen Reaktionsgleichungen!

Gleichungen:

3. Ergänzen Sie die folgende Tabelle!

NAME	MONOMERE	POLYMER
Polymethylmetacrylat (PMMA)		
	 <p>Bisphenol A und Phosgen</p>	
		
	 <p>Styrol</p>	
Polyethylen-terephthalat (PET)		

5. Literatur

- [1] J.M.G. Cowie, Chemie und Physik der synthetischen Polymeren. Ein Lehrbuch, Springer-Verlag 1997.
- [2] Manfred D. Lechner, Klaus Gehrke, Eckhard H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag 1996.

Periode		= Hauptgruppen										= Nebengruppen										= Edelgase										Schale
I	II	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ia	Ib	III	IV	V	VI	VII	VIII																	
1 1,008 Wasserstoff	2 6,941 Lithium	3 9,012 Beryllium	4 12 22,990 Natrium	5 23 22,990 Magnesium	6 24 24,305 Natrium	7 25 24,305 Magnesium	8 26 24,305 Magnesium	9 27 24,305 Magnesium	10 28 24,305 Magnesium	11 39,098 Kalium	12 40,078 Calcium	13 69,723 Aluminium	14 10,811 Bor	15 14,007 Stickstoff	16 15,999 Sauerstoff	17 18,998 Fluor	18 4,003 Helium											VIII				
2 69,468 Rubidium	37 87,62 Strontium	38 88,906 Yttrium	39 88,906 Zirkon	40 91,224 Niob	41 92,906 Molybdän	42 95,94 Technetium	43 98,906 Ruthenium	44 101,07 Rhodium	45 102,906 Palladium	46 106,42 Silber	47 107,868 Kupfer	48 108,906 Zink	49 114,82 Indium	50 118,71 Zinn	51 121,75 Antimon	52 127,6 Tellur	53 126,904 Iod	54 131,29 Xenon											IX			
55 132,905 Cäsium	56 137,327 Barium	57 138,906 Lanthan	58 178,49 Hafnium	59 180,948 Tantal	60 183,85 Wolfram	61 186,207 Rhenium	62 192,22 Iridium	63 195,08 Platin	64 196,967 Gold	65 200,59 Quecksilber	66 204,383 Thallium	67 207,2 Blei	68 208,98 Bismut	69 208,982 Polonium	70 209,987 Astat	71 222,018 Radon											X					
87 223,02 Francium	88 226,025 Radium	89 227,028 Actinium	90 232,04 Thorium	91 231 Protactinium	92 238,03 Uran	93 237 Neptunium	94 238,03 Plutonium	95 244 Americium	96 247 Curium	97 251 Berkelium	98 254 Einsteinium	99 257 Fermium	100 260 Mendelevium	101 260 Nobelium	102 260 Lawrencium											XI						

Lanthanide													
58 140,12 Cer	59 140,91 Praseodym	60 144,24 Neodym	61 145 Promethium	62 150,35 Samarium	63 151,96 Europium	64 157,25 Gadolinium	65 158,92 Terbium	66 162,50 Dysprosium	67 164,93 Holmium	68 167,26 Erbium	69 168,93 Thulium	70 173,04 Ytterbium	71 174,97 Lutetium
Actinide													
90 232,04 Thorium	91 231 Protactinium	92 238,03 Uran	93 237 Neptunium	94 244 Plutonium	95 247 Americium	96 251 Curium	97 254 Berkelium	98 257 Einsteinium	99 260 Fermium	100 260 Mendelevium	101 260 Nobelium	102 260 Lawrencium	

Aggregatzustand unter Normalbedingungen:
Fe fest
Hg flüchtig
He gasförmig

* = radioaktives Element

Sicherheitskennzeichnung (R- und S-Sätze)

Hinweise auf besondere Gefahren (R-Sätze)

- R 1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich
- R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
- R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich
- R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
- R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig
- R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig
- R 7 Kann Brand verursachen
- R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
- R 9 Explosionsgefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
- R 10 Entzündlich
- R 11 Leichtentzündlich
- R 12 Hochentzündlich
- R 13 Hochentzündliches Flüssiggas
- R 14 Reagiert heftig mit Wasser
- R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase
- R 16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
- R 17 Selbstentzündlich an der Luft
- R 18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/ leichtentzündlicher Dampf-Luft-Gemische möglich
- R 19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden
- R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen
- R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
- R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R 23 Giftig beim Einatmen
- R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut
- R 25 Giftig beim Verschlucken
- R 26 Sehr giftig beim Einatmen
- R 27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
- R 28 Sehr giftig beim Verschlucken
- R 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
- R 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
- R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
- R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase

- R 33 Gefahr kumulativer Wirkungen
- R 34 Verursacht Verätzungen
- R 35 Verursacht schwere Verätzungen
- R 36 Reizt die Augen
- R 37 Reizt die Atmungsorgane
- R 38 Reizt die Haut
- R 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
- R 40 Irreversibler Schaden möglich
- R 41 Gefahr ernster Augenschäden
- R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich
- R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
- R 44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß
- R 45 Kann Krebs erzeugen
- R 46 Kann vererbare Schäden verursachen
- R 47 Kann Mißbildungen verursachen
- R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
- R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
- R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen
- R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen
- R 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
- R 63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen

Kombination der R - Sätze

- R 14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase
- R 15/29 Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und leichtentzündlicher Gase
- R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
- R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- R 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- R 23/24 Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken
- R 24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- R 23/26 Giftig beim Einatmen und Verschlucken

R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 26/27	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 27/28	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 26/28	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken
R 26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane
R 37/38	Reizt die Atmungsorgane und die Haut
R 36/38	Reizt die Augen und die Haut
R 36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
R 42/43	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
R 48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
R50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R E22	Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R E20/22	Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und beim Verschlucken
R E48/23/25	Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

- S 1 Unter Verschuß aufbewahren
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
- S 3 Kühl aufbewahren
- S 4 Von Wohnplätzen fernhalten
- S 5 Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
- S 6 Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten
- S 8 Behälter trocken halten
- S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
- S 14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen vom Hersteller anzugeben)
- S 15 Vor Hitze schützen
- S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen

- S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
- S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken
- S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen
- S 22 Staub nicht einatmen
- S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnungen sind vom Hersteller anzugeben)
- S23.2 Dampf nicht einatmen
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden
- S 26 Bei Berührung mit den Augen, gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
- S 30 Niemals Wasser hinzugießen
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
- S 34 Schlag und Reibung vermeiden
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (vom Hersteller anzugeben)
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen
- S 42 Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (geeignete Bezeichnungen von Hersteller anzugeben)
- S 43 Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: Kein Wasser verwenden)
- S 44 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
- S 48 Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben)
- S 49 Nur im Originalbehälter aufbewahren
- S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 51 Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden

- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.- Nur für den berufsmäßigen Verwender-.
- S 60 Dieser Stoff und / oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen

Kombination der S-Sätze

- S 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren
- S 3/7/9 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 3/9 Behälter an einem kalten, gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 3/14 An einem kühlen Ort entfernt von ... aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muß, sind vom Hersteller anzugeben)
- S 3/9/14 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muß, sind vom Hersteller anzugeben)
- S 3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kalten, gut gelüfteten Ort entfernt von ... aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muß, sind vom Hersteller anzugeben)
- S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten
- S 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen
- S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
- S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
- S 36/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S 47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C (vom Hersteller anzugeben) aufbewahren