

Sicher arbeiten mit Gefahrstoffen

(Sekundarstufe II)

KLAUS-GÜNTER HÄUSLER

Problemsicht

Mit der Erweiterung der Gültigkeit der Gefahrstoffverordnung auf den Lehrbereich bekam die Besinnung auf die Grundzüge des Umgangs mit Gefahrstoffen neue Impulse. Dieser Lernprozess ist jedoch noch nicht abgeschlossen. Beim Umgang mit Chemikalien sollte gelten: „Ein Stoff ist solange als gefährlich anzusehen, bis seine Unbedenklichkeit nachgewiesen ist.“

Tatsächlich wird aber an vielen Stellen so verfahren, als müssen Einschränkungen im Umgang mit Stoffen erst erfolgen, wenn eine Gefährdung nachgewiesen ist. Diese Denkweise zeigt sich zum Beispiel darin, dass neben den verschiedenen Gefahrstoffsymbolen sehr giftig, giftig, gesundheitsschädlich, umweltgefährdend usw. ein Symbol für die nachgewiesene Unbedenklichkeit fehlt. Daher werden nicht gekennzeichnete Stoffe wie ungefährliche Stoffe gehandhabt.

Wenn aber kein Unterschied in der Kennzeichnung von unbekannten und bekannterweise ungefährlichen Stoffen besteht, muss mit unbekannten Stoffen verfahren werden wie mit gefährlichen Stoffen. Die Gefahrstoffverordnung regelt diesen Umgang:

„Das Arbeitsverfahren ist so zu gestalten, dass gefährliche Gase, Dämpfe oder Schwebstoffe nicht frei werden, soweit dies nach dem Stand der Technik möglich ist. Das Arbeitsverfahren ist ferner so zu gestalten, dass die Arbeitnehmer mit gefährlichen festen oder flüssigen Stoffen oder Zubereitungen nicht in Hautkontakt kommen, soweit dies nach dem Stand der Tech-

nik möglich ist.“ (§19 Abs. 1 GefStoffV)

Wichtigste Vorgabe an das Arbeitsverfahren ist das „Nicht-Frei-Werden“ von gefährlichen Stoffen. Das erreicht man am besten durch Benutzung geschlossener Apparaturen.

Hier soll nun an Beispielen aus der organischen Chemie gezeigt werden, wie das durch Verwendung der Halbmikrotechnik im Schulunterricht /1/ auch in Schülerübungen erreichbar ist /2/.

Synthese von Essigsäureethylester aus Ethanol und Essigsäureanhydrid, seine Abtrennung und Identifikation

Synthese

Ein Weg zur Synthese eines symmetrischen Esters geht meistens von dem Alkohol und der Carbonsäure aus. Im Falle des Essigsäureethylesters erhält man ein Gleichgewicht, bei dem noch erhebliche Teile der Ausgangsstoffe nicht umgesetzt bleiben. Will man je-

doch eine höhere Ausbeute an Ester erzielen, kann man mit Vorteil Essigsäureanhydrid im Überschuss verwenden.

Zur ersten Beurteilung der Gefährlichkeit der beteiligten Stoffe dienen die Gefährdungsmerkmale, bei Stoffen mit merklichem Dampfdruck auch die MAK-Werte (Maximale Arbeitsplatzkonzentration; s. Tab. 1).

Wegen der niedrigen MAK-Werte von Essigsäure und Essigsäureanhydrid ist die Verwendung einer geschlossenen Apparatur erforderlich, insbesondere weil zur Einstellung des Gleichgewichts der Esterbildung mindestens 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt werden sollte.

Geräte/Hilfsmittel (s. Abb. 1):

- A = Reaktionsgefäß
- B = Flüssigkeitsspritze
- C = Kühler
- D = Kühlwasserausgleich
- E = Vorlage
- F = Reservevolumen
- Siedestein
- Reaktionsgefäß A steht in einem elek-

Tabelle 1

Name	Gefahrensymbol	MAK (ppm)	Siedetemperatur [°C]
Essigsäure	C	10	118
Essigsäureanhydrid	C	5	139
Ethanol	F	1 000	78
Essigsäureethylester	C	400	77
Natronlauge (c=2mol/l)	C		

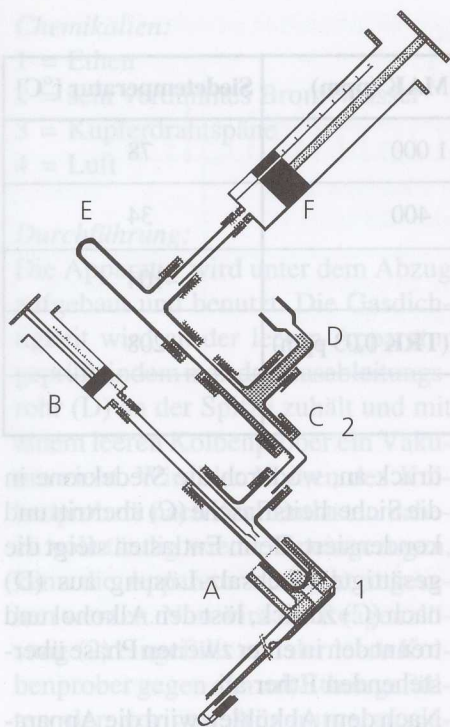


Abb. 1

trischen Ofen (um 90° gedreht gezeichnet). Wegen der in der Halbmikrotechnik verwendeten geringen Stoffportionen (s. u.) sind auch die Sparflamme eines Laborgasbrenners oder Spiritus-Brenners möglich.

Chemikalien:

- 1 = Essigsäureanhydrid (C; 1 ml)
2 = Ethanol (F; 2 ml)

Durchführung:

Als Erstes wird die Dichtigkeit der leeren Apparatur geprüft, wobei mit der 50 ml Spritze (D) etwa 1 Minute maximales Vakuum gezogen wird. Nach der Entlastung muss ein leichtgängiger Kolben mit Silikondichtung durch den Unterdruck auf etwa 5 ml bis 6 ml Rest wieder hineingesaugt werden. Schiebt man den Kolben ganz hinein, darf die Spritze (B) nicht herausgedrückt werden. Dann werden 1 ml Essigsäureanhydrid (1) und 2 ml Ethanol (2) unter den Abzug mit Pipetten aufgesaugt und zusammen mit einem Siedesteinchen in die Apparatur eingesetzt. Man verschließt die Apparatur sorgfältig, gibt die Hälfte des Ethanols zum Anhydrid und heizt mit dem Halbmikroofen mit maximaler Spannung (24 V) schnell auf. Sobald man eine Siedekrone oberhalb des Ofens

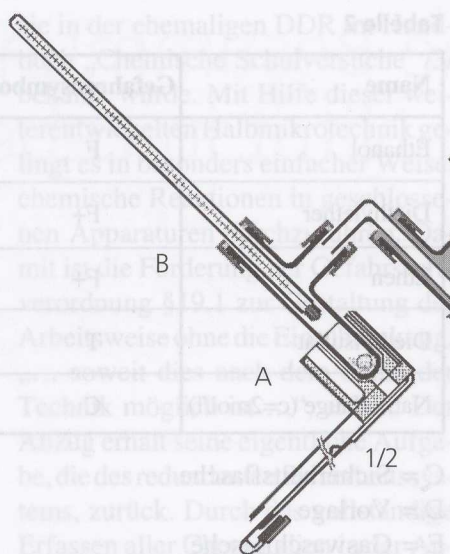


Abb. 2

erkennen kann, nimmt man die Spannung auf ca. 12 V zurück. Ohne das Sieden zu unterbrechen, erhitzt man mindestens 5 Minuten. Danach gibt man die zweite Hälfte des Ethanols hinzu und erhitzt nochmals 5 Minuten.

Abtrennung durch Destillation

Geräte/Hilfsmittel (s. Abb. 2):

- A = Reaktionsgefäß
B = Thermometer
C = Kühler
D = Kühlwasserausgleich
E = Vorlage
F = Reservevolumen
Siedestein

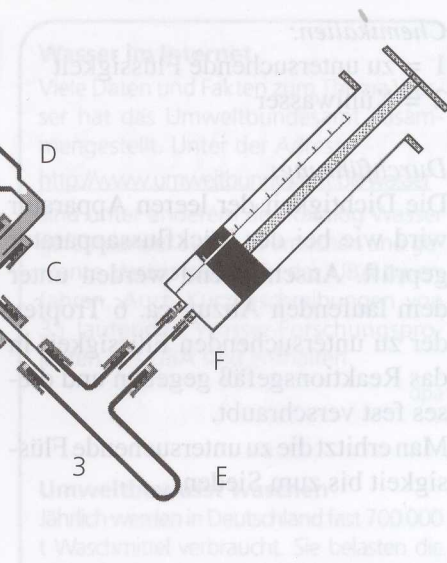
Chemikalien:

- 1/2 = Lösungsgemisch: Essigsäureanhydrid/Ethanol/Ester
3 = Ester

Durchführung:

Nach kurzem Abkühlen wird die Spritze (B, erste App.) gegen das Thermometer (B) ausgetauscht und ein neuer Siedestein hinzugegeben.

Die Vorlage (E, erste App.) wird in die Position F (s. Abb. 2) gedreht. Durch langsames Aufheizen destilliert man ca. 2 ml des Produktgemisches ab. Die dicht beieinanderliegenden Siedetemperaturen von Ester, Ethanol, Wasser und Essigsäure und der kurze Trennweg mit geringer Trennleistung lassen die Isolierung eines reinen Esters nicht zu. Daher werden nach dem Abkühlen etwa 2 ml Natronlauge (C, 2 mol/l)



zugegeben, die die Säure bindet und den Alkohol löst. Dabei trennt sich das Destillat in zwei Phasen, deren obere in eine geschlossene Apparatur zur Bestimmung der Siedetemperatur überführt wird.

Identifikation durch Bestimmung der Siedetemperatur

Geräte/Hilfsmittel (s. Abb. 3):

- A = Reaktionsgefäß
B = Thermometer
C = Außenkühler
D = Kühlwasserausgleich
E = Verbindungsstück
F = Reservevolumen
Siedestein

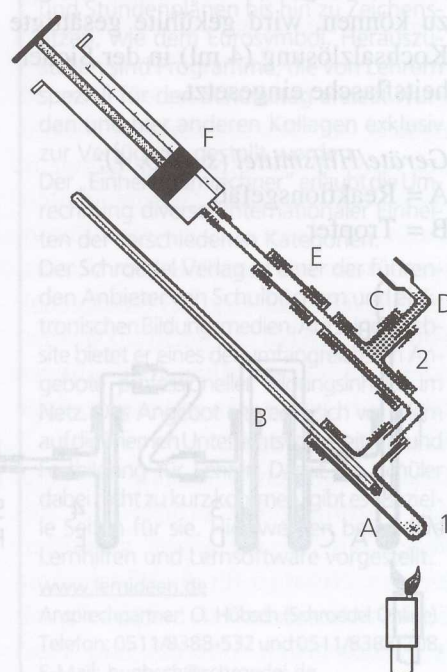


Abb. 3

Chemikalien:

- 1 = zu untersuchende Flüssigkeit
2 = Kühlwasser

Durchführung:

Die Dichtigkeit der leeren Apparatur wird wie bei der Rückflussapparatur geprüft. Anschließend werden unter dem laufenden Abzug ca. 6 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Reaktionsgefäß gegeben und dieses fest verschraubt.

Man erhitzt die zu untersuchende Flüssigkeit bis zum Sieden

Synthese von Ethen und Diethylether aus Ethanol unter Mitwirkung von Schwefelsäure

Diethylether entsteht beim Erhitzen von Ethanol mit konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 140 °C, wobei als Nebenprodukt Ethen gebildet wird. Beachtenswert ist, dass Diethylsulfat entstehen könnte, das beim Menschen als krebserregend gilt (TRGS 905 Klasse K2). Es empfiehlt sich daher auch hier, eine geschlossene Apparatur zu verwenden, wobei dem Umstand Rechnung getragen werden muss, dass bei der Nebenreaktion gasförmiges Ethen gebildet wird (s. Tab. 2).

Um den niedrig siedenden und gut wasserlöslichen Ether zu kondensieren und als getrennte Phase auffangen zu können, wird gekühlte gesättigte Kochsalzlösung (4 ml) in der Sicherheitsflasche eingesetzt.

Geräte/Hilfsmittel (s. Abb. 4):

- A = Reaktionsgefäß
B = Tropfer

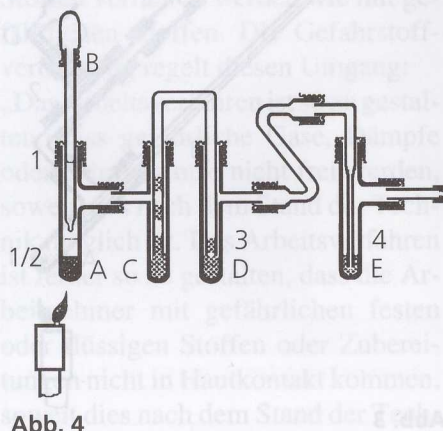


Abb. 4

Tabelle 2

Name	Gefahrensymbol	MAK (ppm)	Siedetemperatur [°C]
Ethanol	F	1 000	78
Diethylether	F+	400	34
Ethen	F+		-104
Diethylsulfat	T	(TRK 0,03 ppm)	208
Natronlauge (c=2mol/l)	C		

C = Sicherheitsflasche

D = Vorlage

E = Gaswaschflasche

F = Reservevolumen

Chemikalien:

- 1 = Ethanol (F; 2 ml)
2 = konz. Schwefelsäure (C; 0,5 ml)
3 = gekühlte gesättigte Kochsalzlösung (4 ml)
4 = stark verdünnte alkalische Kaliumpermanganatlösung (Baeyersche Probe; C; 2 ml)
5 = zu Beginn leer, dann Ethen

Durchführung:

Die leere Apparatur wird auf Dichtigkeit geprüft. Anschließend die Chemikalien 1 bis 4 in die entsprechenden Reaktionsgefäße gegeben und die Apparatur fest verschlossen. Dann erhitzt man vorsichtig die Schwefelsäure (A) mit dem Ethanol (B) 5 Minuten so, dass die Siedekrone nicht aus dem Reaktionsgefäß A austritt. Dabei wird bereits etwas Ethen gebildet, das eine Verfärbung der Baeyerschen Probe in der Gaswaschflasche (E) bewirkt. Gegen Ende der Reaktion legt man durch Ziehen am Kolben des Reservevolumens (F) einen leichten Unter-

druck an, wodurch die Siedekrone in die Sicherheitsflasche (C) übertritt und kondensiert. Beim Entlasten steigt die gesättigte Kochsalz-Lösung aus (D) nach (C) zurück, löst den Alkohol und trennt den in einer zweiten Phase überstehenden Ether ab.

Nach dem Abkühlen wird die Apparatur unter dem Abzug geöffnet. Das überschüssige Ethen im Kolben (F) verbrennt mit leuchtender Flamme. Die überstehende Ether-Phase überführt man in die Apparatur zur Bestimmung des Siedepunktes unbekannter Flüssigkeiten (s. Abb. 3) wie oben dargestellt.

Die geschlossene Apparatur (s. Abb. 4) gestattet es, das entstehende Gas aufzufangen und weiter zu untersuchen. Dazu ist die nachfolgend beschriebene Apparatur (s. Abb. 5) brauchbar.

Untersuchung eines brennbaren Gases auf weitere Eigenschaften

Geräte/Hilfsmittel (s. Abb. 5):

- A = Kolbenprober
B = Verbindungsstück
C = Gaswaschflasche
D = Gasableitungsrohr

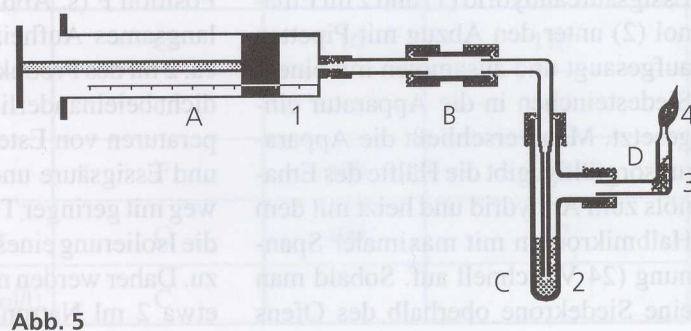


Abb. 5

Chemikalien:

- 1 = Ethen
- 2 = sehr verdünntes Brom-Wasser
- 3 = Kupferdrahtspäne
- 4 = Luft

Durchführung:

Die Apparatur wird unter dem Abzug aufgebaut und benutzt. Die Gasdichtigkeit wird an der leeren Apparatur geprüft, indem man das Gasableitungsrohr (D) an der Spitze zuhält und mit einem leeren Kolbenprober ein Vakuum zieht. Wird der Kolben des Kolbenprobers nach dem Entlasten nahezu vollständig wieder hineingezogen, kann die Apparatur als dicht angesehen werden. Nun wird die Reagenzlösung (2) eingefüllt und der leere Kolbenprober gegen den mit Ethen gefüllten der vorigen Apparatur ausgetauscht. Das Ethen wird langsam durch die Reagenzlösung geleitet und nach Passieren des Gasableitungsrohres mit Kupferspänen (Rückschlagsicherung) an der Luft entzündet.

Entsorgung:

Die bromhaltige Lösung wird zur Entsorgung in ein Sammelgefäß für bromhaltige Lösemittel gegeben. Alle übrigen Lösungen werden vorsichtig mit Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Alle organischen Stoffe haben die Wassergefährdungsklasse 0 und sind natürlich vorkommende Stoffe, für die im Abwasser biologische Abbaumechanismen bestehen. Wegen der geringen Konzentration und Stoffportionen können die neutralisierten Lösungen ins Abwasser gegeben werden.

Zusammenfassung

Halbmikrotechnik hat eine lange Tradition. Für alle Halbmikrosysteme gilt die Minimierung von Gefahrstoffen. Sie sind daher besonders für Schülerübungen geeignet. Mit den neuen Möglichkeiten der Videodarstellung sind sie auch in der Demonstration einsetzbar.

Die hier vorgestellten Geräte sind eine Weiterentwicklung der Technik, wie

sie in der ehemaligen DDR im Handbuch „Chemische Schulversuche“ /3/ bekannt wurde. Mit Hilfe dieser weiterentwickelten Halbmikrotechnik gelingt es in besonders einfacher Weise, chemische Reaktionen in geschlossenen Apparaturen durchzuführen. Damit ist die Forderung der Gefahrstoffverordnung §19.1 zur Gestaltung der Arbeitsweise ohne die Einschränkung, „... soweit dies nach dem Stand der Technik möglich ist ...“, erfüllt. Der Abzug erhält seine eigentliche Aufgabe, die des redundanten Sicherheitssystems, zurück. Durch das vollständige Erfassen aller Chemikalien in der Apparatur wird zudem deutlich, dass der Chemieunterricht auch für die Entsorgung aller darin befindlicher Chemikalien zuständig ist, indem sie in Stoffe überführt werden, die bereits in der Natur vorhanden sind. Damit wird klar, dass die Entsorgung von Chemikalien noch mehr Kenntnisse über Stoffe und Natur beim Experimentator erfordert als ihre Herstellung, wenn er der Forderung nach Nachhaltigkeit gerecht werden will /4/.

Anmerkungen/Literatur

- /1/ Firma HMTc Halbmikrotechnik Chemie; Eickenbecker Str. 7c, D-48317 Drensteinfurt. URL: <http://www.xprezz.com/hmtc> E-Mail: haeusler@xprezz.com
- /2/ Weitere Experimente: URL: http://www.tossnet.de/chemie/chemie/struktur/h152_i.htm
Die Website kann mit anderen Websites zusammen als CD-ROM zum Preis von 8,00 DM bei Firma HMTc angefordert werden.
- /3/ Stapf; Keune; Kuhnert: „Chemische Schulversuche“. – Bd. 4. – Verlag Harri Deutsch. – Thun, 1975
- /4/ URL: http://www.tossnet.de/chemie/chemie/struktur/h131_i.htm

Wasser im Internet

Viele Daten und Fakten zum Thema Wasser hat das Umweltbundesamt zusammengestellt. Unter der Adresse <http://www.umweltbundesamt.de/wasser>

sind unter anderem der Katalog Wasser gefährdender Stoffe zu erreichen und geplante Veranstaltungen des UBA zu erfahren. Auch Kurzbeschreibungen von 35 laufenden Wasser-Forschungsprojekten des UBA sind enthalten.

dpa

Umweltbewusst waschen

Jährlich werden in Deutschland fast 700 000 t Waschmittel verbraucht. Sie belasten die Umwelt, auch durch die häufig einhergehende Energie- und Wasserverschwendung. Wie man sauber waschen und dabei Umwelt und Geldbeutel schonen kann, erläutert das Umweltbundesamt (UBA) in einem kostenlosen Faltblatt. „Umweltbewusst waschen – Umwelt weniger belasten“ ist erhältlich beim Zentralen Antwortdienst des UBA, Postfach 33 00 22, 14191 Berlin, Fax (030) 8903-2912.

Internet:

<http://www.umweltbundesamt.de>**Kostenlose Spitzensoftware für den Unterrichtsaltag**

Langes Suchen hat für Lehrer jetzt ein Ende. Auf der Website des Schroedel Verlages finden Sie unter der Rubrik „Lehrertools“ eine hervorragende Auswahl nützlicher Software zum kostenlosen Download:

www.schroedel.de/lehrertools

Das Angebot dieser Tools reicht von Vorlagen für die Erstellung von Zeugnissen und Stundenplänen bis hin zu Zeichensätzen, wie dem Eurosymbol. Herauszustellen sind Programme, die von Lehrern speziell für den Schulalltag erstellt wurden und hier anderen Kollegen exklusiv zur Verfügung gestellt werden.

Der „Einheitenumrechner“ erlaubt die Umrechnung diverser internationaler Einheiten der verschiedenen Kategorien.

Der Schroedel Verlag ist einer der führenden Anbieter von Schulbüchern und elektronischen Bildungsmedien. Auf seiner Website bietet er eines der umfangreichsten Angebote professioneller Bildungsinhalte im Netz. Das Angebot erstreckt sich vor allem auf die Themen Unterrichtsvorbereitung und Fortbildung für Lehrer. Damit die Schüler dabei nicht zu kurz kommen, gibt es spezielle Seiten für sie. Hier werden besonders Lernhilfen und Lernsoftware vorgestellt.

www.lernideen.de

Ansprechpartner: O. Hübsch (Schroedel Online)
Telefon: 0511/8388-532 und 0511/8388-208,
E-Mail: huebsch@schroedel.de