

Darstellung eines Esters und Aufarbeitung von Bleiabfällen [1]

Autor: Florian KLUIBENSCHEDL

Bericht verfasst am: 16. März 2019

Versuchsdurchführung am: 14. März 2019
Gruppe, Matrikelnummer: 3, 11805747
Lehrveranstaltung: PR Allgemeine Chemie A
Institut: Allgemeine, Anorganische
und Theoretische Chemie
Assistent: Viertl Wolfgang

Zusammenfassung

Da sich die Chemie mit den Eigenschaften von Stoffen beschäftigt, ist es oft notwendig, Stoffe künstlich herzustellen. Die Kenntnis diverser Synthesetechniken ist demnach von großer Bedeutung.

Im Folgenden wird die säurekatalysierte Synthese eines Essigsäurepentylesters ausgehend von Essigsäure und Pentan-1-ol beschrieben. Bei der praktischen Durchführung konnte eine Ausbeute von $\approx 64\%$ erzielt werden. Der Ester war unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure (1:9 - V/V) aber löslich in konz. Essigsäure und Pentan-1-ol. Die Brennprobe zeigte eine mittelmäßige Rußentwicklung. Außerdem roch die erhaltene Lösung stark nach Birne.

Im zweiten Teil wurden Bleiabfälle aus Aufgabe 3 aufgearbeitet, da eine gesättigte PbI_2 Lösung nicht den zulässigen Grenzwert an $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ einhält. Dazu wurde eine Umfällung mit Na_2S zum schwerer löslichen PbS durchgeführt. Die erhaltene Lösung konnte ohne Bedenken in den Abfluss geleert werden.

1 Darstellung eines Esters

1.1 Theoretische Grundlagen

1.1.1 Motivation

Ester stellen eine wichtige organische Stoffgruppe dar und kommen in vielen Bereichen zum Einsatz. So sind sie beispielsweise in Aromastoffen, Weichmachern oder Insektiziden enthalten [2]. Der in diesem Versuch synthetisierte Essigsäurepentylester findet vor allem Verwendung als Lösungsmittel in der Lackindustrie und der Chromatographie und riecht nach Birne [3]. Die Darstellung erfolgt über säurekatalysierte Veresterung von Pentan-1-ol¹ mit Essigsäure - siehe 1.

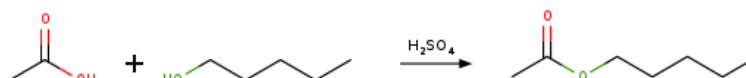


Abbildung 1: Reaktionsgleichung der Darstellung des Essigsäurepentylesters. Anm.: H₂O entsteht als weiteres Reaktionsprodukt

Als Katalysatoren eignen sich Säuren mit schwachen Nukleophilen als Anionen, weswegen in diesem Experiment Schwefelsäure verwendet wurde. Der zugehörige Mechanismus wird im Folgenden beschrieben.

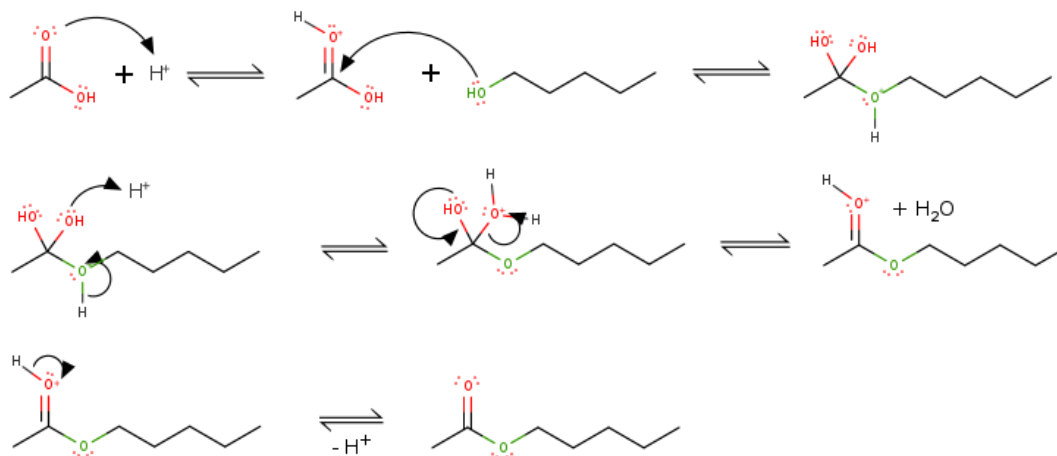


Abbildung 2: Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung [4, S. 208]

Im ersten Schritt wird das O-Atom der Carbonsäuregruppe protoniert. Es folgt ein nukleophiler Angriff des O-Atoms des Alkohols an das elektrophile C-Atom der Carbonsäuregruppe. Im nächsten Schritt wird das H-Atom des O-Atom vom Alkohol (grün) abgespalten und geht formal an ein O-Atom der ehemaligen Carbonsäuregruppe (rot). Es folgt die Abspaltung von H₂O und H⁺.

¹im Folgenden wird der besseren Lesbarkeit wegen Pentan-1-ol mit Pentanol bezeichnet

1.1.2 Ziel des Experiments

Auf Basis der obigen Überlegungen ist das Ziel, einen Essigsäurepentylester mit möglichst großer Ausbeute zu synthetisieren. Außerdem sollen bestimmte Eigenschaften des Esters wie Löslichkeit, Geruch und Brennbarkeit bestimmt bzw. überprüft werden.

1.2 Experimenteller Teil

1.2.1 Verwendete Materialien

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Geräte und Chemikalien

Geräte	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
100 ml Rundkolben	DURAN	konz. H_2SO_4 - 96 % (w/w), $\rho = 1.84 \text{ g mL}^{-1}$	Vorrat
Magnetrührer	CAT M 6.1	Pentanol	Vorrat
50 ml Messzylinder	BRAND	deionisiertes H_2O	Labor
Rührfische		Essigsäure	
Dimrothkühler inkl. Kühlschläuche			
Stativ mit Klammern			
2 Universalklammern			
Heizpilz			
Glasrichter			
Faltenfilter			
600 mL Scheidetrichter			
100 mL Becherglas	DURAN		
Universalindikator-Papier			

1.2.2 Versuchsdurchführung

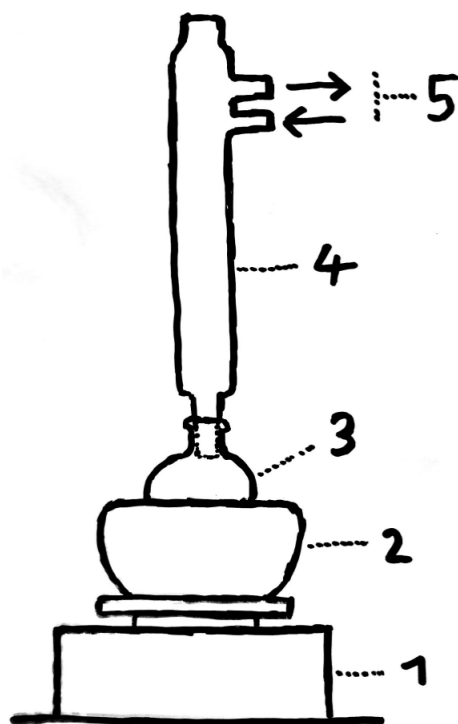


Abbildung 3: schematische Versuchsanordnung: (1) Magnetrührer, (2) Heizpilz, (3) 100 ml Rundkolben, (4) Dimrothkühler, (5) Anschluss der Kühlschläuche inkl. Angabe der Flussrichtung

Die Apparatur wurde wie in Abbildung 3 dargestellt aufgebaut. Dabei wurde insbesondere darauf geachtet, Spannungen zwischen den Glasgeräten zu vermeiden. Die Schliffe wurden gefettet. Die Kühlschläuche wurden wie gezeigt angeschlossen und vor der Befestigung des Kühlers auf Dichtheit überprüft. Rundkolben und Rückflusskühler wurden über Klammern an einem Stativ befestigt. In je einem 50 ml Messzylinder wurden 25 mL konz. Essigsäure und 15 mL Pentanol vorgelegt. 1 mL konz. H_2SO_4 wurden in einem 10 mL Messzylinder bereitgehalten. Die drei Reagenzien wurden in den Rundkolben überführt, ein Rührfisch zugegeben und der Rückflusskühler aufgesetzt. Anschließend wurde mit dem Heizpilz auf Stufe 2 für ca. 45 min unter Rückfluss gekocht. Um den Abkühlvorgang nach dem Kochen zu beschleunigen, wurde der Heizpilz vorsichtig entfernt. Nach ca. 7 min abkühlen an der Luft wurde der Kolben in ein Eisbad getaucht und der Rührfisch entfernt. Der Kolbenschliff wurde mit einem Papiertuch entfettet, um einen Verlust an Produkt zu vermeiden.

Um das Produkt aufzuarbeiten, wurde die nun kalte Lösung im Rundkolben in einen 600 mL Scheidetrichter transferiert. Es wurde zweimal mit 100 mL deionisiertem Wasser extrahiert. Die leichtere wässrige Phase wurde beide Male verworfen. In einem 100 mL Becherglas wurde die organische Phase mit Na_2SO_4 als Trocknungsmittel versetzt, bis der *Schneegestöber-Effekt* einsetzte. In einem Faltenfilter wurde das feste Na_2SO_4 abfiltriert, wobei die nun wasserfreie organische Phase im

gereinigten 50 mL Messzylinder gesammelt wurde. Die erhaltene Lösung sollte nun wasserfrei sein und im Idealfall ausschließlich den Essigsäurepentylester enthalten. Die Volumen im Messzylinder entspricht der protokollierten Ausbeute.

Im Anschluss wurde die Löslichkeit in Wasser, konz. Essigsäure, verdünnter Essigsäure - 1:9 (V/V) und Pentanol getestet. Auch der pH-Wert wurde mithilfe eines Universalindikator-Papiers bestimmt.

1.2.3 Auswertung

Um die theoretische Ausbeute zu berechnen, muss der limitierende Faktor in der Reaktion berechnet werden. Dazu wird die Stoffmenge an eingesetzter Essigsäure mit jener von Pentanol verglichen. Diese errechnen sich wie unten dargestellt.

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} * V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1.05 * 25}{60.05} = 0.44 \text{ mol} \quad (1)$$

$$n_{\text{Pentanol}} = \frac{\rho_{\text{Pentanol}} * V_{\text{Pentanol}}}{M_{\text{Pentanol}}} = \frac{0.81 * 15}{88.15} = 0.14 \text{ mol} \quad (2)$$

Wie man sieht, ist der limitierende Faktor die Stoffmenge an Pentanol $\Rightarrow n_{\text{Ester}} = n_{\text{Pentanol}}$, da die Stöchiometrie der Reaktion 1:1 ist. Die theoretische Ausbeute kann nun wie folgt berechnet werden.

$$m_{\text{Ester}} = n_{\text{Ester}} * M_{\text{Ester}} = 17.9 \text{ g} \Rightarrow V_{\text{Ester}} = \frac{m_{\text{Ester}}}{\rho_{\text{Ester}}} \approx 20.4 \text{ mL} \quad (3)$$

1.2.4 Literaturwerte

In Tabelle 2 sind die Dichten angeführt, die für die Auswertung des Versuchs wie in 1.2.3 beschrieben, benötigt werden. Sie wurden der Versuchsvorschrift entnommen. [1].

Tabelle 2: Mess- und Literaturdaten

	Wert
$\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	1.05 g mL^{-1}
ρ_{Pentanol}	0.81 g mL^{-1}
ρ_{Ester}	0.88 g mL^{-1}

Die für die Berechnung benötigten molaren Massen wurden mithilfe der in 1.1.1 angegebenen Strukturformeln und einem Periodensystem berechnet. $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60.05 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{Pentanol}} = 88.15 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{Ester}} = 130.19 \text{ g mol}^{-1}$

1.3 Ergebnisse und Diskussion

Im 50 mL Messzylinder konnten 13 mL Essigsäurepentylester aufgefangen werden. Die Ausbeute errechnet sich dann als Verhältnis zur in 1.2.3 berechneten theoretischen Ausbeute zu $\approx 64 \%$. Ein Wert für die Literatursausbeute konnte nicht gefunden werden.

Es wurde beobachtet, dass das Produkt in deionisiertem Wasser und in verdünnter Essigsäure nicht löslich war, jedoch schon in konz. Essigsäure und Pentanol. Mit diesem Ergebnis kann unter anderem auf die Reinheit des Produktes geschlossen werden. Der Essigsäurepentylester ist unpolarer im Vergleich zu Wasser und verdünnter Essigsäure. Eine gute Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln würde auf einen hohen Wassergehalt und damit geringe Reinheit hinweisen². Um die Reinheit des Produktes genauer zu untersuchen, müssten Dichteuntersuchungen, ... durchgeführt werden.

Das Indikatorpapier zeigte einen pH-Wert im neutralen Bereich, was bedeutet, dass die Schwefelsäure bei der Extraktion erfolgreich aus der organischen Phase entfernt werden konnte.

Das Produkt roch stark nach Birne, was einhergeht mit der Tatsache, dass man im Alltag auch vom Birnenester spricht [3]. Die Brennprobe der flüssigen Lösung zeigte eine orange Flamme mit mittelmäßiger Rußentwicklung im Vergleich zu einem Essigsäurebutylester.

Zusammenfassend wird die Synthese als gelungen betrachtet. Die Ausbeute kann aufgrund des fehlenden Literaturwerts leider nicht in Relation gesetzt werden. Dennoch konnten die erwarteten Eigenschaften hinsichtlich Löslichkeit, Geruch und Brennbarkeit bestätigt werden.

Um die Ausbeute zu erhöhen, kann beispielsweise für längere Zeit unter Rückfluss gekocht werden. Auch könnte man den Extraktionsprozess optimieren, indem man beispielsweise nicht zweimal mit je 100 mL deionisiertem Wasser sondern z. B. viermal mit je 50 mL extrahiert. Gemäß des Nernst'schen Verteilungsgleichgewichtes müsste eine höhere Ausbeute zu erwarten sein.

²in diesem Fall wäre zu hinterfragen, ob das Produkt überhaupt entstanden ist!

2 Aufarbeitung von Bleiabfällen

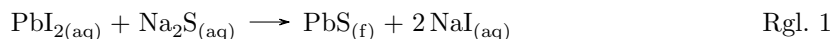
2.1 Theoretische Grundlagen

2.1.1 Motivation

Blei ist toxisch und mitunter umweltgefährdend [5]. Deswegen müssen bei der Entsorgung von Bleiabfällen bestimmte Grenzwerte eingehalten werden. Blei(II)iodid ist ein schwerlösliches Salz ($K_L = 9.8 \times 10^{-9}$ bei 25°C [6]). Die Löslichkeit errechnet sich zu $1.35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \equiv 621.5 \text{ mg L}^{-1}$. Der Emissionsrichtwert für Abwasser beträgt 1.0 mg L^{-1} [1]. Damit liegt die Konzentration an Blei in einer gesättigten PbI_2 Lösung über dem Grenzwert, weswegen PbI_2 Abfälle nicht im Abfluss entsorgt werden dürfen.

Ein Ausweg aus diesem Dilemma ist die Überführung von PbI_2 in noch schwerer lösliches PbS ($K_L = 3.2 \times 10^{-28}$ bei 25°C [7]). Die Löslichkeit von PbS errechnet sich zu $1.8 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \equiv 4.28 \times 10^{-9} \text{ mg L}^{-1}$. Damit wird in einer gesättigten PbS Lösung der oben angegebenen Grenzwert nicht überschritten, weswegen diese im Abfluss entsorgt werden kann³.

Die Reaktionsgleich für die Umfällung lautet wie folgt.



Die oben angegebenen Werte für die jeweilige Löslichkeit können wie in dargestellt berechnet werden. Die Umrechnung in g L^{-1} wird nicht explizit angeführt.

$$L_{M,\text{PbI}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{L,\text{PbI}_2}}{4}} \quad (4)$$

$$L_{M,\text{PbS}} = \sqrt{K_{L,\text{PbS}}} \quad (5)$$

2.1.2 Ziel des Experiments

Das Ziel des Experiments ist die Aufarbeitung von PbI_2 Abfällen durch Umfällung mit Na_2S .

2.2 Experimenteller Teil

2.2.1 Verwendete Materialien

Tabelle 3: Auflistung der verwendeten Geräte und Chemikalien

Geräte	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
2 600 ml Becherglas	DURAN	PbI_2 Lösung	Vorrat - aus Aufgabe 3
Magnetrührer	CAT M 6.1	festes Na_2S	Vorrat
Rührfische			
Glastrichter mit Faltenfilter			
Spatel			

³natürlich ohne PbS , welches im Feststoffabfall entsorgt wird

2.2.2 Versuchsdurchführung

In einem 600 ml Becherglas wurden ca. 300 ml einer PbI_2 Lösung vorgelegt und mit ca. 8 g Na_2S versetzt⁴. Bei 200 rpm wurde bei 300 °C bis zum Sieden erhitzt. Die entstehenden schwarzen Klumpen wurden mit einem Spatel zerstoßen, um etwaige Einschlüsse an PbI_2 zu vermeiden. Nach dem Sieden wurde für weitere 10 min bei 140 °C erhitzt. Der Rührfisch wurde entfernt und die Lösung heiß filtriert. Dabei wurde ein Faltenfilter und Glastrichter verwendet.

Die gefilterte Lösung konnte in den Abfluss geleert werden. Der Filter inkl. PbS Rückstand wurde im Feststoffabfall entsorgt.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse im klassischen Sinn gibt es in diesem Fall nicht. In welchem Ausmaß die Fällung tatsächlich erfolgte, lässt sich nicht ganz sicher sagen. Natürlich kann man auf die Gültigkeit des Löslichkeitsprodukts vertrauen. Dennoch kann es durch nicht ideale Reaktionsbedingungen wie z. B. Fremdioneneffekt zur Änderung der Löslichkeit kommen. Da die Löslichkeit wie oben angegeben wirklich klein ist, müsste sich diese jedoch um fast 9 Größenordnungen⁵ ändern, was letztendlich doch unrealistisch ist.

⁴die zugegebene Sulfid-Menge sollte bei weitem ausreichen, fast das gesamte Blei zu fällen

⁵damit der Grenzwert nicht eingehalten wird

Reaktionsverzeichnis

Reaktion Rgl. 1	7
---------------------------	---

Literaturverzeichnis

- [1] Wolfgang Viertl et al. *Versuchsvorschriften PR Allgemeine Chemie - Universität Innsbruck*. 2019 (siehe S. 1, 5, 7).
- [2] chemie.de. *Ester*. 2019. URL: http://www.chemie.de/lexikon/Ester.html#Besondere_Ester (siehe S. 2).
- [3] wikipedia.org. *Essigsäurepentylester*. 2019. URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Essigs%C3%A4urepentylester#Nat%C3%BCrliches_Vorkommen (siehe S. 2, 6).
- [4] Jonathan Clayden, Nick Greeves und Stuart Warren. *Organic Chemistry*. 2. Aufl. Oxford University Press, 2012 (siehe S. 2).
- [5] wikipedia.org. *Blei*. 2019. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Blei#Eigenschaften> (siehe S. 7).
- [6] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 87. Aufl. 2019 (siehe S. 7).
- [7] owl.oit.umass.edu. *Table of Solubility Product Constants*. 2019. URL: <https://owl.oit.umass.edu/departments/Chemistry/appendix/ksp.html> (siehe S. 7).

Abbildungsverzeichnis

1	Reaktionsgleichung der Darstellung des Essigsäurepentylesters, Quelle: Autor	2
2	Reaktionsgleichung Mechanismus der Veresterung, Quelle: Autor	2
3	schematische Versuchsanordnung Estersynthese, Quelle: Autor	4

Tabellenverzeichnis

1	Materialienliste Estersynthese, Quelle: Autor	3
2	Mess- und Literaturdaten, Quelle: Autor	5
3	Materialienliste Aufarbeitung der Bleiabfälle, Quelle: Autor	7