

## Regenerieren von Natrium

### Aufgabe:

Natrium wird in Petroleum aufbewahrt, damit es vor Oxidation geschützt ist und haltbar bleibt. Sehr lange Lagerzeiten, nicht ausreichende Bedeckung des Natriums mit dem Petroleum sowie möglicherweise auch in das Vorratsgefäß eingeschleppte Verunreinigungen führen dazu, dass das Natrium sich dennoch allmählich mit einer mehr oder weniger dicken Oxidkruste überzieht. Sie sollen das Metall von der Oxidkruste befreien. Der Versuch hat einen hohen ökologischen Nutzen, weil nicht nur das noch brauchbare Natrium zurückgewonnen wird, sondern auch große Mengen Ethanol eingespart werden, die andernfalls zur Vernichtung benötigt würden.

### Geräte:

500-ml-Planschliff-Reaktionsgefäß (erhältlich in Raum 31.02)

1 große Kunststoffwanne (Erhältlich in Raum 31.02)

1 Spritzflasche mit Ethanol

1 saubere 1-l-Flasche

1 großer Trichter

2 lange Pinzetten (Raum 31.05)

Bechergläser aus der Grundausstattung

### Chemikalien:

Natrium, Petroleum (Raum 31.02), Ethanol

### Warnhinweise:

Vorsicht! Der Umgang mit Natrium ist gefährlich! Die Heftigkeit, mit der dieses Metall mit Wasser und vielen anderen Substanzen reagiert, sollte Ihnen schon bekannt sein. Dass bei der Reaktion mit Wasser explosionsfähiger Wasserstoff gebildet wird, sollten Sie ebenfalls schon wissen. Bei der Aufreinigung des Metalls befindet sich eine große Menge Natrium im Reaktionsgefäß. Das inerte Lösungsmittel ist zudem bei höheren Temperaturen zündfähig. Wenn diese Mischung zündet, ist der entstehende Brand nur schwer unter Kontrolle zu bringen! (*Welche Löschmittel können Sie im Brandfall verwenden?*)

Die nachfolgenden Operationen verfolgen immer das Ziel, den Arbeitsablauf sicher zu gestalten. Halten Sie sich strikt an die Anweisungen. Nur dann sind Sie nicht gefährdet.

### Vorarbeiten:

- Sorgen Sie für einen völlig freien und trockenen Abzug!
- Halten Sie eine Spritzflasche mit Ethanol und eine saubere und trockene 1-l-Flasche mit großem Trichter bereit! Die Flasche dient zur Vernichtung von Natriumresten. Füllen sie etwa 200 ml Ethanol in die Flasche, etikettieren Sie diese zweckmäßig z.B. mit der Aufschrift „Natrium, in Ethanol aufgelöst“ und stellen Sie die Flasche im Abzug (direkt vor den Schacht) in eine Plastikwanne.
- Kennzeichnen Sie die beiden Pinzetten unverwechselbar, z.B. durch Umwickeln mit etwas Klebeband. Verwenden Sie die eine Pinzette, wenn Sie Natrium aus Petrolether herausholen oder hineingeben, die andere, wenn Sie Natrium zum Vernichten in Ethanol eintragen. **Wenn Sie die beiden Pinzetten verwechseln, besteht die Gefahr, dass Sie Ethanol in den Petrolether einschleppen, wodurch die Inertflüssigkeit plötzlich mit dem Metall reagieren kann!**
- Kontrollieren Sie das Reaktionsgefäß, ob es einwandfrei ist und nicht etwa Sprünge oder „Sternchen“ hat!
- Sorgen Sie für eine weitere saubere und trockene Flasche, in die das gereinigte Natrium gefüllt werden soll! Am besten ist es natürlich, wenn das Natrium in die Originalflasche zurückgefüllt werden kann. In diesem Falle spülen Sie die geleerte Vorratsflasche mit etwas Ethanol durch,

lassen Sie abregieren und anschließend das Lösungsmittel vollständig abdunsten. (Wenn es schnell gehen soll: Saugen Sie zum Trocknen mit einer Membranpumpe Luft durch die Flasche.)

- Stellen Sie sicher, dass Ihnen zum Versuch eine ausreichende Menge Petroleum zur Verfügung steht, mit dem Sie jederzeit das in den verwendeten Gefäßen befindliche Natrium vollständig bedecken können.
- Führen Sie alle Umfüllvorgänge, sowie das Deaktivieren von Metallresten mit Ethanol in der Kunststoffwanne durch, damit verschüttetes Metall z.B. nicht in die Wassereinflüsse gelangen kann!

### Ausführung:

Legen Sie in dem Planschliffgefäß etwas Petroleum vor und füllen Sie das Natrium ein. Verwenden Sie dazu am besten eine der beiden Pinzetten. Legen Sie den Dichtungsring ein und setzen Sie den Deckel auf! Lassen Sie sich vom Assistenten zeigen, wie man mit dem Spannringmechanismus den Deckel fixiert. Wichtig ist, dass Sie die Schrauben kreuzweise anziehen, um Spannungen zu vermeiden. Die Schrauben dürfen nur so weit angezogen werden, dass der Deckel gerade fest sitzt. Also bitte nicht mit aller Kraft festziehen!

Im mittleren Schliff wird der KPG-Rührer installiert, den Sie bitte mit gefühlvollen Drehungen in das Gemisch hineinversenken, da das Metall im Augenblick noch hart ist und dem eintauchenden Rührer nur widerwillig Platz macht. Achten Sie darauf, dass das Metall vollständig mit Petroleum bedeckt ist. Schmieren Sie den Rührer mit flüssigem Paraffin! (*Warum nicht Glycerin?*)

### Vorsicht:

*Auch das ev. in der Vorratsflasche zurückbleibende Natrium muss völlig mit Petroleum bedeckt bleiben!*

An einem der Seitenhalse wird ein Rückflusskühler angeschlossen. Bei der für den Versuch benötigten Temperatur siedet das Petroleum noch nicht auf. Es kommt allenfalls zu einer schwachen Kondensatbildung im Kühler. Aus diesem Grund ist Wasserkühlung nicht notwendig und wegen möglicher Reaktionen mit dem Natrium sogar gefährlich. Schließen Sie also kein Kühlwasser an!

### Sicherheitsmaßnahme:

*Saugen Sie vor dem Einbau des Kühlers mit einer Membranpumpe das Wasser aus den Kühlerwendeln vollständig heraus, damit auch im Falle eines Kühlerbruchs kein Wasser an das Metall gelangen kann! Alternativ können Sie sich beim Saalassistenten einen Metallkühler ausleihen, bei dem es die Bruchgefahr nicht gibt.*

Versehen Sie den Rückflusskühler mit einem gebogenen Gasableitungsrohr! (*Warum?*) Der dritte Hals des Reaktionsgefäßes wird mit einem Stopfen verschlossen.

Erhitzen Sie den Kolben in einem WOODschen Metallbad!

### Sicherheitsmaßnahme:

*Die Verwendung des Metallbades erhöht die Sicherheit wesentlich, da das Natrium bei einem Kontakt mit dem Metallbad augenblicklich eine nur noch schwer entflammable Legierung bildet, so dass bei einem Kolbenbruch mit einer weitgehenden Deaktivierung des austretenden Natriums zu rechnen ist. Achten Sie darauf, dass das Metallbad ausreichend dimensioniert ist, um im Falle des Kolbenbruchs den gesamten Inhalt des Reaktionsgefäßes aufzunehmen!*

Tauchen Sie das Reaktionsgefäß in das Bad, sobald es flüssig geworden ist.

Vorsicht:

*Wenn Sie nicht aufgepasst haben und das Bad inzwischen zu heiß geworden ist (mit dem Thermometer messen!), so müssen Sie erst wieder abkühlen lassen. Vermeiden Sie jeden thermischen Stress für das Reaktionsgefäß!*

Messen Sie die Badtemperatur ständig mit einem fest installierten Laborthermometer und heizen Sie bis etwa 120 °C zunächst ohne Rühren auf! (Bei welcher Temperatur schmilzt Natrium?)

Vorsicht:

*Wenn Sie zu früh den Rührer anschalten, kann dieser blockieren, weil noch nicht aufgeschmolzene Natriumstückchen sich im Reaktionsgefäß verkanten! Drehen Sie die Rührwelle stattdessen immer wieder behutsam mit der Hand. Dabei werden Sie fühlen, wenn das Natrium schmilzt, weil die Welle dann plötzlich leicht beweglich sein wird.*

Hinweis:

*Sie können sich nicht darauf verlassen, dass Sie das Aufschmelzen des Metalls direkt sehen können, weil die umgebenden Oxidkrusten das Metall oft wie in einem Käfig gefangen halten. Insofern ist also die plötzliche Leichtgängigkeit der Rührwelle ein viel zuverlässigeres Zeichen. Sehen Sie sich trotzdem genau das Natrium an. An manchen Stellen bricht die Oxidkruste manchmal auf und dann können Sie das blanke Metall sehen. Wenn die ineinander verkanteten Stückchen aufschmelzen, so sacken sie oft ein wenig zusammen. Auch das ist also ein Indiz, dass das Metall aufgeschmolzen ist.*

Wenn das Natrium geschmolzen ist, setzen Sie den Rührer in Gang, um die Oxidkrusten zu zerschlagen und das Metall von den Krusten zu separieren.

Hinweis:

*Beginnen Sie mit langsamer Rührgeschwindigkeit! Oft hat die Mischung stark emulgierende Wirkung. Bei zu heftigem Rühren zerschlagen Sie das Metall zu feinstverteilten kleinen Kügelchen, die sich manchmal kaum wieder zu brauchbaren größeren Aggregaten zusammenlagern. Ein solcher Ansatz kann völlig verdorben sein! Es kann andererseits aber auch vorkommen, dass die Mischung bei zu geringer Geschwindigkeit nicht richtig durchgerührt wird. Steigern Sie langsam die Rührgeschwindigkeit, bis Sie das blanke Metall sehen können. Ziehen Sie in Zweifelsfällen Ihren Assistenten hinzu.*

Senken Sie das Heizbad ab und lassen Sie unter fortdauernder Beobachtung und fortdauerndem Rühren erkalten, bis das Metall wieder erstarrt.

Hinweis:

*Wenn am Erstarrungspunkt immer noch gerührt wird, ballt sich das Metall vorteilhaft zu einem einzigen, oder wenigstens wenigen großen Klumpen zusammen. Experimentieren Sie am Erstarrungspunkt mit der Rührgeschwindigkeit! Es kann vorteilhaft sein, dann die Welle wieder leicht mit der Hand zu drehen. Stellen Sie nach dem Erstarren den Rührer ab, denn das erstarrte Metall kann natürlich auch wieder verkanten. **Dies ist der Grund, weshalb Sie den Abkühlungsvorgang bis zu diesem Punkt ständig beobachten müssen.***

Lassen Sie die Mischung abkühlen, bis sie höchstens handwarm ist. Versuchen Sie nicht, die Abkühlung etwa durch ein untergestelltes kaltes Wasser- oder Eisbad zu beschleunigen! Während dieser Zeit muss natürlich nicht mehr beaufsichtigt werden. Vermeiden Sie ungeduldiges Zuwarten, indem Sie für diese Zeitspanne Arbeiten aus z.B. anderen Versuchen einplanen! Öffnen Sie das erkaltete Reaktionsgefäß und lesen Sie mit der Pinzette die brauchbaren Natriumstückchen heraus, die Sie zunächst in ein Becherglas geben und sogleich mit Petroleum bedecken. Decken Sie das Becherglas ab! (Uhrglas, Petrischale) Ziehen Sie Ihren Assistenten hinzu, um den übrig gebliebenen Rest zu beurteilen. Enthält er noch viel Natrium, so kann man versuchen, ein zweites Mal aufzuschmelzen. Lohnt dies nicht mehr, so wird die natriumhaltige Schlacke portionsweise in die

bereitstehende Flasche mit Ethanol eingetragen. Sie können versuchen, beim Herauslöffeln der Schlacke noch brauchbare Natriumstückchen herauszulesen.

Bringen Sie bei diesen Operationen nicht die Lösungsmittel durcheinander! Verwechseln Sie insbesondere Löffelspatel bzw. Pinzette nicht! Enthält das Petroleum hinterher Ethanol, so ist die harmloseste Konsequenz noch die, dass das mit diesem Lösungsmittel bedeckte Natrium relativ rasch wieder zu unbrauchbarem Alkoholat oxidiert wird. Geschieht dies in einer fest verschlossenen Flasche, sind die Folgen schlimmer: Durch das dabei gebildete Wasserstoffgas kann die Flasche bersten!

Weitere Sicherheitshinweise:

- *Durch falsche Vorgehensweise kommt es leider immer wieder zu Unfällen beim Vernichten von Natrium. Wichtig ist ein ausreichender Überschuss des Alkohols. Das gebildete Natriumalkoholat ist nämlich leider nur mäßig löslich und fällt schließlich gallertig unter starkem Eindicken der Mischung aus. Dieser Umstand ist fatal, weil das noch nicht umgesetzte Metall dann keine Kühlung mehr durch das Lösungsmittel erfährt, sondern an einem Punkt der sirupösen Masse unter starker Aufheizung verharrt. Es kommt zum Aufgליihen und dann ist es nur noch eine Frage der Zusammensetzung des bei der Reaktion erzeugten Knallgasgemisches, ob es zu einer Zündung kommt oder nicht.*
- *Brechen Sie die Vernichtung nicht über's Knie, sondern lassen Sie sich Zeit! Die reagierende Mischung muss bis zum völligen Reaktionsende beaufsichtigt werden. Planen Sie hierfür etwa 1 bis 1,5 Stunden ein und denken Sie daran, dass Sie diesen Vorgang nicht unterbrechen können. Eine mäßige Erwärmung des Lösungsmittels stellt keine Gefahr dar. Im Gegenteil wird dadurch das Gemisch eher dünnflüssig gehalten.*

Das herausgeschmolzene Natrium fällt beim ersten Mal meist noch in bizarr geformten Stücken an, oder es sind doch nur Kugeln mittleren Durchmessers. Das ist nicht so günstig, weil bei kleineren oder unregelmäßig geformten Stücken die Oberfläche im Verhältnis zur Masse sehr groß ist. Das bedeutet aber, dass ein großer Teil des Materials alsbald wieder durch erneute Oxidation unbrauchbar zu werden droht. Deshalb wird das erhaltene Natrium erneut aufgeschmolzen. Geben Sie es dazu zurück in das Reaktionsgefäß und bedecken Sie es mit frischem Petroleum! Wenn es aufgeschmolzen ist, schalten Sie diesmal den Rührer ab, so dass sich am Boden des Gefäßes ein „See“ aus geschmolzenem Natrium bildet. Lassen Sie diesen erstarren! Öffnen Sie das Gefäß nach dem Abkühlen und entnehmen Sie den Natrium-Brocken. Er ist jetzt im allgemeinen so groß, dass er mit einem Messer so zurechtgeschnitten werden muss, dass die Stücken in die Vorratsflasche passen.

Was passiert mit dem gebrauchten Petroleum?

Bei dem Versuch fällt ziemlich viel Petroleum an, welches unterschiedlich stark getrübt ist und Schlacken als Bodensatz enthalten kann. Wenn Sie Zeit und Geduld haben, klären sich die Mischungen im allgemeinen von selbst. Sie sind dann leichter filtrierbar, aber Sie können auch sofort damit beginnen, das gebrauchte Petroleum zu filtrieren. Es kann sein, dass der Filter dabei relativ schnell zusetzt. Sehen Sie für die Filtration deshalb ebenfalls eine ausreichende Zeit vor! Geben Sie das klare Filtrat zurück in die Petroleumflasche. Lösen Sie den abfiltrierten Rückstand in Ethanol. Wenn der zurückbleibende Filter noch viel von dem Rückstand enthält wird er ebenfalls in das Ethanol gegeben. Andernfalls wird er in Wasser getaucht.

Sicherheitshinweis:

*Alles was mit Natrium in Berührung gekommen ist, kann auch nach dem Behandeln mit Ethanol erst dann als garantiert natriumfrei gelten, wenn es komplett und luftblasenfrei in Wasser getaucht worden ist. Es kommt zwar nicht regelmäßig aber eben doch manchmal vor, dass das Metall beim Lösungsversuch in Ethanol Nester bildet, in denen das Natrium von einer dicken Schlackenkruste eingekapselt ist und dort lange persistieren kann. Solche Nester können ganz klein sein und leicht übersehen werden. Auch das kleine Stückchen, welches in der Flasche oberhalb des Ethanols an der Glaswand haften geblieben ist und deshalb nicht abreagieren konnte, kann zum Problem werden. Mit Wasser werden alle diese Rückstände zuverlässig und schnell aufgelöst<sup>1</sup>.*

Was passiert mit der Alkoholatlösung?

Für diese Mischung gilt das eben gesagte: Auch hier kann man erst nach der Filtration die völlige Natriumfreiheit unterstellen. Filtrieren Sie baldmöglichst, denn häufig fällt beim Stehen lassen allmählich das Ethanolat aus. Dieser Niederschlag ist natürlich nicht mehr gefährlich. Im Gegenteil ist das basische Ethanolat ein sehr nützliches Reagenz, um verschiedene unangenehme Stoffe zu deaktivieren<sup>2</sup>. Die Ethanol/Ethanolatmischung wird deshalb beim Assistenten abgegeben. Vergessen Sie auch hier nicht, alle verwendeten Materialien und Geräte nach der Verwendung vollständig in Wasser zu tauchen.

Hinweise zum Protokoll:

Beschreiben Sie kurz „freihändig“, was Sie gemacht haben.

---

<sup>1</sup> Ist die Menge an Natrium klein, bedeutet die Reaktion mit Wasser, die sonst unbedingt zu vermeiden ist, keine Gefahr mehr.

<sup>2</sup> Beispiele: Benzylbromid, Iodmethan