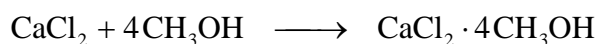


Gruppe 6 – eigener Versuch

Reaktion von Methanol mit Calciumchlorid

Reaktion:



Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 min
Versuchsdurchführung: 30 min
Nachbereitung 5 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
wasserfreies Calciumchlorid	CaCl ₂	5 g	36	22-24	Xi	S 1
Methanol	CH ₃ OH	10 mL	11-23/24/25-39/23/24/25	16-36/37-45	F, T	S 1 (*)

(*) Ersatzstoffprüfung ist besonders wichtig.

Geräte und Materialien:

- Reagensglas
- Reagenzglasklammer
- Becherglas (200 mL)
- Magnetrührer mit Rührfisch
- Hebebühne
- Spatel

Versuchsaufbau:



Abb. 1.: Vorbereitetes Wasserbad

Versuchsdurchführung:

Etwa 5 g feingepulvertes, wasserfreies Calciumchlorid werden mit ungefähr 10 mL Methanol versetzt. Unter ständigem Schütteln und gelegentlichem Umrühren mit einem Spatel ist das Stoffgemisch 20 min in einem Becher mit heißem Wasser auf 50 °C zu erwärmen. Nach dem Auflösen des Calciumchlorids wird die Flüssigkeit abgekühlt. Dann ist das Reagenzglas zu verschließen und abzustellen.

Beobachtungen:

Das Calciumchlorid löste sich sehr langsam im Methanol. Auch nach 20-minütigem Erhitzen im Wasserbad blieb ein kleiner Teil des Salzes als Bodenkörper in der Lösung. Die Lösung war grau und getrübt.



Abb. 2.: Gelöstes, heißes und flüssiges Calciumchlorid-Methanol-Gemisch.

Nach dem Abkühlen war kein flüssiges Methanol mehr erkennbar. Die anfängliche Flüssigkeit war vollständig ausgehärtet. Es lag nun ein grauer, trüber Feststoff vor. Das Reagenzglas konnte auf den Kopf gestellt werden, ohne, dass sich die graue, trübe Substanz bewegte.



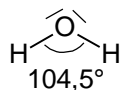
Abb. 3.: Grauer, trüber Festkörper, nach Abkühlen.

Entsorgung:

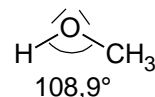
Da das Reagenzglas nun einen trockenen Festkörper enthielt, konnte es in die Feststofftonne gegeben werden.

Fachliche Analyse:

Vergleicht man Methanol mit Wasser, so fällt auf, dass die Molekülstrukturen sich stark ähneln. Ersetzt man ein Wasserstoffatom eines Wassermoleküls durch eine Methylgruppe, so erhält man ein Methanolkemol. Sogar die Bindungswinkel von $104,5^\circ$ beim Wasser- und $108,9^\circ$ beim Methanolkemol differieren kaum.

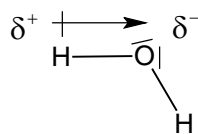


Bindungswinkel von Wasser

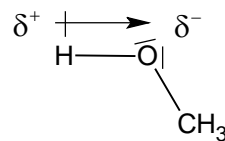


Bindungswinkel von Methanol

Aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms sind die O-H-Bindungen in beiden Molekülen stark polarisiert.



Wasser



Methanol

Durch die Polarität dieser Bindung kommt es bei beiden Molekülen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen untereinander. Diese werden zwischen dem Sauerstoffatom des einen Moleküls und dem Hydroxy-Wasserstoffatom eines anderen Moleküls gebildet. Diese Wechselwirkung führt zu einem weiten Netz verknüpfter Moleküle.

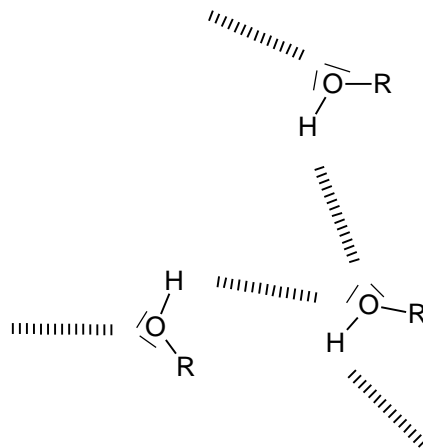
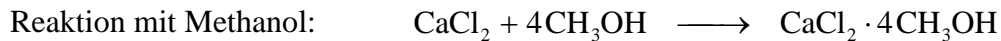


Abb. 4.: Wasserstoffbrückenbindungen

Der Rest -R in der obigen Abbildung kann dabei sowohl für ein Wasserstoffatom als auch für eine Methylgruppe stehen. Obwohl eine Wasserstoffbrückenbindung viel schwächer ist als

eine kovalente Bindung, erschwert die Vielzahl dieser Bindungen das Verlassen der flüssigen Phase. Dieser Effekt führt bei beiden Molekülen zu „verhältnismäßig“ hohen Siedepunkten (Sdp. von Wasser: 100 °C, Sdp. von Methanol: 65 °C). Der niedrigere Siedepunkt von Methanol kann vor allem auf die fehlende Fähigkeit der Methylgruppe zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden. Durch die Dipoleigenschaft der beiden Moleküle lassen sich diese in jedem Verhältnis miteinander mischen.

Auch gegenüber wasserfreiem Calciumchlorid reagieren Wasser und Methanol in analoger Weise. Trockenes Calciumchlorid ist stark hygroskopisch und wird aufgrund dieser Eigenschaft häufig als Trockenmittel für Gase, in Exsiccatoren und zum Trocknen von organischen Lösungsmitteln verwendet. Es löst sich in Wasser und in Ethanol unter starker Wärmeentwicklung (Lösungsenthalpie: -82,98 kJ/mol). Sobald die Ionen des Salzes in Lösung gegangen sind kristallisieren sie in einem neuen Kristallgitter, das die Moleküle des Lösungsmittels in die Kristalline Struktur aufnimmt. Die Bildung der neuen Kristallstruktur führt mit Wassermolekülen zum Hexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mit Methanolmolekülen zum Tetramethanolat ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$) des Salzes. Dieser Prozess kann formal in den folgenden Reaktionsgleichungen ausgedrückt werden.



Im durchgeführten Experiment wurde versucht so viel Calciumchlorid wie möglich in Lösung zu bringen. Die Löslichkeit eines Salzes ist eine von der Temperatur abhängige Größe. Bei einem endothermen Lösungsvorgang führt eine Temperaturerhöhung gemäß dem Prinzip des kleinsten Zwangs zu einer erhöhten Löslichkeit eines Salzes. Umgekehrt wird bei einem exothermen Lösungsvorgang die Löslichkeit durch Temperaturzufuhr herabgesetzt. Obwohl es sich beim Lösen des Calciumchlorids in Methanol um einen exothermen Vorgang handelt, ist die Wärmezufuhr für die Erhöhung der Löslichkeit dennoch notwendig. Lösungsmittelmoleküle werden bei Kontakt mit dem trockenen, kristallinen Salz an deren Oberfläche sofort in das neue Kristallgitter eingebaut. Das Lösen des so gebildeten Tetramethanolats ist ein endothermer Vorgang (Lösungsenthalpie 14,40 kJ/mol). Ohne Wärmezufuhr würde schnell kein Salz der Tetramethanolat-Form mehr in Lösung gehen. Da das Salz mit dem gebundenen Methanol an der Oberfläche der Salzkristalle lokalisiert ist, kann kein weiteres „trockenes“ Calciumchlorid im Innern des Kristalls in Lösung gehen. Durch das Erwärmen der Lösung auf 50 °C wird so die nötige Lösungsenthalpie aufgebracht und das Calciumchlorid fast vollständig gelöst. Die Temperatur ist gerade so gewählt, dass das Lösungsmittel nicht siedet.

Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert das Calciumchlorid gemäß dem Prinzip des kleinsten Zwangs in der Tetramethanolat-Form aus. Da formal pro Calciumchlorid-Einheit vier Methanolmoleküle kristallin gebunden werden können, reicht die gelöste Menge an Salz um das Lösungsmittel vollständig zu binden.

Im Vergleich von sechs Wassermolekülen, die pro Calciumchlorid-Einheit gebunden werden, können nur vier Methanolmoleküle im Kristallgitter koordiniert werden. Durch die viel größere Methylgruppe ist es nicht möglich sechs Moleküle in einer Elementarzelle zu koordinieren.

Der Versuch zeigt auf eindrucksvolle Weise, dass das gängige Trocknungsmittel Calciumchlorid auf Grund der Analogien von Methanol und Wasser nicht für die Trocknung von Methanol geeignet ist.

Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

Der Versuch kann wie folgt in die Themengebiete des hessischen Lehrplans (G8) eingebettet werden.

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
7G.1	<u>Lösemittel, Löslichkeit:</u> Lösen fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe in verschiedenen Lösemitteln (Wasser, Alkohol, Benzin).
9G.1	<u>Eigenschaften molekularer Stoffe:</u> Struktur-Eigenschafts-Beziehungen: weitere Beispiele für permanente Dipole; Schmelztemperatur, Siedetemperatur, Löslichkeit, Lösemittel. (Fakultativ)
10G	<u>Alkanole:</u> Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Eigenschaften (Vgl. mit Alkanen und Wasser): Schmelz- und Siedetemperatur; Löslichkeit (Hydrophilie/Lipophilie); Wasserstoffbrückenbindungen.

2. Aufwand

Alle verwendeten Geräte und Materialien sind Bestandteil der Grundausstattung einer Chemiesammlung. Die Chemikalien werden im Reagenzglasmaßstab verwendet, so dass die Kosten für den Versuch niedrig gehalten werden. Die Vorbereitung des Versuches erfordert etwas Zeit, da das Wasserbad auf die gewünschte Temperatur von 50 °C gebracht werden muss. Ebenso erfordert das Lösen des Calciumchlorids etwa 20 min. Der Versuch kann prinzipiell in einer Schulstunde durchgeführt werden. Besser eignet sich jedoch die Durchführung in einer Doppelstunde. Insgesamt ist der Versuch gut für die Schule geeignet. Es sollte jedoch beach-

tet werden, dass während des Löseprozesses des Calciumchlorids keine besonderen Beobachtungen gemacht werden können. Es empfiehlt sich diese Zeit mit einer weiteren Aufgabe zu überbrücken.

3. Durchführung

Der Gewünschte Effekt, das Lösungsmittel im Kristallgitter des Calciumchlorids zu binden ist auf eindrucksvolle Weise zu sehen und auch aus größerer Entfernung gut zu beobachten. Der Versuch funktioniert zuverlässig und eignet sich gut als Demonstrationsversuch. Nach HessGiss sind alle Chemikalien ab der Sekundarstufe I für Schülerversuche freigegeben. Für Methanol ist eine Ersatzstoffprüfung vorgeschrieben. Es sollte beachtet werden, dass der Versuch auch als Schülerversuch unter dem Abzug durchgeführt werden muss, da das Methanol im Versuchsverlauf erhitzt wird und ein Teil des Alkohols so leichter in die Gasphase übergehen kann.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: M. Just, A. Hradetzky, **Chemische Schulexperimente, Band 4**, 2. Auflage, Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin, 1977.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, **Organische Chemie, Dritte Auflage**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- Charles E. Mortimer, Ulrich Müller, **Chemie, das Basiswissen der Chemie**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank**, 2009, Zugriff: 01.06.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.