

## Darstellung von methanolischer Salzsäure

### Vorbemerkung

In diesem Versuch haben Sie „eigentlich“ nichts weiter zu tun, als Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in abs. Methanol einzuleiten. Dennoch ist diese Operation tückisch, weshalb Sie durch einen ziemlich komplizierten Aufbau einer Reihe von Problemen Rechnung tragen müssen. Der Versuch ist also erheblich komplexer, als Sie vielleicht zunächst vermuten.

### Geräte:

Standardausrüstung, 4-Liter-Dreihalskolben, Trockenturm, ferner insgesamt

- 5 Gaswaschflaschen (1 befindet sich in der Grundausrüstung),
- 2 Dimroth-Kühler NS29 (1 befindet sich in der Grundausrüstung)
- 2 Übergangsstücke („Gasableitungsrohre“) gebogen NS29 (1 befindet sich in der Grundausrüstung)
- passende T-Stücke aus Glas, (die T-Stücke der Grundausrüstung sind häufig aus Kunststoff)

große Plastikschale

### Chemikalien:

2-Liter Methanol, Calciumchlorid, Natriumhydroxid, Druckgasflasche mit Chlorwasserstoffgas

### Sicherheitshinweise:

#### *Chlorwasserstoffgas*

ist ätzend und sehr korrosiv. Sie können sich leicht selbst vorstellen, welche verheerende Konsequenzen es hat, wenn das Gas unkontrolliert entweicht.

- Betreiben Sie die Chlorwasserstoffflasche ausschließlich in einem Sicherheitsschrank. Sie finden entsprechende Schränke im Stinkraum 36.16. Reservieren Sie sich rechtzeitig einen zugehörigen Abzug!
- Flanschen Sie nur Entnahmeventile an, die dem äußeren Anschein nach funktionsfähig sind. Sie sollen dazu insbesondere
  - eine intakte Dichtung haben,
  - sich leichtgängig bedienen lassen und
  - für die Gasart zugelassen sein(Prägedruck beachten! Sie können allerdings relativ beruhigt sein, weil für die verschiedenen Gasarten größtenteils auch jeweils unterschiedliche Anschlussgewinde verwendet werden. Ungeeignete Ventile lassen sich also in der Regel gar nicht erst aufschrauben.)
- Schließen Sie das Entnahmeventil nur nach entsprechender Einweisung an die Druckgasflasche an! Überzeugen Sie sich nach dem Anschließen als erstes davon, dass das Ventil dicht angeflanscht ist und die Entnahmeventile dicht schließen. (Lecksuchspray - Raum 31.02!)
- Chlorwasserstoffgas ist unter dem Bombendruck verflüssigt. Sie dürfen deshalb nur aus einer stehenden Druckgasflasche Gas entnehmen.
- Verwenden Sie für alle Schlauchverbindungen der Gasleitungen nur PVC-Schläuche. Gummi wird innerhalb kürzester Zeit zersetzt. Bedenken Sie, dass es vollkommen unsinnig ist, wenn Sie bei dem hier für den Ausschluss von Wasser und Luftfeuchtigkeit getriebenen Aufwand Schläuche verwenden, die zuvor als Kühlwasserschläuche verwendet wurden! Wenn Sie sich nicht sicher sind, verwenden Sie neue ungebrauchte Schläuche!
- Sichern Sie Gefäße, durch die das Gas hindurchgeleitet wird, mit geeigneten Materialien (Schliffverbindungsklemme, „Schießgummi“ etc.) gegen Aufspringen. Achten Sie andererseits strikt darauf, dass eingeleitetes Gas auch wieder entweichen kann.

**Die heimtückischste Gefahr bei der Durchführung des Versuchs ist die Gefahr des Zurücksteigens. Es darf unter gar keinen Umständen dazu kommen, dass Flüssigkeit - gleich welcher Art - in die Druckgasflasche hineingelangt! Beachten Sie dazu strikt die Versuchsanweisungen!**

*Methanol* ist giftig und leicht entzündlich.

Achten Sie darauf, dass das verwendete Trockenrohr durchgängig ist! Sonst sprengt beim Erhitzen Ihre Apparatur auseinander!

### Hinweise:

- Die Chlorwasserstoffdruckgasflasche wird von den Assistenten bereitgestellt. Sie darf nur im Stinkraum 36.16 in den dort vorhandenen Sicherheitsschränken betrieben werden. Da dort ansonsten nur mit Argon-Druckgasflaschen gearbeitet wird, muss zur Vermeidung von Verwechslungsgefahren ein entsprechendes Hinweisschild an der Chlorwasserstoffflasche angebracht werden. Sie bekommen dies in Raum 31.02.
- Chlorwasserstoffgas ist noch stärker korrosiv als Sie vielleicht vermuten, wenn es unter Druck steht. Obwohl sie von der Materialverwaltung ein Entnahmeventil bekommen werden, was für die Entnahme von Chlorwasserstoffgas ausgelegt ist, vermag das Ventil dem unter dem Bombendruck stehenden Gas nur kurze Zeit standzuhalten. Entspannen Sie deshalb das Entnahmeventil nach jedem Gebrauch, indem Sie das Hauptventil der Druckgasflasche schließen und den Restdruck aus dem Entnahmeventil ablassen. Ist das Einleiten endgültig beendet, flanschen Sie das Entnahmeventil unverzüglich wieder ab und liefern Sie es zur Kontrolle in Raum 31.02 ab!
- Weil Chlorwasserstoffgas so korrosiv ist, können zur Entnahme des Gases keine Druckminderventile verwendet werden, sondern nur einfache Nadelventile. Das hat 2 Nachteile:
  - Der Bombendruck wird nicht auf einen Arbeitsdruck reduziert. Er beträgt bei Raumtemperatur zwar „nur“ etwa 43 bar, aber das ist immer noch ein mehrfaches dessen, was Ihre Apparatur aushält. Achten Sie also darauf, dass eingeleitetes Gas auf jeden Fall wieder entweichen kann.
  - Sie können der Druckgasflasche nicht „ansetzen“, welche Menge Chlorwasserstoffgas sie noch enthält. Man kann das allerdings durch Wiegen herausbekommen: Auf jeder Druckgasflasche ist das Tara-Gewicht eingraviert, welches mit aufgeschraubter Ventilkappe gilt. Sie können die Druckgasflasche also auf eine Waage stellen und daraus die Menge an Chlorwasserstoff ermitteln, die noch vorhanden ist. Eine geeignete Waage befindet sich in der Materialverwaltung.
- Fragen Sie Ihren Auftraggeber, welche Ausgangsqualität für das Methanol verwendet werden soll. Falls es wasserfreies Methanol sein soll und eine entsprechende Ausgangsqualität nicht zur Verfügung steht, kann es sein, dass Sie weitere - entsprechend mit Punkten honorierte - Vorarbeiten zur Reindarstellung des Methanols ableisten müssen.
- Alle Schlauchverbindungen müssen aus PVC sein, weil Gummi von Chlorwasserstoffgas zersetzt wird. Der PVC-Schlauch sollte nicht durch Alterung hart geworden sein, weil es dann schwer ist, dichte Anschlüsse zu erzeugen. Wenn Sie eine wasserfreie Lösung präparieren sollen, muss es sogar fabrikneuer Schlauch sein, weil es nicht auszuschließen ist, dass im Praktikum schon vorhandene Schläuche bereits als Kühlwasserschlauch verwendet wurden.
- Es ist sinnvoll, den Versuch in einem möglichst großen Ansatz durchzuführen, weil der Aufwand bei einem kleineren Ansatz kaum geringer ist. Sofern mit dem Assistenten abgesprochen, können natürlich andere Ansatzmengen verwendet werden.

- Auch wenn die Reaktion im Prinzip ja „bloß“ eine einfache Gaseinleitung ist, werden Sie schon ein wenig Stress haben... Es kann gut sein, dass Ihnen für die Versuchsdurchführung Verbesserungen einfallen. Melden Sie diese an T. Lehmann!

#### Versuchsaufbau:

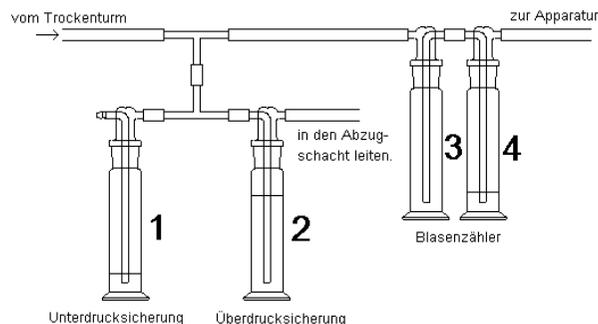
In einen mit einem großen Rührkern versehenen und **danach** tarierten 4-l-Dreihalskolben werden 2-Liter Methanol gefüllt und durch nochmalige Gewichtsbestimmung die genaue Menge des eingefüllten Methanols bestimmt. Der Kolben wird mit einem beweglichen Gaseinleitungsrohr (*Schraubverbindung! Kein Gummistopfen! Achten Sie auf einen passenden Rohrdurchmesser!<sup>1</sup>*), einem Innenthermometer und einem Rückflusskühler versehen. An das Gaseinleitungsrohr wird die Chlorwasserstoffgasversorgung wie folgt angeschlossen:

Das aus der Druckgasflasche entweichende Gas wird zunächst durch einen mit Calciumchlorid gefüllten Trockenturm in der Weise geleitet, dass es den Turm von oben nach unten durchströmt.

*Achten Sie beim Befüllen des Turms mit Calciumchlorid strikt darauf, dass unten der dafür vorgesehene Hohlraum leer bleibt, um bei einem Zurücksteigen Flüssigkeit zurückhalten zu können!*

Schließen Sie danach das in der Abbildung gezeichnete Arrangement an Gaswaschflaschen an. Verwenden Sie dabei T-Stücke aus Glas, da sich T-Stücke aus Kunststoff zersetzen. Machen Sie sich die Funktionen der einzelnen Gaswaschflaschen klar:

- Die Gaswaschflasche **1** ist eine Unterdrucksicherung, mit der das System belüftet werden soll, wenn Sie z.B. vorübergehend den Chlorgasstrom abstellen und das einleitungsseitig noch vorhandene Chlorwasserstoffgas sich aber noch in dem Methanol löst und dadurch einen Unterdruck erzeugt. Diese Sicherung soll das Zurücksteigen unterbinden!
- Die Gaswaschflasche **2** ist eine Überdrucksicherung, die bei regulärem betrieb eigentlich gar nicht ansprechen soll, jedoch eine Schutzmassnahme ist, z.B. falls der Gasstrom apparaturseitig durch einen geknickten Schlauch blockiert ist.
- Die Gaswaschflaschen **3** und **4** bilden einen Blasenähler, wobei die Flasche **3** leer bleibt und ein Zurücksteigen des Inhalts der Waschflasche **4** verhindern soll. Achten Sie auf eine möglichst kurze Schlauchverbindung zwischen diesen beiden Waschflaschen.



In die Waschflaschen **1**, **2** und **4** wird konz. Schwefelsäure gefüllt.

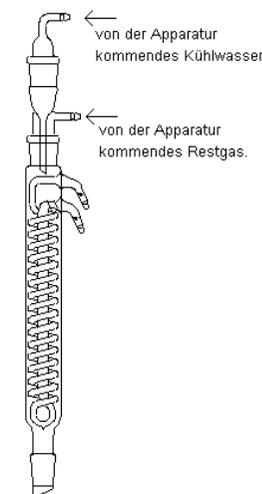
<sup>1</sup> Siehe dazu <http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/laborpraxis/schraubverbindung.html>

#### Machen Sie sich klar, dass alle Waschflaschen nur dann ihren Zweck korrekt erfüllen können, wenn die Füllstände richtig sind!

- Die Waschflasche **1** enthält nur so viel Flüssigkeit, dass das lange Rohr etwa 1 - 1,5 cm in die Säure eintaucht. (Es muss gerade eben so viel Säure vorhanden sein, dass bei einer Druckerhöhung die Säure im Rohr aufsteigen kann, ohne dass Gas durchbricht.)
- Waschflasche **2** enthält so viel Schwefelsäure, dass Gase erst bei möglichst hohem Druck durch die Flasche hindurchbrechen, aber oben noch ein ausreichendes Luftpilster bleibt, damit möglichst keine Schwefelsäure in den Ableitungsschlauch hineinspritzt.
- Die Waschflasche **4** enthält nur so viel Schwefelsäure, dass Sie es blubbern sehen, wenn Sie das Chlorwasserstoffgas einleiten. Während des Versuchs werden Sie einen kräftigen Gasstrom in die Apparatur einleiten. Je höher aber der Flüssigkeitsstand in der Waschflasche **4**, umso geringer ist der maximale Gasstrom, den Sie einleiten können. Das liegt zum einen daran, dass Sie vor der Waschflasche **4** zusätzlichen Druck aufbauen müssen, um das Gas durch das Einleitungsrohr der Waschflasche **4** herunterzupressen und Ihnen demzufolge die Überdrucksicherung der Waschflasche **2** früher anspricht. Zum anderen kann Schwefelsäure mit in die Apparatur gerissen werden, was Sie natürlich unter allen Umständen vermeiden müssen.

Die freie Öffnung der Waschflasche **4** wird durch einen Schlauch mit dem Einleitungsrohr des Reaktionskolbens verbunden. Die aus dem Kühler entweichenden Reaktionsgase werden in den folgenden, selbst konstruierten Gaswäscher geleitet:

Befestigen Sie einen Dimroth-Kühler direkt über einem Ausgussbecken. Setzen Sie gemäß der Abbildung einen geraden Vorstoß<sup>2</sup> und ein Gasableitungsrohr auf! Verbinden Sie unter Zwischenschalten einer leeren Sicherheitswaschflasche<sup>3</sup> den Stutzen des Vorstoßes mit dem Dimroth-Kühler der Apparatur! Schließen Sie den für die Kühlwasserableitung aus der Apparatur verwendeten Schlauch oben an das Gasableitungsrohr an. Vertauschen Sie nicht den Schlauch für die Gasableitung mit dem Schlauch für die Kühlwasserableitung, weil Ihnen sonst leicht Wasser zurücksteigen kann!



#### Wie funktioniert das ganze?

Das bei Betrieb der Apparatur anfallende Kühlwasser wird oben in den Kühler geleitet. Die Kühlwendeln dienen hier lediglich dazu, das heruntertinnende Wasser gut zu verteilen und dadurch einen guten Kontakt mit dem Gas herzustellen. Das seitlich über den Vorstoß eingeleitete Gas wird so mit Wasser gewaschen. Sie können von einer vollständigen Absorption von noch enthaltenem Chlorwasserstoff ausgehen. Ein Zurücksteigen von Wasser in die Apparatur ist bei moderaten Strömungsgeschwindigkeiten nicht denkbar, vor mit Wasserdampf gesättigter Luft schützt das zwischengeschaltete Trockenrohr. Die Apparatur ist nun fertig aufgebaut.

<sup>2</sup> Der gerade Vorstoß ist nicht mehr Bestandteil der Grundausrüstung. Sie können sich einen solchen Vorstoß in der Materialverwaltung ausleihen oder notfalls einfach einen gebogenen Vorstoß verwenden.

<sup>3</sup> Diese Sicherheitswaschflasche soll verhindern, dass das Wasser aus dem Gaswäscher in die Apparatur zurücksteigt. Beachten Sie die dafür erforderliche „Polung“. Diese Waschflasche sollte unter allen Umständen leer und trocken bleiben. Enthält sie Flüssigkeit, läuft etwas schief und Sie sollten sofort Rat einholen!

### Durchführung:

- Positionieren Sie das Einleitungsrohr zunächst so, dass es dicht über dem Methanol endet. Tauchen Sie den Dreihalskolben in ein Eis/Wasserbad<sup>4</sup> ein und rühren Sie den Kolbeninhalt mit dem Magnetrührer kräftig durch!
- Schließen Sie vollständig den Frontschieber des Abzugs!
- Vergewissern Sie sich dass das Entnahmeventil leichtgängig und geschlossen ist.
  - *Ein intaktes Ventil gibt infolge seiner Beweglichkeit eindeutig zu erkennen, wenn es geschlossen ist und muss nicht „zur Sicherheit“ dadurch kaputt gemacht werden, indem man es mit aller zur Verfügung stehenden Kraft „anknallt“.*
- Drehen Sie langsam das Hauptventil der Druckgasflasche auf. Behalten Sie dabei möglichst die Apparatur im Auge. „Trauen“ Sie sich, das Hauptventil bis zum Anschlag zu öffnen!
- Öffnen Sie **unter sorgfältigster Beobachtung des Blasen Zählers** vorsichtig das Entnahmeventil und stellen Sie einen lebhaften Gasstrom ein.  
**OBACHT:**
  - *Es kann leider sein, dass Sie dazu immer wieder nachregulieren müssen!*
  - **Drehen Sie niemals am Entnahmeventil, ohne die Apparatur dabei zu beobachten!**

Da die Gefahr des Zurücksteigens zu Beginn der Reaktion am größten ist, bleibt das Einleitungsrohr zunächst so positioniert, dass es oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche endet. Beobachten Sie sorgfältig die Innentemperatur! Kontrollieren Sie von Zeit zu Zeit das aus der Apparatur entweichende Gas mit einem angefeuchteten pH-Papier. (*Sie müssen dazu die Gasableitung kurzzeitig irgendwo auftrennen.*) Reduzieren Sie den Gasstrom nötigenfalls, wenn das Chlorwasserstoffgas massiv „durchbricht“. Nach einiger Zeit können Sie versuchen, das Einleitungsrohr auch in das Methanol einzutauchen.

- *Von diesem Augenblick an dürfen Sie die Apparatur nicht mehr allein lassen! Auch bei kurzen Toilettenpausen muss das Rohr **herausgezogen** und je nach Reaktionsfreudigkeit die Einleitung ev. sogar ganz abgestellt werden.*
- *Machen Sie sich ein Bild von der Gefahr des Zurücksteigens, indem Sie die Gaszufuhr verlangsamen oder sogar kurzzeitig ganz abstellen. Ziehen Sie Ihren Assistenten zu Rate, wenn Ihnen das allein zu heikel ist. Wenn alles richtig funktioniert, sollte nichts weiter passieren, als dass die Unterdrucksicherung (Waschflasche 1) anspricht. Sie müssen bereit sein, entweder den Gasstrom sofort wieder anschalten oder die Gaszufuhr auftrennen zu können. Möglicherweise ist es besser, solche Versuche zu zweit zu unternehmen. Die im Verlauf des Einleitens abnehmende Heftigkeit des Zurücksteigens ist ebenfalls ein Anhaltspunkt zur Beurteilung, wie weit es noch bis zur Sättigung der Mischung ist.*

Indikatoren für den Ablauf der Reaktion sind

- die Erwärmung des Reaktionskolbens und
- das Verhalten der Gasbläschen, wenn das Einleitungsrohr in das Methanol eintaucht. Man kann es sehen, ob die Bläschen aufgelöst werden oder unverändert nach oben steigen.

Achten Sie auch weiterhin auf entweichende saure Gase. Handeln Sie entsprechend Ihren Beobachtungen! Rechnen Sie damit, dass Sie im Verlauf der Reaktion den Gasstrom immer weiter reduzieren müssen. Wenn Sie merken, dass die Reaktion nur noch träge verläuft, trennen sie den Kolben vorübergehend von der Apparatur ab und wiegen sie erneut. Die Reaktion

ist beendet, wenn bei weiterem Einleiten keine nennenswerte Gewichtszunahme mehr erfolgt und Sie aus der Gewichtszunahme eine Konzentration deutlich über 30 % errechnen. Rechnen Sie mit einer Einleitungsdauer von etwa 6 Stunden. Die Einleitung kann unterbrochen werden, soll zur Schonung des Ventils aber so zügig wie möglich zu Ende gebracht werden.

### Nach dem Versuch:

Flanschen Sie baldmöglichst das Ventil ab und sorgen Sie für den Rücktransport der Druckgasflasche in die Materialverwaltung.

### Aufgaben:

Bestimmen Sie die Konzentration der erhaltenen methanolischen Salzsäure. Etikettieren Sie die Flasche mit korrektem Inhalt, der ermittelten Konzentrationsangabe, Ihrem Namen und dem Herstellungsdatum. Die anzubringenden Warnsymbole müssen nach Plausibilitätskriterien vergeben werden. Welche Warnsymbole halten Sie für erforderlich?

<sup>4</sup> Eine Eisbadkühlung ist nur dann wirksam, wenn gleichzeitig Wasser vorhanden ist. Ob Eis oder Wasser: Beides hat in dem Gemisch eine Temperatur von 0 °C, aber das Wasser hat einen wesentlich intensiveren Kontakt mit dem Kolben und kühlt daher um ein vielfaches besser.