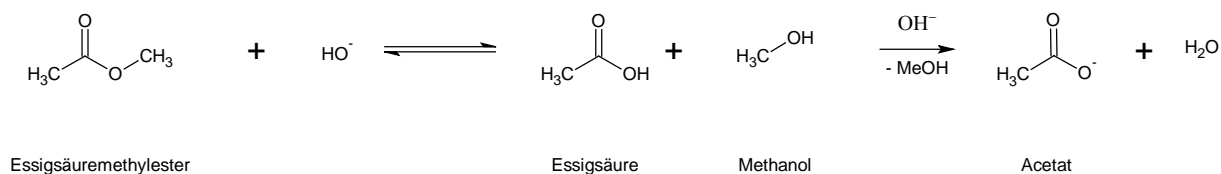


Gruppe 8 – Pflichtversuch

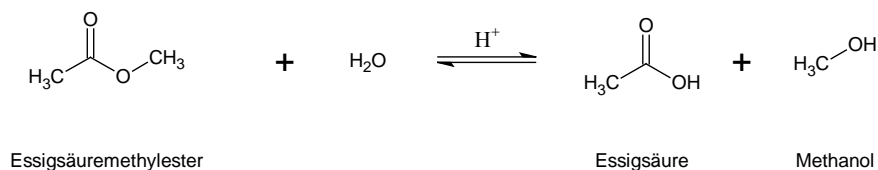
Verseifung: Spaltung von Estern mit Lauge

Reaktion:

Basenvermittelte Esterhydrolyse



Säurekatalysierte Esterhydrolyse



Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 min
 Versuchsdurchführung: 10 min
 Nachbereitung: 10 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
Essigsäuremethylester	CH ₃ COOCH ₃	1 mL	11-36-66-67	16-26-29-33	F, Xi	S 1
methanolische Kalilauge	KOH · CH ₃ OH	2 mL	11-22-23/24/25-39/23/24/25-35	7-16-26-36/37-36/37/39-45	F, T, C	S 1 (*)

verdünnte Schwefel- säure	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{aq}$	ca. 0,5 mL	35	26-30-45	C	S 1
---------------------------------	---	---------------	----	----------	---	-----

(*) Ersatzstoffprüfung ist besonders wichtig.

Geräte und Materialien:

- 2x Reagenzglas
- 2x Spritze (1x 2 mL, 1x 5 mL) mit Kanüle
- Brenner

Versuchsaufbau:



Abb. 1: Brenner und vorbereitetes Reagenzglas

Versuchsdurchführung:

- 1) Es werden 0,5 mL Essigsäuremethylester zusammen mit 2 mL einer 10%-igen methanolischen Kalilauge und 0,5 mL entionisiertem Wasser in ein Reagenzglas gegeben und einige Minuten über der Brennerflamme erhitzt. Nun wird durch Zufächeln vorsichtig der Geruch der Lösung geprüft.
- 2) In ein zweites Reagenzglas werden 0,5 mL Essigsäuremethylester, 3 mL entionisiertes Wasser und etwa 0,5 mL einer verdünnten Schwefelsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Der Geruch des Reaktionsgemisches wird erneut durch Zufächeln geprüft.

Beobachtungen:

- 1) Der verwendete Essigsäuremethylester wies den typischen Lösungsmittelgeruch von Klebstoffen auf. Während des gesamten Versuches war eine klare Lösung zu beobachten. Nach dem Erhitzen des Reaktionsgemisches war der charakteristische Geruch der Essigsäure eindeutig wahrnehmbar. Das Reaktionsprodukt hatte nun nicht mehr den anfänglichen Lösungsmittelgeruch.
- 2) Wie im vorangegangenen Versuch war der typische Lösungsmittelgeruch des Essigsäuremethylesters eindeutig wahrnehmbar. Ebenfalls analog zum vorangegangenen Versuch lag während des Versuchs durchgehend eine klare Lösung vor. Das Reaktionsgemisch begann beim Erhitzen mit dem Brenner rasch zu sieden. Bei der Geruchsprobe war auch in diesem Versuch eindeutig der Geruch der Essigsäure wahrnehmbar. Es konnte kein Lösungsmittelgeruch festgestellt werden.

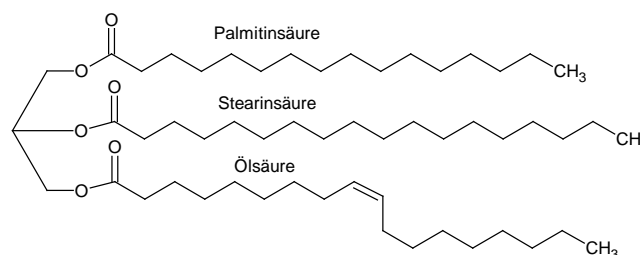
Entsorgung:

Alle Lösungen wurden neutralisiert und in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittel gegeben.

Fachliche Analyse:

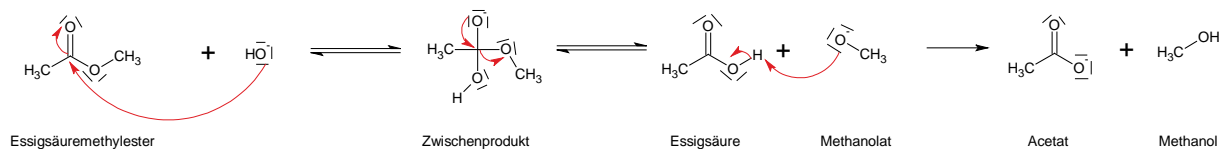
Die Seife in ihrer heute bekannten Form ist noch relativ jung und wurde im 7. Jahrhundert von den Arabern entdeckt und eingeführt. Sie verkochten Fett und Lauge und erhielten damit Seife in einer sehr reinen Form. Als Lieferant für Lauge diente die Asche von Pflanzen. Dieses Wissen gelangte über das damals arabische Spanien ins christliche Europa und verbreitete sich dort schnell. Dennoch dauerte es noch viele Jahrhunderte, bis sich in der Bevölkerung ein Hygieneverständnis einbürgerte, dass mit dem heutigen vergleichbar ist.

Bei den zur Seifenherstellung verwendeten natürlichen Fetten handelt es sich um Gemische verschiedener Triglyceride. Bei den Triglyceriden handelt es sich um Carbonsäureester. Auch im einzelnen Triglycerid-Molekül können verschiedene Carbonsäuren gebunden sein.



Um aus diesen Triglyceriden Seifen zu gewinnen, wurde die Aufspaltung der Ester in die Carbonsäuren bzw. Carboxylate und den Trialkohol Glycerin durchgeführt. Dies kann entweder im Alkalischen als basisch vermittelte Esterhydrolyse oder als säurekatalysierte Esterhydrolyse geschehen. Aufgrund der Historischen Anwendung der alkalischen Esterhydrolyse zur Herstellung von Seifen, bezeichnet man diese Reaktion als Verseifung. Die Esterhydrolyse ist jedoch nicht auf die Ester der Fettsäuren beschränkt, sondern kann auf alle Ester übertragen werden.

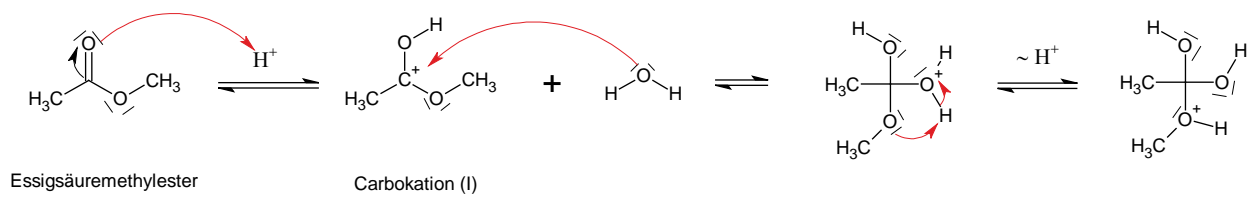
So reagiert z. B. Essigsäuremethylester unter der Zugabe einer methanolischen Kalilauge und unter Wärmezufuhr zum Acetat-Ion und Methanol. Dabei greift ein freies Elektronenpaar des Hydroxid-Ions am Carbonyl-Kohlenstoff-Atom des Esters an. Es kommt zur Bildung eines Zwischenprodukts. Da in diesem Zwischenprodukt ein C-Atom mit drei Sauerstoffatomen substituiert ist, ist dieses nicht sehr stabil und reagiert sofort weiter. Eines der drei freien Elektronenpaare des einfach negativ geladenen Sauerstoffatoms klappt dabei zum bindenden C-Atom um. Simultan tritt ein Methanolat-Molekül unter Mitnahme des Bindungselektronenpaares als Abgangsgruppe aus dem Molekül aus. Neben dem Methanolat liegt nun ein Essigsäure-Molekül vor. Da die Reaktion im Basischen stattfindet kommt es sofort zur Deprotonierung. Das gebildete Proton wird dabei bevorzugt vom Methanolat abgefangen, das als Abgangsgruppe aus dem Zwischenprodukt ausgetreten ist. Es befindet sich noch in der unmittelbaren Umgebung des Essigsäure-Moleküls und reagiert so zum Methanol weiter. Als Produkte werden ein Methanol- und ein Acetat-Molekül gebildet.



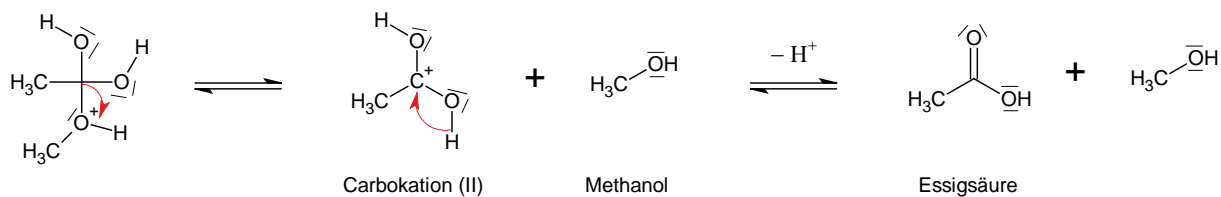
Bis zur Acetatbildung stehen alle Reaktionsschritte in einem dynamischen Gleichgewicht. Lediglich der letzte Reaktionsschritt, bei dem es zur Bildung des Acetats und des Methanols kommt, ist im basischen irreversibel. Damit wird das Hydrolyse-Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Carboxylats verschoben. Die beschriebene Gesamtreaktion wird auch als *basenvermittelte Esterhydrolyse* bezeichnet.

Eine zweite Möglichkeit Carbonsäureester hydrolytisch zu spalten besteht in der Zugabe einer katalytischen Menge einer Mineralsäure (z. B. Schwefelsäure). Um den im Versuch verwendeten Essigsäuremethylester zu spalten wird als zweites Edukt entionisiertes Wasser verwendet. Als Katalysator dient Schwefelsäure. Durch die Zugabe der Protonen wird das Carbonyl-Sauerstoff-Atom des Esters protoniert. Es bildet sich ein Carbokation (I), bei dem das Carbonyl-Kohlenstoff-Atom die positive Ladung trägt. Dadurch wird es „aktiviert“ und ist

besonders elektrophil. In diesem Zustand kann nun ein Wasser-Molekül mit einem freien Elektronenpaar des O-Atoms als Base am aktivierten C-Atom angreifen.



Es kommt sofort zur Umlagerung eines H-Atoms des addierten Wasser-Moleküls, so dass ein Methanol-Molekül vorgebildet wird. Die Umlagerung erfolgt, da das positiv geladene O-Atom im vorgebildeten Methanol besser stabilisiert werden kann als im vorgebildeten Wassermolekül. Stabilisierend wirkt hierbei die benachbarte Methylgruppe. Dennoch ist das vorgebildete Methanol eine hervorragende Abgangsgruppe und tritt unter Mitnahme der Bindungselektronen aus dem Molekül aus. Es wird erneut ein Carbokation (II) gebildet. Um dieses zu stabilisieren wird unter Ausbildung einer C=O-Doppelbindung eine der Hydroxy-Gruppen deprotoniert. Dies führt zur Regenerierung des Katalysators.



Bei allen Reaktionsschritten handelt es sich um ein dynamisches Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion liegt in etwa beim Wert eins. Um eine vollständige Umsetzung zugunsten der Essigsäure-Methanol-Bildung zu erzielen, wird eins der Edukte, in diesem Fall das sehr preiswerte Wasser, im Überschuss zugegeben. Nach dem Prinzip von Le Chatelier findet so eine quantitative Umsetzung der Reaktionsprodukte statt. Durch das Erhitzen des Reaktionsgemisches kann die nicht sehr exotherme Reaktion beschleunigt werden. Die Quantitative Umsetzung zur Essigsäure kann in beiden Versuchen mittels Geruchsprobe eindeutig festgestellt werden. Hierbei verschwindet der typische Lösungsmittelgeruch des Essigsäuremethylesters, während der charakteristische Acetatgeruch mit zunehmendem Reaktionsverlauf in den Vordergrund tritt.

Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

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

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
11G.1	<u>Alkansäuren und ihre Derivate:</u> Homologe Reihe und ausgewählte Eigenschaften von Monocarbonsäuren; Salze, Ester und ihre Bedeutung; Reaktionstyp und Mechanismus der Esterbildung und -verseifung.
11G.2	<u>Fette:</u> Bau, Eigenschaften, Reaktionen; Gewinnung und Verarbeitung; Bedeutung für die Ernährung.
12G.1	<u>Umkehrbare Reaktionen und chemisches Gleichgewicht:</u> Nachweis des gleichzeitigen Vorliegens von Edukten und Produkten an ausgewählten Beispielen (Lösungsgleichgewichte, Gasgleichgewichte, Säure-Base-Gleichgewichte, Redox-Gleichgewichte); Definition des chemischen Gleichgewichts; Modellversuche zum chemischen Gleichgewicht und seiner Einstellung; Statische und dynamische Vorstellungen.
12G.1	<u>Prinzip vom Zwang:</u> Beeinflussung der Lage von Gleichgewichten durch Druck, Temperatur und Konzentration; Anwendungen des Prinzips vom Zwang in Natur, Technik und Industrie; z.B. Haber-Bosch-Verfahren; Ostwald-Verfahren; Kontakt-Verfahren; Hochofenprozess; Methanolherstellung; Gleichgewichte an Membranen.
12G.2	<u>Grenzflächenaktive Substanzen:</u> Waschmittel: Herstellung, Struktur und Eigenschaften von Seifen / synthetischen Tensiden; Erklärung der Waschwirkung; weitere Waschmittelinhaltsstoffe (z.B. Bleichmittel, Enzyme, Enthärter, Weißtöner); Belastung der Gewässer durch waschaktive Stoffe und ihre Hilfsmittel; Grenzflächenaktive Substanzen in Technik, Kosmetik, Textilindustrie etc..

2. Aufwand

Alle verwendeten Geräte zählen zum Standardbestand einer Chemie-Sammlung. Der Versuch muss aufgrund des verwendeten Methanols unter einem Abzug durchgeführt werden. Dies kann eventuell zu organisatorischen Problemen führen, falls der Versuch als Schülerversuch geplant ist. Die benötigten Chemikalien sind sehr preiswert und werden zudem nur im Reagenzglasmaßstab verbraucht. Der Versuch ist innerhalb einer Schulstunde durchführbar.

3. Durchführung

Der Versuch funktioniert sehr zuverlässig. Alle Effekte sind gut aus der Nähe wahrnehmbar. Da die Identifizierung des Reaktionsproduktes per Geruchsprobe stattfindet, sollten die Schüler nah am Versuchsgeschehen stehen. Aufgrund der Giftigkeit von Methanol ist es bedenklich das Reaktionsprodukt ohne entsprechende Schutzmaßnahmen herumreichen zu lassen. Dennoch sind nach HessGiss alle Chemikalien für Schülerversuche ab der Sekundarstufe I freigegeben. Hierbei sind die jeweiligen Sicherheitshinweise der einzelnen Chemikalien zu beachten. Für die Verwendung von Methanol ist eine Ersatzstoffprüfung vorgeschrieben. Es sollte beachtet werden, dass es beim Erhitzen des Reaktionsgemisches schnell zu Siedeverzügen kommen kann. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn der Versuch als Schülerexperiment durchgeführt wird. Insgesamt ist der Versuch gut für den Einsatz in der Schule geeignet.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: Flörke Wolff, **Chemie, Sekundarstufe II**, Verlag H. Stamm GmbH, Köln, 2000.
- 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.
- Reinhard Brückner, **Reaktionsmechanismen, 3. Auflage**, Elsevier GmbH, München, 2004.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank**, 2009, Zugriff: 22.06.09.
- <http://www.waschkultur.de/geschichte.htm>, Zugriff: 11.07.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.