

Hünig • Kreitmeier • Märkl • Sauer

Einführungspraktikum

zu den

Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie

Versuche und Übungen

Inhaltsverzeichnis

Die Angaben der Kapitel beziehen sich auf die „Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie“)

Vorwort	6
Kapitel 3: Klassische Methoden zur Charakterisierung organischer Verbindungen	8
Übungen 3.1-3.3	9
Untersuchungen zum Schmelzverhalten von reinen Verbindungen und Gemischen	
Versuch 3.1 Bestimmung der Schmelzpunkte reiner Verbindungen	10
Versuch 3.2 Identifizierung einer „unbekannten“ Substanz durch den Mischschmelzpunkt	10
Bestimmung des Siedepunkts organischer Verbindungen	
Versuch 3.3 Siedepunktbestimmung nach <i>Siwolobow</i>	11
Versuch 3.4 Charakterisierungen einer „unbekannten“ Substanz durch den Siedepunkt und den Brechungsindex	11
Versuch 3.5 Siedepunktbestimmung im Makromaßstab	12
Kapitel 4: Destillation	13
Übungen 4.1-4.7	14
Destillation unter Normaldruck	
Versuch 4.1 Reinigung flüssiger Verbindungen durch Destillation bei Normaldruck (Abtrennung von hochsiedenden und färbenden Verunreinigungen)	16
Versuch 4.2 Isolierung von festen Produkten aus Lösungen durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck in einer einfachen Destillationsapparatur	17
Versuch 4.3 Isolierung flüssiger Verbindungen aus Lösungen niedrig siedender Solventien durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck in einer einfachen Destillationsapparatur	18
Destillation unter vermindertem Druck	
Versuch 4.4 Isolierung von Festsubstanzen aus Lösungen durch Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer	19
Versuch 4.5 Isolierung von flüssigen Verbindungen aus Lösungen durch Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer	20
Versuch 4.6 Reinigung flüssiger Verbindungen durch Destillation unter vermindertem Druck – Wasserstrahl- bzw. Membranpumpenvakuum	21
Versuch 4.7 Destillative Reinigung von flüssigen Verbindungen im „Ölpumpenvakuum“ (Abtrennung von schwerflüchtigen Verunreinigungen)	22
Versuch 4.8 Destillative Reinigung von festen Verbindungen	23

Mehrstufendestillation

Versuch 4.9	Siedepunktbestimmung idealer und nicht idealer Mischungen	24
Versuch 4.10	Destillative Trennung binärer Mischungen	25

Destillation azeotroper Gemische

Versuch 4.11	Reinigung von <i>p</i> -Benzochinon durch Wasserdampfdestillation	27
Versuch 4.12	Trennung eines Gemisches aus <i>o</i> - und <i>p</i> -Nitrophenol durch Wasserdampfdestillation	28
Versuch 4.13	Isolierung des etherischen Öls aus Kümmel durch Wasserdampfdestillation	29

Kapitel 6: Umkristallisation 31

Versuch 6.1	Umkristallisation von Benzoesäure aus Wasser (Makromaßstab)	32
Versuch 6.2	Umkristallisation im Makromaßstab	33
Versuch 6.3	Umkristallisation im Halbmikromaßstab	35
Versuch 6.4	Umkristallisation im Mikromaßstab	36

Kapitel 7: Sublimation 37

Übung 7.1		38
Versuch 7.1	Vorproben	38
Versuch 7.2	Reinigung kristalliner Stoffe durch Sublimation	39

Kapitel 8: Extraktion 40

Versuch 8.1	Extraktion von Crotonsäure oder Malonsäure aus wässrigen Lösungen mit <i>tert</i> -Butylmethylether, Toluol oder Essigsäureethylester – Bestimmung der <i>k</i> -Werte	41
Versuch 8.2	Mehrfach-Extraktion von Crotonsäure aus einer wässrigen Lösung mit Cyclohexan	42
Versuch 8.3	Extraktive Trennung eines Gemisches aus 4-Methylbenzoesäure und <i>rac</i> -Borneol	43
Versuch 8.4	Extraktive Trennung eines Gemisches aus Benzoesäure, 4'-Aminoacetophenon und Naphthalin	45
Versuch 8.5	Extrahierende Umkristallisation von 9,10-Dibromanthracen	46
Versuch 8.6	Isolierung von Trimyristin aus Muskatnuss durch kontinuierliche Extraktion mit dem Soxhlet-Extraktor	47

Kapitel 9: Chromatographie 48

Dünnschichtchromatographie (DC)

Versuch 9.1	DC-Trennung von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Azobenzol. Isomerisierung von <i>trans</i> -Azobenzol in <i>cis</i> -Azobenzol	49
Versuch 9.2	DC-Trennung eines Gemisches von synthetischen Farbstoffen	50

Versuch 9.3	DC-Chromatographie von Pflanzenfarbstoffen – Spinat-Extrakt	51
Versuch 9.4	DC-Trennung und Nachweis von Aminosäuren	52
Versuch 9.5	DC-Trennung von Fumarsäure und Maleinsäure	53

Säulenchromatographie

Versuch 9.6	Säulenchromatographische Trennung von 2,4-Dinitrophenol und Tetraphenylcyclopentadienon	54
Versuch 9.7	Säulenchromatographische Trennung eines Gemisches von <i>trans</i> -Azobenzol, 4-Methoxyazobenzol und Sudan I	56
Versuch 9.8	Säulenchromatographische Trennung von <i>trans</i> -Azobenzol und 2,4-Dinitrophenol	57

Kapitel 12: Chemische Analytik organischer Verbindungen (Identifizierung von Verbindungen mit funktionellen Gruppen durch die Darstellung von Derivaten) **59**

Identifizierung von Alkoholen

Versuch 12.1	Darstellung von Phenylurethanen
Versuch 12.2	Darstellung von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern

Identifizierung von Aldehyden und Ketonen

Versuch 12.3	Darstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen
Versuch 12.4	Darstellung der Semicarbazone

Identifizierung von primären und sekundären Aminen

Versuch 12.5	Darstellung von Acetamiden
Versuch 12.6	Darstellung von Benzamiden

Identifizierung von Carbonsäuren

Versuch 12.7	Darstellung von Carbonsäureamiden
Versuch 12.8	Darstellung von Carbonsäureaniliden

Identifizierung von Phenolen

Versuch 12.9	Darstellung von Phenylurethanen
Versuch 12.10	Darstellung von Benzoesäure- bzw. 2,4-Dinitrobenzoesäureestern

Kapitel 13: Molekülspektroskopie **62**

Übung 13.1	UV/Vis-Spektroskopie	63
Übung 13.2	IR-Spektroskopie	65
Übung 13.3	¹ H-NMR-Spektroskopie	66

Musterpräparat

Acetylierung von Salicylsäure zu Acetylsalicylsäure	67
Muster für eine versuchsbezogene Betriebsanweisung nach §20 GefStoffV	70

Verbundversuche

Versuch 4.3	Isolierung flüssiger Verbindungen aus Lösungen niedrig siedender Solventien durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck in einer einfachen Destillationsapparatur
Versuch 4.5	Isolierung von flüssigen Verbindungen aus Lösungen durch Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer
Versuch 4.6	Reinigung flüssiger Verbindungen durch Destillation unter vermindertem Druck – Wasserstrahl- bzw. Membranpumpenvakuum

Versuch 4.2	Isolierung von festen Produkten aus Lösungen durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck in einer einfachen Destillationsapparatur
Versuch 4.4	Isolierung von Festsubstanzen aus Lösungen durch Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer
Versuch 6.2	Umkristallisation im Makromaßstab

Versuch 8.3	Extraktive Trennung eines Gemisches aus 4-Methylbenzoesäure und <i>rac</i> -Borneol
Versuch 6.3	Umkristallisation im Halbmikromaßstab (4-Methylbenzoesäure)
Versuch 7.2	Reinigung kristalliner Stoffe durch Sublimation (<i>rac</i> -Borneol)

Vorwort

Mit dem „**Apparativen Einführungspraktikum**“ sollen die Studierenden die in den „**Arbeitsmethoden in der organischen Chemie**“ vorgestellten experimentellen Methoden in selbst durchgeführten Versuchen kennen lernen.

Diese Versuche sollten deshalb vor Beginn des Praktikums („Nullte Woche“) stattfinden. Damit soll auch vermieden werden, dass die Studierenden im „Ernstfall“ im Praktikum bei der Darstellung der Präparate Schiffbruch erleiden. Die Versuchsnummern entsprechen den Kapitelnummern in den Arbeitsmethoden.

Voraussetzung für den Erfolg des **Vorpraktikums** ist die Bearbeitung der jeweiligen Kapitel in den „**Arbeitsmethoden**“, auf die im Text des Vorpraktikums nochmals explizit verwiesen wird. Bei der Durchführung der Versuche im „Integrierten organisch-chemischen Praktikum (I.O.C-Praktikum)“ ist vorauszusetzen, dass die einschlägigen Kapitel aus den Arbeitsmethoden bearbeitet werden. Erfolge im Praktikum sind auch ein Ergebnis der engen Verknüpfung mit den Arbeitsmethoden. Die Darstellung der Präparate ist nicht Selbstzweck, sie dient dem Kennen lernen der organischen Chemie und den damit verbundenen experimentellen Methoden.

Im Vorpraktikum werden für die jeweiligen Arbeitsmethoden mehrere Versuche mit verschiedenen Substanzen angeboten, so dass die Praktikumsleiter hieraus Vorpraktika mit spezifischen Schwerpunkten zusammenstellen können. Grundsätzlich bieten sich folgende Möglichkeiten an:

- Alle Studierenden bearbeiten die gleichen Versuche, eine Auswahlmöglichkeit besteht nicht. Die Studierenden erhalten ein Manuskript mit den durchzuführenden Versuchen.
- Die Zahl der der angebotenen Versuche ist so bemessen, dass die Studierenden eine einfache Wahlmöglichkeit haben.
- Die Studierenden können aus dem gesamten Vorpraktikum frei wählen, hier muss der Praktikumsleiter aber den Arbeitsumfang definieren.

In einigen Fällen können die Versuche so miteinander kombiniert werden (Verbundversuche), dass ihre Bearbeitung dem Ablauf regulärer Praktikumsversuche entspricht und reine, den Literaturangaben entsprechende Produkte erhalten werden.

Die bearbeiteten Versuche müssen generell durch eine saubere und lückenlose Protokollführung zusammen mit den Skizzen der eingesetzten Apparaturen dokumentiert werden.

Der Praktikumsleiter muss dafür Sorge tragen, dass die für die Versuche benötigten Chemikalien rechtzeitig im Praktikum ausstehen.

Da das Vorpraktikum das erste organisch-chemische Praktikum im Chemiestudium ist, ist eine intensive Betreuung durch die Assistenten besonders wichtig. Sie soll auch helfen, Unfälle, z. B. durch den falschen Aufbau der Reaktionsapparaturen, zu vermeiden. Deshalb müssen die Assistenten alle Reaktionsapparaturen der Studierenden vor Reaktionsbeginn überprüfen.

Die Assistenten sollten sich auch vergewissern, dass die Praktikanten die einschlägigen Kapitel in den „Arbeitsmethoden“ studiert haben.

Unter diesen Voraussetzungen ist zu erwarten, dass Laborunfälle und Umweltbelastungen vermieden werden können und das experimentelle Arbeiten nachhaltig Freude macht.

Sicherheit und Nachhaltigkeit

In den Vorschriften werden die aktuellen Gefahrstoffestufungen mit R- und S-Sätzen angegeben. Für die im Vorpraktikum eingesetzten Chemikalien müssen die jeweiligen Betriebsanweisungen als Einzel- oder Gruppenbetriebsanweisungen vom Praktikumsleiter zur Verfügung gestellt werden.

Die verwendeten Lösungsmittel sollten in gesonderten, besonders gekennzeichneten Behältern gesammelt werden. Sie können durch einfache Destillation gereinigt und wieder im Vorpraktikum eingesetzt werden. Die verwendeten (gereinigten) Chemikalien werden ebenfalls gesammelt. Durch diese Maßnahmen kann der finanzielle Aufwand für die Chemikalien und die Entsorgung des Sonderabfalls gering gehalten werden.

Einführungspraktikum
zu den
Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie
Versuche und Übungen

Kapitel 3: Klassische Methoden zur Charakterisierung organischer Verbindungen

- Übungen 3.1-3.3

Untersuchungen zum Schmelzverhalten von reinen Verbindungen und Gemischen

- Bestimmung der Schmelzpunkte reiner Verbindungen (Vers. 3.1)
- Identifizierung einer „unbekannten“ Substanz durch den Mischschmelzpunkt (Vers. 3.2)

Bestimmung des Siedepunkts organischer Verbindungen

- Siedepunktbestimmung nach *Siwolobow* (Vers. 3.3)
- Charakterisierungen einer „unbekannten“ Substanz durch den Siedepunkt und den Brechungsindex (Vers. 3.4)
- Siedepunktbestimmung im Makromaßstab (Vers. 3.5)

Hinweis: Vor Beginn der Versuche muss das Kapitel 3 in den „Arbeitsmethoden in der organischen Chemie“ durchgearbeitet werden.

Übung 3.1

Die Beantwortung der folgenden Fragen lässt sich aus Abb. 3.1 und Abb. 3.2 in den „Arbeitsmethoden“ herleiten:

- Wie kann man erreichen, dass Hexachlorethan beim Erhitzen nicht „verdampft“, sondern schmilzt?
- Unter welchen Bedingungen sublimiert Eis?

Übung 3.2

Die Beantwortung der nächsten Fragen lässt sich aus Abb. 3.3 herleiten:

- Welches Schmelzverhalten erwarten Sie für eine Probe α -Naphthol, die mit 10 % Naphthalin verunreinigt ist?
- Was ist zu erwarten, wenn eine Schmelze mit der Zusammensetzung 80 % Naphthalin und 20 % α -Naphthol abgekühlt wird?
- Eine Mischung aus α -Naphthol / Naphthalin bildet bei 70 °C eine klare Schmelze. Lässt sich die Zusammensetzung der Mischung aus dem Schmelzverhalten bestimmen? Schlagen Sie eine Vorgehensweise vor, mit der Sie die Zusammensetzung der Mischung eindeutig aus dem Schmelzdiagramm ableiten können!

Übung 3.3

Das Refraktometer

- Lassen Sie sich in die Benutzung des **Refraktometers** einweisen. Üben Sie die Messung des Brechungsindex mit destilliertem Wasser. Brechungsindex von reinem Wasser: $n_D^{20} = 1.3330$.

Versuch 3.1 Bestimmung der Schmelzpunkte reiner Verbindungen

Von zwei oder drei Verbindungen aus Tabelle 3.1 sind die Schmelzpunkte zu bestimmen.

Für die Messung wird zunächst relativ rasch aufgeheizt, um einen ungefähren Schmelzpunkt zu bestimmen. Für die eigentliche Messung wird bis etwa 20 °C unter den ungefähren Schmelzpunkt abgekühlt und mit einer neuen Substanzprobe bei einer Aufheizrate von ca. 2 °C/min der genaue Schmelzpunkt bestimmt. Beobachten und protokollieren Sie das Schmelzverhalten und vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den Literaturangaben aus Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Verbindungen zur Schmelzpunktbestimmung

Verbindung	Schmp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
D(+)-Glucose Monohydrat	83	—	—
Benzil	95	Xi	R 38/38
D(-)-Fructose	105	—	—
Acetanilid	113–114	Xn	R 22
Benzoessäure	121–123	Xn	R 22-36 S 24
2-Benzoylbenzoessäure	127–128	—	—
Harnstoff	132–133	—	—
Acetylsalicylsäure	135	Xn	R 22
Malonsäure	135–136	Xn	R 22-36 S 22-24
Salicylsäure	157–159	Xn	R 22-41 22-24-26-39
4-Methoxybenzoessäure	184–185	—	—

Versuch 3.2 Identifizierung einer „unbekannten“ Substanz durch den Mischschmelzpunkt

Eine „unbekannte“ Substanz aus der Tabelle 3.1 wird durch Bestimmung des Schmelzpunkts und Mischschmelzpunkts identifiziert.

Messen Sie den Schmelzpunkt der „unbekannten“ Verbindung wie im Versuch 3.1. Bestimmen Sie mit den Substanzen deren Schmelzpunkte nahe dem der „unbekannten“ Substanz liegen jeweils den Mischschmelzpunkt. Hier ist eine genaue Protokollierung des Schmelzverhaltens wichtig!

Für den Mischschmelzpunkt nimmt man je eine Spatelspitze der zwei Substanzen und verreibt sie in einer kleinen Reibschale oder zwischen zwei Glasplatten. Um welche Verbindung handelt es sich bei der „unbekannten“ Substanz?

Versuch 3.3 Siedepunktbestimmung nach *Siwolobow*

Ein kleines Reagensglas (ca. 8x70 mm) wird etwa 5-10 mm hoch mit der zu charakterisierenden Flüssigkeit (aus Tab. 3.2) gefüllt und mit einem Gummi so an einem Thermometer befestigt, dass sich die Substanzprobe möglichst nahe an der Thermometerkugel befindet. Ein Schmelzpunktröhrchen wird als Siedekapillare mit der Öffnung nach unten in die Flüssigkeit eingetaucht.

Nun erhitzt man in einem Paraffinbad solange, bis eine Kette von Gasbläschen aufsteigt. Die Temperatur wird nun abgelesen, danach lässt man erkalten und liest die Temperatur ab, bei der die Gasbläschenkette wieder abreißt. Der Mittelwert aus den beiden Ablesungen ergibt die Siedetemperatur der Probe.

Diese Bestimmung wird noch zweimal wiederholt, der Mittelwert aus den Messungen ergibt den Siedepunkt mit einer Genauigkeit von ± 2 °C.

Tabelle 3.2: Verbindungen zur Siedepunktbestimmung

Verbindung	Sdp. [°C]	n_D^{20}	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
Essigsäureethylester	77	1.3722	F, Xi	R 11-36-66-67 S 16-26-33
Ethanol	78	1.3621	F	R 11 S 7-16
2-Propanol	82	1.3792	F, Xi	R 11-36-67 S 7-16-24-26
Cyclohexan	81	1.4266	F, Xn, N	R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-60-61-62
1-Propanol	97	1.3850	F, Xi	R 11-41-67 S 7-16-24-26-39
Methylcyclohexan	101	1.4235	F, Xn, N	R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-61-62
p-Xylol	138	1.4948	Xn	R 10-20/21-38 S 25
o-Xylol	144	1.5054	Xn	R 10-20/21-38 S 25
1,2,5-Trimethylbenzol	165	1.4994	Xi, N	R 10-37-51/53 S 61

Versuch 3.4 Charakterisierungen einer „unbekannten“ Substanz durch den Siedepunkt und den Brechungsindex

Eine „unbekannte“ Substanz aus Tab. 3.2 wird durch Bestimmung von Siedepunkt und Brechungsindex identifiziert.

Der Siedepunkt wird nach der Methode nach *Siwolobow* bestimmt. Da in der Regel durch den Siedepunkt allein keine eindeutige Identifizierung möglich ist, muss zusätzlich der Brechungsindex der Substanzprobe bestimmt werden.

Versuch 3.5 Siedepunktbestimmung im Makromaßstab

In die Apparatur (50-ml-Rundkolben mit kleinem Magnetrührstab, *Anschütz-*aufsatz, Innenthermometer mit Quickfit und aufgesetztem Rückflusskühler) werden etwa 20 ml einer Substanzprobe aus Tab. 3.2 gegeben und im Heizbad unter Rühren langsam erhitzt. Dabei darf der Kolben nur bis zum Flüssigkeitsspiegel in das Heizbad eintauchen (warum?).

Wenn die Probe etwa 5 Minuten refluxiert, wird am Innenthermometer im Dampfraum die Siedetemperatur abgelesen. Notieren Sie im Protokoll auch die Badtemperatur! Zur Reinheitskontrolle wird auch noch der Brechungsindex der Substanzprobe bestimmt. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den Literaturwerten!



Recycling und Entsorgung:

Die Substanzproben werden in die entsprechenden Vorratsflaschen zurückgegeben. **Dabei sind Verwechslungen unbedingt auszuschließen!** Substanzreste, die noch in den Glasgeräten verbleiben, werden mit wenig Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Einführungspraktikum

zu den

Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie

Versuche und Übungen

Kapitel 4: Destillation

- Übungen 4.1-4.7

Destillation unter Normaldruck

- Reinigung flüssiger Verbindungen durch Destillation bei Normaldruck (Abtrennung von hochsiedenden und färbenden Verunreinigungen) (Vers. 4.1)
- Isolierung von festen Produkten aus Lösungen durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck in einer einfachen Destillationsapparatur (Vers. 4.2)
- Isolierung flüssiger Verbindungen aus Lösungen niedrig siedender Solventien durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck in einer einfachen Destillationsapparatur (Vers. 4.3)

Destillation unter vermindertem Druck

- Isolierung von Festsubstanzen aus Lösungen durch Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Vers. 4.4)
- Isolierung von flüssigen Verbindungen aus Lösungen durch Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Vers. 4.5)
- Reinigung flüssiger Verbindungen durch Destillation unter vermindertem Druck – Wasserstrahl- bzw. Membranpumpenvakuum (Vers. 4.6)
- Destillative Reinigung von flüssigen Verbindungen im „Ölpumpenvakuum“ (Abtrennung von schwerflüchtigen Verunreinigungen) (Vers. 4.7)
- Destillative Reinigung von festen Verbindungen (Vers. 4.8)

Mehrstufigendestillation

- Siedepunktbestimmung idealer und nicht idealer Mischungen (Versuch 4.9)
- Destillative Trennung binärer Mischungen (Vers. 4.10)

Destillation azeotroper Gemische

- Reinigung von *p*-Benzochinon durch Wasserdampfdestillation (Versuch 4.11)
- Trennung eines Gemisches aus *o*- und *p*-Nitrophenol durch Wasserdampfdestillation (Vers. 4.12)
- Isolierung des etherischen Öls aus Kümmel durch Wasserdampfdestillation (Vers. 4.13)

Hinweis: Vor Beginn der Versuche muss das Kapitel 4 in den „Arbeitsmethoden in der organischen Chemie“ durchgearbeitet werden.

Übung 4.1

Zeichnen Sie mit den in Tab. 4.3 der „Arbeitsmethoden“ angegebenen Dampfdrücken für Wasser, *n*-Pentan und *n*-Heptan die jeweiligen Dampfdruckkurven als p/T - und $\log p/ T^{-1}$ -Diagramm.

Ermitteln sie aus den gezeichneten Dampfdruckkurven die Siedepunkte von Wasser bei 1013, 800, 200, 50, 25 und 0.1 hPa.

Übung 4.2

Bestimmen Sie aus dem Nomogramm (Abb. 4.2 in den „Arbeitsmethoden“) die Siedepunkte von Brombenzol, Anilin, Chinolin und Benzophenon bei 1013, 500, 250, 125, 60, 30, 15 und 0.1 hPa. Überprüfen Sie mit den ermittelten Werten die Faustformeln:

- Bei der Druckverminderung um die Hälfte erniedrigt sich der Siedepunkt um 15 °C
- Beim Übergang von Normaldruck auf „Wasserstrahlvakuum“ (16–19 hPa) erniedrigt sich der Siedepunkt um etwa 100 °C.
- Beim Übergang von Normaldruck auf „Ölpumpenvakuum“ (10^{-1} – 10^{-2} hPa) erniedrigt sich der Siedepunkt um etwa 160 °C.

Übung 4.3

Gegeben ist eine Lösung von 120 g 1-Propanol (60 g/mol) in 144 g Wasser. Wie viel Gewichtsprozent 1-Propanol enthält diese Lösung? Welchen Wert besitzen die Molenbrüche x von Wasser und 1-Propanol? Wie viel Molprozent 1-Propanol, wie viel Molprozent Wasser enthält die Lösung?

Übung 4.4

Wie hoch ist der Gesamtdampfdruck einer idealen Mischung aus 108 g *n*-Pentan (72 g/mol) und 350 g *n*-Heptan (100 g/mol) bei 20 °C? Die erforderlichen Dampfdrucke können Sie der in Übung 4.1 gezeichneten Auftragung entnehmen.

Übung 4.5

Welche Mischung von *n*-Pentan und *n*-Heptan siedet bei 60 °C/1013 hPa? Geben Sie das Ergebnis in Molprozent an! Es wird ideales Verhalten angenommen.

$$\Delta H_{\text{verd}}(n\text{-Pentan}) = 25790 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{verd}}(n\text{-Heptan}) = 31694 \text{ kJ}$$

Übung 4.6

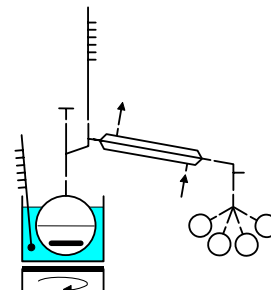
Eine Mischung von 39.8 Mol-% *n*-Pentan und 60.2 Mol-% *n*-Heptan wird destilliert. Welche molare Zusammensetzung hat der erste Tropfen des Destillats?

Übung 4.7

Gegeben ist ein Gemisch einer organischen Verbindung (Molgewicht 100 g/mol) und Wasser. Bei 97 °C erreicht der Gesamtdampfdruck den Normaldruck (1013 hPa), der Partialdruck von Wasser beträgt dabei 912 hPa. Während der Destillation gehen Wasser und organische Verbindung in einem konstanten Verhältnis über (Azeotrope Destillation, Wasserdampfdestillation). Zeigen Sie, dass zur Destillation von einem Mol der organischen Verbindung 162 g Wasserdampf erforderlich sind.

Versuch 4.1 Reinigung flüssiger Verbindungen durch Destillation bei Normaldruck (Abtrennung von hochsiedenden und färbenden Verunreinigungen)

In einer NS 14-Destillationsapparatur (100 ml Destillationskolben, Claisenbrücke, Schliffthermometer, gebogener Vorstoß, Spinne und vier 25 ml Vorlagekolben) werden 40–50 ml einer Verbindung aus Tabelle 4.1 zusammen mit einem Magnetrührstab vorgelegt und destilliert.



Protokollieren Sie den Verlauf der Destillation (siehe Destillationsprotokoll in den „Arbeitsmethoden“, Kap. 4.2). Erstellen Sie eine Massenbilanz, messen Sie die Brechungsindices der einzelnen Fraktionen und beurteilen Sie, ob ein reines Produkt vorliegt.

Hinweis: Um eine exakte Massenbilanz aufstellen zu können, muss das Leergewicht des Destillationskolbens (mit Magnetrührstab) und der Vorlagekolben bestimmt werden. Das Destillationsgut wird in den Destillationskolben eingewogen. Nur so kann die Masse der einzelnen Fraktionen, des Destillationsrückstands und der Verlust errechnet werden!

Recycling und Entsorgung:

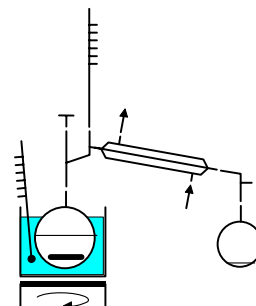
Die Destillate können wieder in die entsprechenden Vorratsflaschen zurückgegeben werden. **Dabei sind Verwechslungen unbedingt auszuschließen!** In der Apparatur verbliebene Substanzreste und der Destillationsrückstand werden mit Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Tabelle 4.1: Verbindungen zur einfachen Destillation unter Normaldruck

Verbindung	Sdp. [°C]	n_D^{20}	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
1-Butanol	117	1.3993	Xn	R 10-22-37/38-41-67 S 7/9-13-26-37/39-46
2-Butanol	99	1.3978	Xi	R 10-36/37-67 S 7/9-13-24/25-26-46
Cyclohexan	81	1.4266	F, Xn, N	R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-60-61-62
Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid)	140	1.3903	C	R 10-20/22-34 S 26-36/37/39-45
Paraldehyd	124	1.4045	F	R 11 S 9-16-29-33
1-Pentanol (<i>n</i> -Amylalkohol)	138	1.4100	Xn	R 10-20 S 24/25
1-Propanol	97	1.3850	F, Xi	R 11-41-67 S 7-16-24-26-39
2-Propanol (Isopropanol)	82	1.3792	F, Xi	R 11-36-67 S 7-16-24-26
Propionsäure	141	1.3860	C	R 34 S 23-36-45

Versuch 4.2 Isolierung von festen Produkten aus Lösungen durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck in einer einfachen Destillationsapparatur (Verbundversuch mit Versuch 6.2 – Umkristallisation)

In einer einfachen NS 14-Destillationsapparatur (250 ml Destillationskolben, Claisenbrücke, Schliffthermometer, gerader Vorstoß und 250 ml Vorlagekolben) werden 100 ml einer Lösung aus Tabelle 4.2 zusammen mit einem Magnetrührstab vorgelegt und zur Trockene eingengt. Gegen Ende der Destillation kann die Heizbadtemperatur etwas gesteigert werden, um das Lösungsmittel weitgehend abdestillieren. Die Heizbadtemperatur darf andererseits nicht zu hoch werden, um eine thermische Zersetzung des Produkts zu vermeiden.



Der nach Destillationsende verbleibende, erkaltete Rückstand wird mit wenig kaltem Cyclohexan aufgeschlämmt und möglichst quantitativ auf einem Hirsch- oder Büchnertrichter abgesaugt. Die noch anhaftenden Solvensreste werden im Vakuumexsikkator entfernt. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des isolierten Produkts.

Hinweis: Bei größeren Lösungsmittelmengen (z.B. bei sehr verdünnten Lösungen) arbeitet man mit einer NS 29-Apparatur und überführt zum Schluss die konzentrierte Lösung in einen kleineren Destillationskolben (mit etwas Solvens nachspülen) und destilliert erneut ab. Einfacher und schneller ist die Destillation mit dem Rotationsverdampfer (siehe Versuch 4.3).

Recycling und Entsorgung:

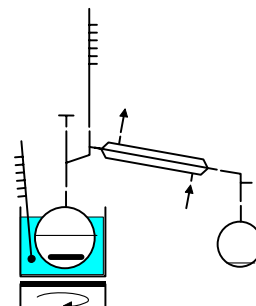
Die abdestillierten Lösungsmittel werden in die aufgestellten jeweiligen Sammelbehälter für Recycling-Lösungsmittel gegeben. Die erhaltenen Feststoffe werden in Versuch 6.2 gereinigt oder ebenfalls in die entsprechenden Sammelbehälter gegeben. In der Apparatur verbliebene Substanzreste werden mit etwas Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Tabelle 4.2: Lösungen zur Destillation

Lösung	Schmp. bzw. Sdp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
Benzil in Essigsäureethylester	95 77	Xi F, Xi	R 36/38 R 11-36-66-67 S 16-26-33
Benzoessäure in Ethanol	121-123 78	Xn F	R 22-36 S 24 R 11 S 7-16
Biphenyl in Essigsäureethylester	69-70 77	Xi, N F, Xi	R 36/37/38-50/53 S 23-60-61 R 11-36-66-67 S 16-26-33
9-Fluorenon in Essigsäureethylester	84 81	— F, Xi	R — S — R 11-36-66-67 S 16-26-33
Naphthalin in Cyclohexan	80 81	Xn, N F, Xn, N	R 22-50/53 S36/37-60-61 R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-60-61-62

Versuch 4.3 Isolierung flüssiger Verbindungen aus Lösungen niedrig siedender Solventien durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck in einer einfachen Destillationsapparatur (Verbundversuch mit Versuch 4.6 – Vakuumdestillation)

In einer einfachen NS 14-Destillationsapparatur (100 ml Destillationskolben, Claisenbrücke, Schliffthermometer, gerader Vorstoß und 100 ml Vorlagekolben) werden 60 ml einer Lösung aus Tabelle 4.3 zusammen mit einem Magnetrührstab vorgelegt und das Solvens abdestilliert. Gegen Ende der Destillation kann die Heizbadtemperatur etwas gesteigert werden, um das Lösungsmittel weitgehend abdestillieren. Die Heizbadtemperatur darf andererseits nicht zu hoch werden, um eine thermische Zersetzung des Produkts zu vermeiden.



Hinweis: Bei größeren Lösungsmittelmengen (z.B. bei sehr verdünnten Lösungen) arbeitet man mit einer NS 29-Apparatur und überführt zum Schluss die konzentrierte Lösung in einen kleineren Destillationskolben (mit etwas Solvens nachspülen) und destilliert erneut ab. Einfacher und schneller ist die Destillation mit dem Rotationsverdampfer (siehe Versuch 4.3).

Recycling und Entsorgung:

Die abdestillierten Lösungsmittel werden in die aufgestellten jeweiligen Sammelbehälter für Recycling-Lösungsmittel gegeben. Die erhaltenen Destillationsrückstände werden in Versuch 4.6 weiter gereinigt oder ebenfalls in die entsprechenden Sammelbehälter gegeben. In der Apparatur verbliebene Substanzreste werden mit etwas Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Tabelle 4.3: Lösungen zur Destillation

Verbindung	Sdp. [°C] / 1013 hPa	n_D^{20}	Gefahren- symbol	Sicherheitsdaten
Benzaldehyd in Cyclohexan	179 81	1.5450	Xn F, Xn, N	R 22 S 24 R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-60-61-62
Benzoesäureethylester in Ethanol	214 78	1.5057	Xi F	R 36/38 S – R 11 S 7-16
Benzylalkohol in Cyclohexan	205 81	1.5396	Xn F, Xn, N	R 20/22 S 26 R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-60-61-62

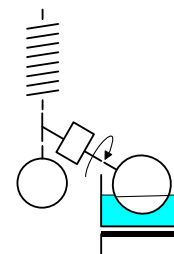
Destillation bei vermindertem Druck

Bei Destillationen unter vermindertem Druck müssen einige Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden:

- Dünnwandige oder angeschlagene Glasgeräte (Kolben mit „Sternchen“ etc.) dürfen wegen der Implosionsgefahr auf keinen Fall verwendet werden.
- Vor Inbetriebnahme muss die Apparatur auf Spannungsfreiheit und Funktionssicherheit überprüft werden. Achten Sie auf richtig gefettete Schlißverbindungen und funktionierende Wasserkühlung.
- Zwischen Apparatur und Vakuumpumpe muss eine Sicherheitswaschflasche zwischengeschaltet werden. Bei Destillation im „Ölpumpenvakuum“ müssen Kühlfallen zwischen Apparatur und Pumpe geschaltet werden.
- Zunächst wird vorsichtig Vakuum an die Apparatur angelegt, erst dann darf langsam aufgeheizt werden.

Versuch 4.4 Isolierung von Festsubstanzen aus Lösungen durch Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Verbundversuch mit Versuch 6.2 – Umkristallisation)

Ein 250 ml NS 29-Rundkolben wird leer gewogen. Anschließend werden 100 ml einer Lösung aus Tabelle 4.2 mit Hilfe eines Trichters in den Kolben gefüllt (mit Messzylinder abmessen!). Es ist darauf zu achten, dass keine Substanzreste auf die Schlißfläche gelangen.



Der Auffangkolben des Rotationsverdampfers muss vor Beginn der Destillation leer sein, um die Vermischung der destillierten Lösungsmittel zu verhindern.

Der Destillationskolben wird am Steigrohr des Rotationsverdampfers mit einer Schlißklemme befestigt (Schliß nicht fetten!), der Motor eingeschaltet und am Vakuumcontroller der gewünschte Solldruck eingestellt. Danach wird der Controller gestartet und der Destillationskolben in das Heizbad abgesenkt. Das Ende der Destillation ist erreicht wenn kein Destillat mehr übergeht.

Zum Abschalten wird zuerst der Destillationskolben aus dem Heizbad gefahren, der Motor abgeschaltet und der Vakuumcontroller gestoppt. Anschließend wird das Belüftungsventil eingeschaltet. Nach vollständigem Druckausgleich (Druckanzeige beachten!) wird der Destillationskolben abgenommen und der Auffangkolben geleert.

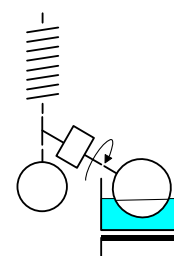
Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wird der Destillationskolben am Arbeitsplatz direkt an die Vakuumleitung angeschlossen und der Destillationsrückstand etwa 1 h im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Kolben zurück gewogen und Masse der erhaltenen Substanz berechnet. Bestimmen Sie den Schmelzpunkt der erhaltenen Festsubstanz!

Recycling und Entsorgung:

Die abdestillierten Lösungsmittel werden in die aufgestellten jeweiligen Sammelbehälter für Recycling-Lösungsmittel gegeben. Die erhaltenen Feststoffe werden in Versuch 6.2 gereinigt oder ebenfalls in die entsprechenden Sammelbehälter gegeben. In der Apparatur verbliebene Substanzreste werden mit etwas Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Versuch 4.5 Isolierung von flüssigen Verbindungen aus Lösungen durch Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Verbundversuch mit Versuch 4.6 – Vakuumdestillation)

Ein 250 ml NS 29-Rundkolben wird leer gewogen. Anschließend werden 100 ml einer Lösung aus Tabelle 4.3 mit Hilfe eines Trichters in den Kolben gefüllt (mit Messzylinder abmessen!). Es ist darauf zu achten, dass keine Substanzreste auf die Schlifffläche gelangen.



Der Auffangkolben des Rotationsverdampfers muss vor Beginn der Destillation leer sein, um die Vermischung der destillierten Lösungsmittel zu verhindern.

Der Destillationskolben wird am Steigrohr des Rotationsverdampfers mit einer Schliffklemme befestigt (Schliff nicht fetten!), der Motor eingeschaltet und am Vakuumcontroller der gewünschte Solldruck eingestellt. Danach wird der Controller gestartet und der Destillationskolben in das Heizbad abgesenkt. Das Ende der Destillation ist erreicht wenn kein Destillat mehr übergeht.

Zum Abschalten wird zuerst der Destillationskolben aus dem Heizbad gefahren, der Motor abgeschaltet und der Vakuumcontroller gestoppt. Anschließend wird das Belüftungsventil eingeschaltet. Nach vollständigem Druckausgleich (Druckanzeige beachten!) wird der Destillationskolben abgenommen und der Auffangkolben geleert.

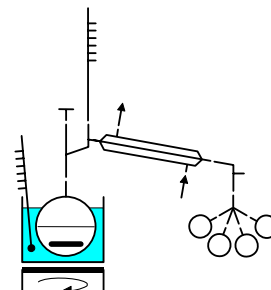
Der Destillationskolben wird zurückgewogen und die erhaltene Masse berechnet. Von dem erhaltenen flüssigen Rohprodukt wird der Brechungsindex bestimmt und protokolliert.

Recycling und Entsorgung:

Die abdestillierten Lösungsmittel werden in die aufgestellten jeweiligen Sammelbehälter für Recycling-Lösungsmittel gegeben. Die erhaltenen Destillationsrückstände werden in Versuch 4.6 weiter gereinigt oder ebenfalls in die entsprechenden Sammelbehälter gegeben. In der Apparatur verbliebene Substanzreste werden mit etwas Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Versuch 4.6 Reinigung flüssiger Verbindungen durch Destillation unter vermindertem Druck – Wasserstrahl- bzw. Membranpumpenvakuum

In einer NS 14-Destillationsapparatur (100 ml Destillationskolben, Claisenbrücke, Schliffthermometer, gebogener Vorstoß, Spinne und vier 25 ml Vorlagekolben) werden 20-40 ml einer Verbindung aus Tabelle 4.4 zusammen mit einem Magnetrührstab vorgelegt und im Grobvakuum („Wasserstrahlvakuum“) destilliert. Das Manometer wird – wie im Abschnitt 4.3 der „Arbeitsmethoden“ beschrieben – im Nebenschluss geschaltet.



Schätzen Sie vor der Destillation den erwarteten Siedepunkt Ihrer Substanz ab! Protokollieren Sie den Verlauf der Destillation (siehe Destillationsprotokoll in den „Arbeitsmethoden“, Kap. 4.2). Erstellen Sie eine Massenbilanz, messen Sie die Brechungsindices der einzelnen Fraktionen und beurteilen Sie, ob ein reines Produkt vorliegt.

Recycling und Entsorgung:

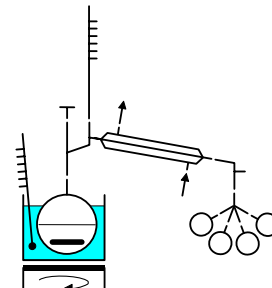
Die Destillate können wieder in die entsprechenden Vorratsflaschen zurückgegeben werden. In der Apparatur verbliebene Substanzreste und der Destillationsrückstand werden mit Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült. Reste, die *o*-Dichlorbenzol enthalten, werden in den Sammelbehälter für halogenhaltigen organischen Sonderabfall gegeben.

Tabelle 4.4: Verbindungen zur einfachen Destillation im Grobvakuum

Verbindung	Sdp. [°C] / 1013 hPa	n_D^{20}	Gefahren- symbol	Sicherheitsdaten
Benzaldehyd	179	1.5450	Xn	R 22 S 24
Benzoesäureethylester	214	1.5057	Xi	R 36/38 S --
Benzylalkohol	205	1.5396	Xn	R 20/22 S 26
<i>o</i> -Dichlorbenzol	180	1.5515	Xn, N	R 22-36/37/38-50/53 S 23-60-61

Versuch 4.7 Destillative Reinigung von flüssigen Verbindungen im „Ölpumpenvakuum“ (Abtrennung von schwerflüchtigen Verunreinigungen)

In einer NS 14-Destillationsapparatur (100 ml Destillationskolben, Claisenbrücke, Schlifffthermometer, gebogener Vorstoß, Spinne mit vier 25 ml Vorlagekolben) werden 20-40 ml einer Verbindung aus Tabelle 4.5 zusammen mit einem Magnetrührstab vorgelegt und im Feinvakuum („Ölpumpenvakuum“) destilliert. Zwischen Apparatur und Vakuumpumpe muss eine Kühlfalle geschaltet werden, das Manometer wird im Nebenschluss geschaltet.



Schätzen Sie vor der Destillation den erwarteten Siedepunkt Ihrer Substanz ab! Protokollieren Sie den Verlauf der Destillation (siehe Destillationsprotokoll in den „Arbeitsmethoden“, Kap. 4.2). Erstellen Sie eine Massenbilanz, messen Sie die Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen und beurteilen Sie, ob ein reines Produkt vorliegt.

Recycling und Entsorgung:

Die Destillate können wieder in die entsprechenden Vorratsflaschen zurückgegeben werden. In der Apparatur verbliebene Substanzreste und der Destillationsrückstand werden mit Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

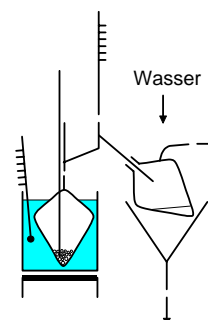
Tabelle 4.5: Verbindungen zur einfachen Destillation im „Ölpumpenvakuum“

Verbindung	Sdp. [°C] / 1013 hPa	n_D^{20}	Gefahren- symbol	Sicherheitsdaten
1-Acetylnaphthalin	301	1.6257	Xn	R 22-52/53 S 61
Adipinsäurediethylester	244-245	1.4277	--	-- S 24
Ethylenglycol	198	1.4318	Xn	R 22
Glycerin	290	1.4740	--	--
1-Methylnaphthalin	244-245	1.6159	Xn, N	R 22-51/53 S 61
Phthalsäurediethylester	296	1.5022	--	--
Phthalsäuredimethylester	284	1.5138	--	--
Zimtsäureethylester	271	1.5585	--	--

Versuch 4.8 Destillative Reinigung von festen Verbindungen

Etwa 15–20 g einer Festsubstanz aus Tabelle 4.6 sollen bei vermindertem Druck durch Feststoffdestillation gereinigt werden. Benutzen Sie eine der Varianten der Feststoffdestille („Arbeitsmethoden“, Kap. 4.2.8).

Schätzen Sie vor der Destillation den erwarteten Siedepunkt Ihrer Substanz ab und entscheiden Sie sich für einen geeigneten Destillationsdruck. Das Manometer wird im Nebenschluss geschaltet. Falls im „Ölpumpenvakuum“ destilliert wird, muss eine Kühlfalle zwischen Apparatur und Pumpe geschaltet werden.



Protokollieren Sie den Verlauf der Destillation und die Ausbeute. Bestimmen Sie die Schmelzpunkte der rohen und der gereinigten Substanz und beurteilen Sie den Reinigungseffekt.

Recycling und Entsorgung:

Die gereinigten Substanzen können wieder in die entsprechenden Vorratsflaschen zurückgegeben werden. In der Apparatur verbliebene Substanzreste und der Destillationsrückstand werden mit Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Tabelle 4.6: Verbindungen zur Feststoffdestillation

Verbindung	Schmp. [°C]	Sdp. [°C] / 1013 hPa	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
2-Acetylnaphthalin	52-54	301	N	R 52/53 S 61
Benzhydrol	63-65	298	--	--
Benzophenon	47-49	305	N	R 50/53 S 61
Biphenyl	69-70	255	Xi, N	R 36/37/38-50/53 S 23-60-61
Fluoren	113-115	295	--	--
Glutarsäure	94-97	303	Xi	R 36 S 22-26
2-Methoxynaphthalin	70-73	274	--	--
Naphthalin	79-81	218	Xn, N	R 22-50/53 S36/37-60-61
1-Naphthol	95-97	278-280	Xn	R 21/22-37/38-41 S 22-26-37/39
2-Naphthol	121-123	285	Xn, N	R 20/22-50 S 24/25-61
Phenanthren	97-99	338	N	R 50/53 S 24/25-61

Versuch 4.9 Siedepunktbestimmung idealer und nicht idealer Mischungen

Bestimmen Sie von einem der beiden binären Gemische aus Tabelle 4.7 die Siedepunkte der Zusammensetzung 20%, 40%, 60% und 80% (jeweils Mol-%) im „Makromaßstab“:

In die Apparatur (50-ml-Rundkolben mit kleinem Magnetrührstab, *Anschütz-*aufsatz, Innenthermometer mit Quickfit und aufgesetztem Rückflusskühler) werden etwa 20 ml einer Substanzprobe aus Tab. 3.2 gegeben und im Heizbad unter Rühren langsam erhitzt. Dabei darf der Kolben nur bis zum Flüssigkeitsspiegel in das Heizbad eintauchen (warum?).



Wenn die Probe etwa 5 Minuten refluxiert, wird am Innenthermometer im Dampfraum die Siedetemperatur abgelesen. Notieren Sie im Protokoll auch die Badtemperatur!

Tragen sie die erhaltenen Siedepunkte der Mischung und die Siedepunkte der reinen Verbindungen gegen den Molenbruch auf. Handelt es sich um eine ideale oder eine nicht ideale Mischung?

Recycling und Entsorgung:

Die Mischungen können nach Gebrauch wieder in die entsprechenden Vorratsflaschen zurückgegeben werden. In der Apparatur verbliebene Substanzreste und der Destillationsrückstand werden mit Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

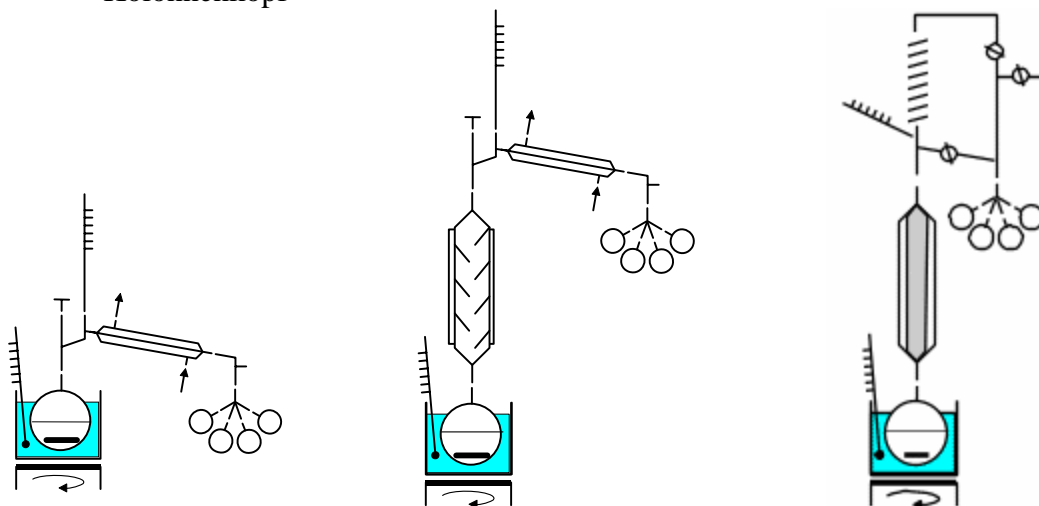
Tabelle 4.7: Verbindungen zur Siedepunktbestimmung und Destillation von Mischungen

Verbindung	Sdp. [°C]	n_D^{20}	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
Mischung 1				
Methanol	65	1.3228	F, T	R 11-23/24/25-39/23/24/25 S 7-16-36/37-45
2-Propanol	82	1.3792	F, Xi	R 11-36-67 S 7-16-24-26
Mischung 2				
Essigsäureethylester	77	1.3722	F, Xi	R 11-36-66-67 S 16-26-33
Methylcyclohexan	101	1.4235	F, Xn, N	R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-61-62

Versuch 4.10 Destillative Trennung binärer Mischungen

Eines der beiden binären Gemische Methanol/2-Propanol bzw. Essigsäureethylester/Methylcyclohexan (Tab. 4.7) soll destillativ getrennt werden. Dazu werden folgende Destillationsapparaturen untersucht:

- Einfache Destillationsapparatur mit Spinne
- 20-cm Vigreux-Kolonnen mit Destillationsbrücke
- 60 cm verspiegelte Füllkörper-Kolonnen mit Vakuummantel und aufgesetztem Kolonnenkopf



Wiegen Sie jeweils genau 160 g einer 1:1 Mischung in einen tarierten 250 ml Destillationskolben mit Magnetrührstab und führen Sie die Destillation in einer der drei Apparaturen durch. Wenn sich der Siedepunkt kontinuierlich ändert, schneidet man willkürlich Fraktionen von etwa 30 ml.

Die einzelnen Fraktionen werden gewogen, die Brechungsindizes bestimmt und daraus die molare Zusammensetzung der Fraktion bestimmt. Führen Sie ein exaktes Destillationsprotokoll:

Fraktion Nr.	Sdp.[°C] (Mittelwert)	Destillat [g]	Gesamtdestillat [g]	n_D^{20}	Ethylacetat Mol-%	Toluol Mol-%
1	77	9.9	9.9	1.37445	98	2
2	79	10.7	20.6	1.3818	92	8
		usw.				

Stellen Sie das Ergebnis der Destillation graphisch dar:

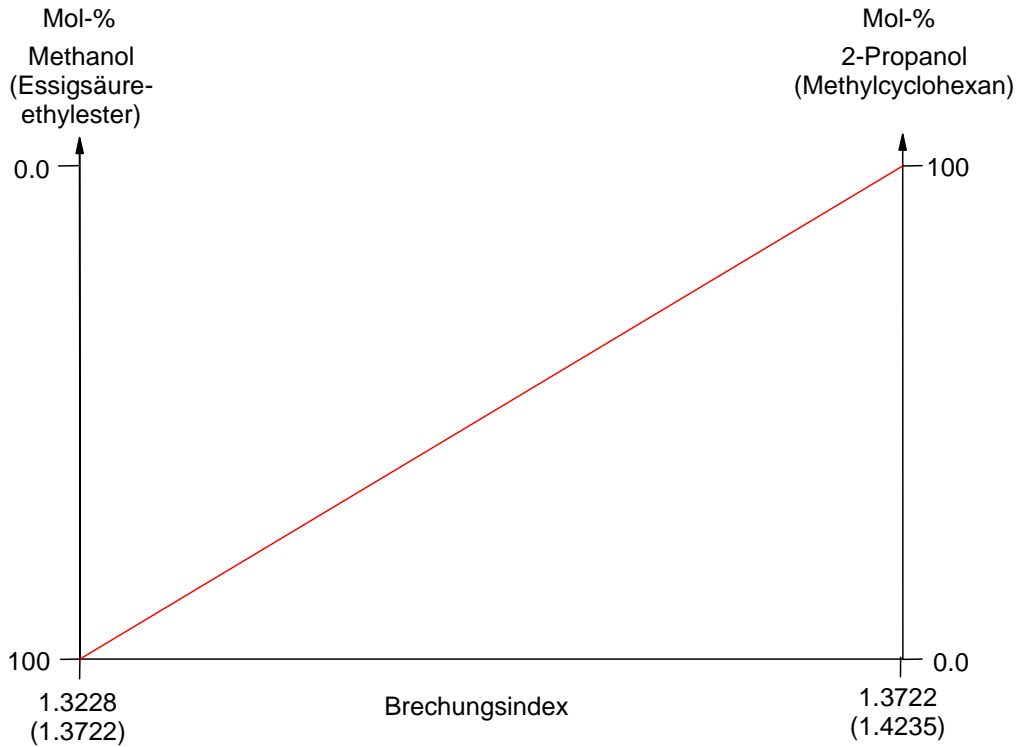
Auftragung 1:

- Abszisse: Destillationsgut in g (0.0 bis 160 g)
- Ordinate: Siedetemperatur der Fraktion(Mittelwert)

Auftragung 2:

- Abszisse: Destillationsgut in g (0.0 bis 160 g)
- Ordinaten: Zusammensetzung der Fraktion in Mol-% (links: Komponente A, rechts Komponente B)

Hinweis: Der Brechungsindex einer binären Mischung hängt linear von der Konzentration (in Mol-%) ab. Somit lassen sich die Zusammensetzungen der einzelnen Fraktionen rechnerisch oder graphisch aus ihren Brechungsindices bestimmen.

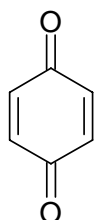


Recycling und Entsorgung:

Die Destillate werden – nach binären Gemischen getrennt – in einen der aufgestellten Recycling-Sammelbehälter gegeben. In der Apparatur verbliebene Substanzreste und der Destillationsrückstand werden mit Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Destillation azeotroper Gemische

Versuch 4.11 Reinigung von *p*-Benzochinon durch Wasserdampfdestillation

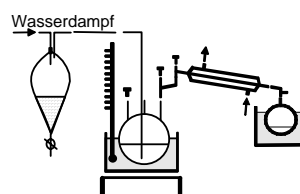


p-Benzochinon

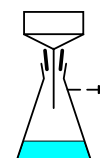
Schmp. 115 °C, Dampfdruck: 15 hPa bei 5 °C

[T, N] R 23/25-36/37/38-50, S 26-28-45-61

Etwa 10 g rohes, dunkel gefärbtes *p*-Benzochinon wird in einem 250 ml-Dreihalskolben mit 3 NS 29 Schliffen in etwa 50 ml dest. Wasser suspendiert. Auf die rechte Schlifföffnung wird eine NS 29-Destillationsbrücke mit absteigendem Kühler aufgesetzt (ohne Thermometer, mit 500 ml-Kolben als Vorlage). Die linke Schlifföffnung wird verschlossen, auf die mittlere Schlifföffnung wird das Dampfleitungsrohr mit einem durchbohrten Gummistopfen oder Quickfit-Verschluss gesetzt. Die Vorlage wird bis zum Schliffansatz im Eisbad gekühlt, der Destillationskolben im siedenden Wasserbad (Alutopf mit Heizplatte) erhitzt. Nun wird aus dem Wasserdampf-generator ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Es muss darauf geachtet werden, dass der Dampf in der Destillationsbrücke vollständig kondensiert.



Wenn kein Produkt mehr übergeht (benötigte Dampfmenge: etwa 200–300 ml Wasser) bricht man die Wasserdampfdestillation ab. Den Vorlagekolben lässt man noch etwa 15 Minuten im Eisbad stehen und saugt dann über einen Büchnertrichter ab. Das gereinigte *p*-Benzochinon wird im nicht evakuierten (warum?) Exsikkator über CaCl₂ oder Kieselgel getrocknet und die Ausbeute sowie der Schmelzpunkt bestimmt.

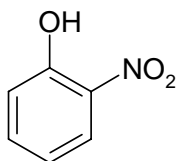


Hinweis: Arbeiten Sie unter dem Abzug. Verwenden Sie Einmalhandschuhe, um direkten Hautkontakt mit dem Benzochinon zu vermeiden.

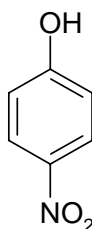
Recycling und Entsorgung:

Das gereinigte und getrocknete *p*-Benzochinon wird wieder in die entsprechende Vorratsflasche zurückgegeben. Das wässrige Filtrat muss in den wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben werden. In der Apparatur verbliebene Substanzreste und der Destillationsrückstand werden mit Aceton in den Sammelbehälter für wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Versuch 4.12 Trennung eines Gemisches aus *o*- und *p*-Nitrophenol durch Wasserdampfdestillation

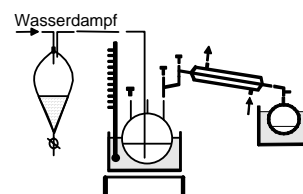


o-Nitrophenol
Schmp. 45 °C, Sdp. 214 °C
[Xi] R 38

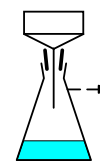


p-Nitrophenol
Schmp. 114 °C, Sdp. 279 °C (Zers.)
[Xn] R 20/21/22-33, S 28

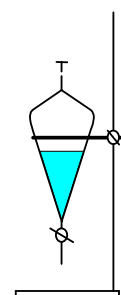
20.0 g eines *o*-/*p*-Nitrophenol-Gemisches werden in einer Wasserdampfdestillationsapparatur (1 l-3-Halskolben, NS 29-Destillationsbrücke, 1 l-Vorlagekolben, Dampfeinleitungsrohr) in 400 ml Wasser suspendiert und, wie in Versuch 4.10 beschrieben, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es wird solange destilliert, bis kein gelbliches Öl mehr übergeht.



Nach dem Abkühlen wird das übergegangene Produkt abgesaugt und im Exsikkator über CaCl₂ oder Kieselgel getrocknet. Bestimmen Sie die Ausbeute und charakterisieren Sie das Produkt durch den Schmelzpunkt.



Der wässrige Destillationsrückstand wird gut gekühlt und dann dreimal mit je 50–75 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Solvens am Rotationsverdampfer wird der verbliebene Rückstand in wenig Cyclohexan aufgeschlämmt, über einen Büchnertrichter abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Bestimmen Sie die Ausbeute und charakterisieren Sie das Produkt durch den Schmelzpunkt.



Welche Zusammensetzung hatte das *o*-/*p*-Nitrophenol-Gemisch? Erklären Sie, warum sich die beiden Isomeren trennen lassen!

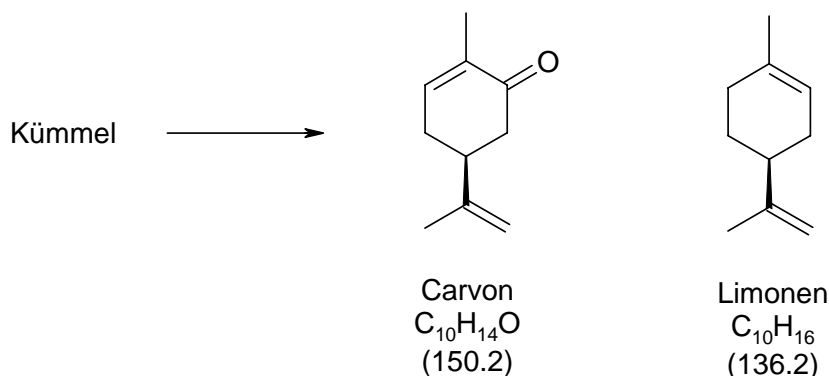
Hinweis: Arbeiten Sie unter dem Abzug. Verwenden Sie Einmalhandschuhe, um direkten Hautkontakt mit den Nitrophenolen zu vermeiden.

Recycling und Entsorgung:

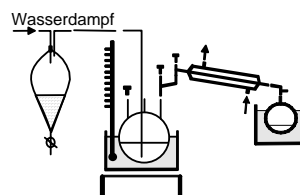
Die gereinigten Nitrophenole werden in die entsprechenden Sammelbehälter gegeben. Das wässrige Filtrat und die wässrige Phase der Extraktion werden in den wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben. Das organische Filtrat und in der Apparatur verbliebene Substanzreste werden mit Aceton in den Sammelbehälter für wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Der abdestillierte Essigsäureethylester wird in den Recycling-Sammelbehälter gegeben.

Versuch 4.13 Isolierung des etherischen Öls aus Kümmel durch Wasserdampfdestillation



In einem 500 ml NS29-3-Halskolben werden 50.0 g gemahlener Kümmel in 150 ml Wasser suspendiert. Auf die rechte Schlifföffnung wird eine NS29-Destillationsbrücke mit absteigendem Kühler und 250 ml Vorlagekolben aufgesetzt (ohne Thermometer und Rührstab!). Die linke Schlifföffnung wird verschlossen, durch die mittlere Schlifföffnung wird das Dampfeinleitungsrohr durch einen Gummistopfen oder Quickfit geführt.



Der Destillationskolben wird so befestigt, dass eine elektrische Heizplatte mit Wasserbad darunter geschoben werden kann. Der Vorlagekolben wird mit einer Eis/Wassermischung gut gekühlt.

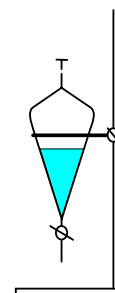
Zwischen Dampferzeuger und Einleitungsrohr wird ein Scheidetrichter geschaltet, unter den Auslasshahn wird ein 500 ml Erlenmeyerkolben gestellt.

Der Auslasshahn des Scheidetrichters wird geöffnet und das Wasserbad zum Erhitzen. Erst wenn das Wasserbad siedet wird der Dampferzeuger eingeschaltet. Wenn sich ein ausreichender starker Dampfstrom entwickelt hat, wird der Auslasshahn am Scheidetrichter geschlossen, der Dampf strömt jetzt durch den Destillationskolben. Es wird solange destilliert, bis kein Öl mehr übergeht. (Das übergehende Destillat muss klar werden, es werden 100–150 ml Destillat gesammelt).

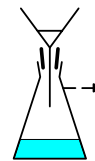
Der Ablasshahn am Scheidetrichter wird wieder geöffnet (Achtung: Verbrühungsgefahr!), danach das Heizbad und der Wasserdampferzeuger abgeschaltet.

Nach dem Abkühlen werden ca. 5 g Natriumchlorid (Kochsalz, zur besseren Phasentrennung) in das übergegangene Destillat gegeben und gelöst, danach wird das Destillat in einen 250 ml Scheidetrichter überführt. Der Vorlagekolben wird mit 20 ml Cyclohexan ausgespült, das Cyclohexan wird ebenfalls in den Scheidetrichter gegeben. Es wird kräftig geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase (untere Phase) in einen 250 ml Erlenmeyerkolben abgelassen.

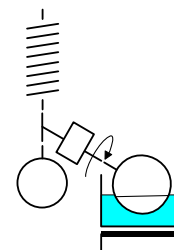
Die organische Phase wird in einem 100 ml Erlenmeyerkolben abgelassen, mit einem Uhrglas abgedeckt und beiseite gestellt.



Die wässrige Phase wird wieder in den Scheidetrichter gegeben, der Erlenmeyerkolben mit 20 ml Cyclohexan nachgespült und das Cyclohexan ebenfalls in den Scheidetrichter überführt. Nun wird nochmals ausgeschüttelt, nach der erfolgten Trennung der Phasen wird die Wasserphase wieder abgelassen, die organische Phase wird zur 1. Fraktion im 100 ml Erlenmeyerkolben gegeben.



Zur organischen Phase gibt man etwas Natriumsulfat, deckt den Erlenmeyerkolben wieder mit einem Uhrglas ab und lässt ihn unter gelegentlichem Umschwenken 2 h stehen. Die so getrocknete organische Phase wird vom Natriumsulfat über einen Hirschtrichter abgesaugt (Das Natriumsulfat mit ca. 10 ml Cyclohexan nachwaschen!), in einen tarierten 100 ml NS 29-Rundkolben überführt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.



Der verbleibende Rückstand ist das Kümmelöl. Bestimmen Sie die Ausbeute in g!

Recycling und Entsorgung:

Der Destillationsrückstand (Kümmel in Wasser) kann in das Abwasser gegeben werden. Die wässrige Phase der Extraktion enthält Cyclohexan und Natriumchlorid, sie wird deshalb in den Sammelbehälter für wässrigen, halogenhaltigen organischen Sonderabfall gegeben. Das abdestillierte Cyclohexan wird in den Sammelbehälter für Recycling-Cyclohexan gegeben.

Einführungspraktikum

zu den

Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie

Versuche und Übungen

Kapitel 6: Umkristallisation

- Umkristallisation von Benzoesäure aus Wasser (Makromaßstab) (Vers. 6.1)
- Umkristallisation im Makromaßstab (Vers. 6.2)
- Umkristallisation im Halbmikromaßstab (Vers. 6.3)
- Umkristallisation im Mikromaßstab (Vers. 6.4)

Hinweis: Vor Beginn der Versuche müssen die Kapitel 5 (Filtration) und Kapitel 6 (Umkristallisation) in den „Arbeitsmethoden in der organischen Chemie“ durchgearbeitet werden.

Allgemeines zur Umkristallisation

Die Feststellung des Erfolgs einer Umkristallisation und deren Reproduzierbarkeit setzen eine lückenlose Protokollierung voraus. Das Protokoll muss folgende Angaben enthalten:

- Schmelzpunkt des Rohprodukts
- Einwaage des Rohprodukts
- Verwendetes Solvens und die zur Umkristallisation benötigte Menge. Bei Solvensmischungen auch die genaue Zusammensetzung.
- Bedingungen der Auskristallisation (z. B. 4 h bei Raumtemperatur, 1 h im Eisbad oder über Nacht im Gefrierschrank)
- Trocknung des Umkristallisats (z. B. im Exsikkator über Kieselgel, im Vakuumexsikkator unter Vakuum oder in einer Trockenpistole bei 60 °C (Ölpumpenvakuum))
- Schmelzpunkt des Kristallisats
- Ausbeute des Kristallisats in g (bzw. mg) mit %-Angabe
- Aussehen des Kristallisats (Kristallform und -farbe)
- Aufarbeitung der Mutterlauge (falls nötig)
- Bei unbekanntem Verbindungen muss vor der Umkristallisation zuerst ein geeignetes Solvens ermittelt werden. auch hier ist eine exakte Protokollierung aller Ergebnisse und Beobachtungen wichtig.

Versuch 6.1 Umkristallisation von Benzoesäure aus Wasser (Makromaßstab)

Um das Prinzip der Umkristallisation zu erlernen, wird zunächst Benzoesäure aus Wasser umkristallisiert. Da Wasser ungiftig und nicht brennbar ist, kann hier ausnahmsweise ohne Rückflusskühler gearbeitet werden.

Benzoesäure: Schmp. 121-123 °C, **Xn**, R 22-36; S 24

Der Ablauf dieses Versuchs wird auch im Kap. 6.1 (Abb. 6.1) der Arbeitsmethoden aufgezeigt.

In einen 250 ml-Erlenmeyerkolben werden 6.70 g Benzoesäure und etwa 100 ml Wasser suspendiert, einige Siedesteine dazu gegeben und mit einem Uhrglas abgedeckt. Man erwärmt unter Rühren auf einer elektrischen Heizplatte. In der Siedehitze löst sich die Benzoesäure, es entsteht eine klare Lösung (wenn sich die Benzoesäure nicht vollständig löst, versetzt man – in der Siedehitze – vorsichtig mit etwas mehr Wasser).



Man lässt die gesättigte, heiße Lösung langsam auf Raumtemperatur abkühlen, dabei kristallisiert die Benzoesäure wieder aus. Die Kristallisation wird vervollständigt, indem man den Erlenmeyerkolben mit der auskristallisierten Benzoesäure noch einige Zeit in ein Eisbad stellt.

Der erhaltene Kristallbrei wird hierauf auf einem Büchnertrichter (Ø~5 cm) abgesaugt, zweimal mit je 10 ml eiskaltem Wasser gewaschen und trocken gesaugt. Die Kristalle werden quantitativ in eine Porzellanschale überführt und im Exsikkator über Kieselgel (mit Feuchtigkeitsindikator „Orange-Gel“) getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt der umkristallisierten Benzoesäure werden bestimmt. Das Filtrat („Mutterlauge“) wird verworfen.



Protokollieren Sie die Umkristallisation.

Recycling und Entsorgung:

Die getrocknete, umkristallisierte Benzoesäure wird in die aufgestellte Vorratsflasche zurückgegeben. Die wässrige Mutterlauge wird in Sammelbehälter für wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben.

Versuch 6.2 Umkristallisation im Makromaßstab (Verbundversuch mit 4.2 bzw. 4.4)

Das aus Versuch 4.2 oder 4.4 erhaltene Rohprodukt oder einer der aufstehenden Feststoffe (Tab. 6.2) wird im Makromaßstab (5–10 g) umkristallisiert.

Tabelle 6.1: Lösungsmittel für die Umkristallisation

Solvens	Sdp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten	
Essigsäureethylester	77	F, Xi	R 11-36-66-67	S 16-26-33
Ethanol	78	F	R 11	S 7-16
Cyclohexan	81	F, Xn, N	R 11-38-50/53-65-67	S 9-16-33-60-61-62

Tabelle 6.2: Substanzen zur Umkristallisation im Makromaßstab

Verbindung	Schmp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten	Solvens
Adipinsäure	151–153	Xi	R 36	Ethanol
Acetanilid	113–114	Xn	R 22	Ethanol
Acetylsalicylsäure	135	Xn	R 22	Ethanol/Wasser (2:3)
Benzil	95	Xi	R 38/38	Ethanol
Benzoessäure	121–123	Xn	R 22-36; S 24	Wasser
Benzoin	133	—	—	Ethanol
9-Fluorenon	84	—	—	Ethanol
Harnstoff	132–133	—	—	Ethanol
Naphthalin	80	Xn, N	R 22-50/53 S36/37-60-61	Ethanol

Man ermittelt zunächst die benötigte Solvensmenge durch einen **Vorversuch**:

50–100 mg einer Substanz aus Tab. 6.2 werden unter dem Abzug in einem Mikroreagensglas mit wenig Solvens aus Tab. 6.1 vorsichtig unter leichtem Schütteln im Heizbad erhitzt. Geht die Substanz nicht vollständig in Lösung, wird mehr Solvens zugegeben. Wenn die Substanz in der Hitze gerade vollständig gelöst ist, lässt man durch Abkühlen (Raumtemperatur oder Eisbad) auskristallisieren. Im optimalen Fall sollte das Kristallisat das Reagensglas ausfüllen. Aus der eingewogenen Substanz und dem benötigten Solvens lässt sich die benötigte Solvensmenge für die Umkristallisation im Makromaßstab abschätzen.

Zur Umkristallisation im Makromaßstab werden 5–10 g Substanz in einem NS 29-Kolben (Faustregel: erwartete Solvensmenge mal 2 ist die Mindestgröße für den Kolben) eingewogen. Anschließend wird ein Magnetrührstab dazu gegeben und der Rückflusskühler aufgesetzt. Etwa 75 % der abgeschätzten Solvensmenge werden mit einem Trichter durch den Rückflusskühler zugegeben und vorsichtig zum Sieden erhitzt (Heizbadtemperatur maximal 15–30 °C über der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels, der Kolben darf nur bis zum Flüssigkeitsspiegel in das Heizbad eintauchen (warum?)).

Hat sich die Substanz auch nach einigen Minuten nicht vollständig gelöst, wird weiteres Solvens in kleinen Portionen über den Rückflusskühler zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden ist.



Dann wird das Heizbad entfernt und die Lösung langsam abgekühlt bis die Kristallisation einsetzt (ggf. muss mit einer kleinen Substanzprobe – z. B. aus dem Kristallisat der Vorprobe – angeimpft werden). Zur vollständigen Kristallisation wird der Kolben im Eisbad gekühlt.

Der erhaltene Kristallbrei wird auf einem Büchnertrichter (Ø ~5 cm) abgesaugt, mit wenig eiskaltem Lösungsmittel gewaschen und trocken gesaugt. Die Mutterlauge wird zunächst aufbewahrt. Die erhaltenen Kristalle werden quantitativ in eine tarierte Porzellanschale überführt und im Vakuum-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.



Protokollieren Sie den exakten Lösungsmittelverbrauch, die Massenbilanz und den Schmelzpunkt der umkristallisierten Substanz. Entscheiden Sie anhand der Massenbilanz, ob eine Aufarbeitung der Mutterlauge nötig ist.

Recycling und Entsorgung:

Die umkristallisierten Substanzen werden in die aufgestellte Vorratsflaschen zurückgegeben. Die Mutterlauge werden in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben, im Fall von wässrigem Ethanol in den wasserhaltigen organischen Sonderabfall.

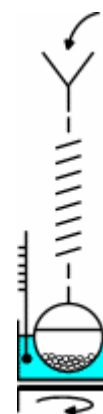
Versuch 6.3 Umkristallisation im Halbmikromaßstab (Verbundversuch mit 8.3)

Tabelle 6.3: Substanzen zur Umkristallisation im Halbmikro- und Mikromaßstab

Verbindung	Schmp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten	Solvens
Cumarin	71	Xn	R 22	Ethanol
Dibenzalaceton	110–111	—	—	Essigsäureethylester
Benzil	95	Xi	R 38/38	Cyclohexan
Fluoren	115	—	—	Ethanol
9-Fluorenon	84	—	—	Ethanol
4-Methylbenzoesäure	180–183	Xn	R 22-36	Ethanol
<i>trans</i> -Zimtsäure	135–136	—	—	Ethanol

Verfahren Sie wie im Versuch 6.2. Ermitteln Sie zunächst die erforderliche Lösungsmittelmenge zur Umkristallisation einer Substanz aus Tab. 6.3 oder der rohen 4-Methylbenzoesäure aus Versuch 8.3 durch Vorproben.

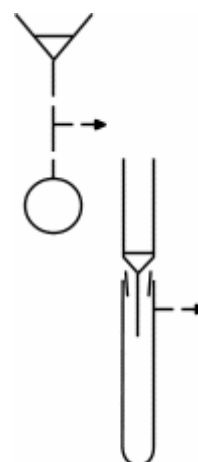
Verwenden Sie zur Umkristallisation von 1.00–2.00 g der Substanz eine NS 14-Schliffapparatur geeigneter Größe (25- oder 50 ml-Rundkolben, Magnetrührstab und NS 14-Rückflusskühler).



Zum Absaugen kann entweder ein Hirsch-Trichter mit geradem Vorstoß, ein Allihn'sches Rohr mit Absaugfinger oder ein Hirschtrichter mit kleiner Absaugflasche verwendet werden.

Die Mutterlauge wird zunächst aufbewahrt. Die erhaltenen Kristalle werden quantitativ in eine tarierte Porzellanschale überführt und im Vakuum-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Protokollieren Sie auch hier den exakten Lösungsmittelverbrauch, die Massenbilanz und die Schmelzpunkte der eingesetzten und umkristallisierten Substanzen! Entscheiden Sie anhand der Massenbilanz, ob eine Aufarbeitung der Mutterlauge nötig ist.



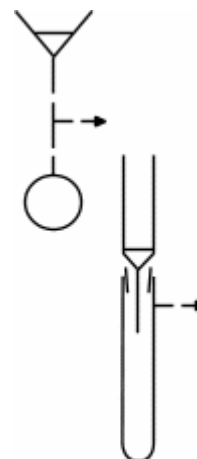
Recycling und Entsorgung:

Die umkristallisierten Substanzen werden in die aufgestellte Vorratsflaschen zurückgegeben. Die Mutterlauge werden in den Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel gegeben.

Versuch 6.3 Umkristallisation im Mikromaßstab

Die Umkristallisation im Mikromaßstab entspricht im wesentlichen der Vorgehensweise bei Vorproben, jedoch sollte versucht werden, das Kristallisat möglichst quantitativ zu isolieren:

Es werden 100–200 mg Substanz aus Tab. 6.3 in ein kleines Reagensglas eingewogen, ein Siedesteinchen zugegeben und in möglichst wenig des angegebenen Solvens mit einem Heizbad oder einem Heißluftgebläse in der Siedehitze gelöst. Die heiße, gesättigte Lösung wird durch Ansaugen mit einer Tropfpipette über einen kleinen, verdichteten Wattebausch filtriert und zur Kristallisation in ein zweites Mikroreagensglas überführt.



Das Kristallisat wird über ein tariertes Allihn'sches Rohr oder einen kleinen Hirsch-Trichter abgesaugt und mit einigen Tropfen eiskaltem Solvens gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsikkator werden die Ausbeute und der Schmelzpunkt bestimmt.

Protokollieren Sie auch hier den Lösungsmittelverbrauch, die Massenbilanz und die Schmelzpunkte der eingesetzten und umkristallisierten Substanzen!

Recycling und Entsorgung:

Die umkristallisierten Substanzen werden in die aufgestellte Vorratsflaschen zurückgegeben. Die Mutterlaugen werden in den Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel gegeben.

Einführungspraktikum
zu den
Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie
Versuche und Übungen

Kapitel 7: Sublimation

- Übung 7.1
- Vorproben (Vers. 7.1)
- Reinigung kristalliner Stoffe durch Sublimation (Vers. 7.2)

Hinweis: Vor Beginn der Versuche muss das Kapitel 7 in den „Arbeitsmethoden in der organischen Chemie“ durchgearbeitet werden.

Übung 7.1

- In welchem Druck/Temperatur-Bereich lassen sich Hexachlorethan und Phthalsäureanhydrid sublimieren? Verwenden Sie zur Beantwortung der Frage die Abb. 7.1 der Arbeitsmethoden. Könnte ein Gemisch der beiden Substanzen durch Sublimation getrennt werden?

Tabelle 7.1: Verbindungen zur Sublimation

Verbindung	Schmp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
Anthrachinon	285–286	—	—
<i>rac</i> -Borneol	205–208	—	—
<i>rac</i> -Campher	179	F, Xi	R 11-36/37/38
1,4-Dichlorbenzol	53	Xi, N	R-36-50/53 S 24/25-46-60-61
Fumarsäure	286–287	Xi	R 36 S 26
Naphthalin	80	Xn, N	R 22-50/53 S 36/37-60-61
Phthalsäureanhydrid	191	Xi	R 22-37/38-41-42/43 S 23-24/25-26-37/39-46

Versuch 7.1 Vorproben zur Sublimation

Eine kleine Probe Campher wird in einem Mikroreagensglas (8x50 mm, Reagensglasklammer verwenden!) in einem Heizbad, einem Heißluftgebläse oder der Sparflamme eines Bunsenbrenners erhitzt. Was ist zu beobachten?

Stellen Sie ein 1:1-Gemisch von Campher und Harnstoff (Schmp. 132–135 °C) dar und erhitzen Sie eine Spatelspitze des Gemisches im Mikroreagensglas vorsichtig. Was ist zu beobachten? Bestimmen Sie die Schmelzpunkte von Sublimat und Rückstand. Wie ist das Ergebnis zu interpretieren?

Entsorgung:

Die festen Substanzrückstände werden in den festen organischen Sonderabfall gegeben. Substanzreste im Reagensglas werden mit etwas Aceton in den halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

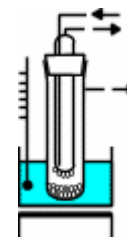
Versuch 7.2 Reinigung kristalliner Stoffe durch Sublimation (Verbundversuch mit 8.3 – Extraktion)

Eine der aufstehenden, verunreinigten Substanzen oder das rohe Borneol aus Versuch 8.3 (Tab. 7.1) ist durch Sublimation zu reinigen. Dazu wird zunächst der Schmelzpunkt der verunreinigten Probe bestimmt und das Sublimationsverhalten mit Hilfe von Vorproben untersucht. Wählen Sie anhand der erhaltenen Ergebnisse den zur Sublimation geeigneten Druck (Normaldruck – Grobvakuum (ca. 10 hPa) – Feinvakuum (<0.1 hPa)!

Vorproben: Eine Mikrospatelspitze Substanz wird in einem Mikroreagensglas zunächst bei Normaldruck in einem Heizbad, einem Heißluftgebläse oder der Sparflamme eines Bunsenbrenners erhitzt (ohne die Probe zu schmelzen!).

- Wenn sich in der kalten Zone ein Sublimat abscheidet, ist die Sublimation bei Normaldruck möglich.
- Ist keine Sublimation zu beobachten, wird das Mikroreagensglas am Vakuumschlauch an die Membran- oder Wasserstrahlpumpe angeschlossen und der Sublimationsversuch wiederholt.
- Kann auch im Wasserstrahlvakuum keine Sublimation beobachtet werden, wird der Versuch im Feinvakuum (Ölpumpe) wiederholt werden.

Zur präparativen Reinigung der Substanz werden etwa 2.00–5.00 g der verunreinigten Substanz in das Sublimationsgefäß eingewogen, mit etwas Glaswolle abgedeckt und der Kühlfinger so aufgesetzt, dass er sich etwa 2–3 cm oberhalb der Substanzoberfläche befindet. Achten Sie darauf, dass die Glaswolle den Kühlfinger nicht berührt!



Nun wird der durch Vorproben ermittelte Unterdruck angelegt (Vakuummessgerät im Nebenschluss). Das Sublimationsgefäß im Heizbad wird langsam erwärmt (das Sublimationsgut darf auf keinen Fall schmelzen!). Die Apparatur sollte möglichst weit in das Heizbad eintauchen, gegebenenfalls kann die Apparatur mit Aluminiumfolie isoliert werden, um das Abscheiden des Sublimats an der Außenwand zu verhindern.

Nach vollständiger Sublimation wird das Ölbad entfernt, die Sublimationsapparatur belüftet und der Kühlfinger vorsichtig herausgenommen. Das Sublimat wird mit einem Spatel auf ein Uhrglas überführt, gewogen und der Schmelzpunkt bestimmt. Der Rückstand wird ebenfalls gewogen.

Protokollieren Sie die durchgeführten Vorproben, den Verlauf der Sublimation (Druck, Badtemperatur, Dauer, Ausbeute, Schmelzpunkte und Aussehen von Roh- und Reinprodukt).

Recycling und Entsorgung:

Die gereinigten Substanzen werden wieder in die aufgestellten Vorratsflaschen zurückgegeben. Achten Sie darauf, dass keine Verwechslungen auftreten!

Die festen Rückstände im Sublimationsgefäß werden mechanisch (z. B. mit dem Spatel) entfernt und in den festen organischen Sondermüll gegeben.

Substanzreste werden mit etwas Aceton in den halogenfreien organischen Sonderabfall gespült. Substanzreste aus der Sublimation von 1,4-Dichlorbenzol werden in den halogenhaltigen organischen Sonderabfall gespült.

Einführungspraktikum

zu den

Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie

Versuche und Übungen

Kapitel 8: Extraktion

- Extraktion von Crotonsäure oder Malonsäure aus wässrigen Lösungen mit *tert*-Butylmethylether, Toluol oder Essigsäureethylester – Bestimmung der *k*-Werte (Vers. 8.1)
- Mehrfach-Extraktion von Crotonsäure aus einer wässrigen Lösung mit Cyclohexan (Vers. 8.2)
- Extraktive Trennung eines Gemisches aus 4-Methylbenzoesäure und *rac*-Borneol (Vers. 8.3)
- Extraktive Trennung eines Gemisches aus Benzoesäure, 4'-Aminoacetophenon und Naphthalin (Vers. 8.4)
- Extrahierende Umkristallisation von 9,10-Dibromanthracen (Vers. 8.5)
- Isolierung von Trimyristin aus Muskatnuss durch kontinuierliche Extraktion mit dem Soxhlet-Extraktor (Vers. 8.6)

Hinweis: Vor Beginn der Versuche muss das Kapitel 8 in den „Arbeitsmethoden in der organischen Chemie“ durchgearbeitet werden.

Für die Extraktionen in diesem Abschnitt werden folgende Lösungsmittel eingesetzt:

***tert*-Butylmethylether (MTBE) [F]**

Sdp. 55.3 °C, Dampfdruck 268 hPa (20 °C), $d = 0.74$ g/ml,
R 11-66, S 16-23-29-33

Toluol [F, Xn]

Sdp. 110.6 °C, Dampfdruck 29 hPa (20 °C), $d = 0.87$ g/ml;
R 11-20, S 16-25-29-33

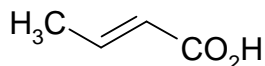
Cyclohexan [F, Xn, N]

Sdp. 81 °C, Dampfdruck 103 hPa (20 °C), $d = 0.78$ g/ml;
R 11-38-50/53-65-67, S 9-16-33-60-61-62

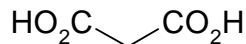
Essigsäureethylester (Ethylacetat) [F, Xn]

Sdp. 77 °C, Dampfdruck 97 hPa (20 °C), $d = 0.90$ g/ml;
R 11-36-66-67, S 16-26-33

Versuch 8.1 Extraktion von Crotonsäure oder Malonsäure aus wässrigen Lösungen mit *tert*-Butylmethylether, Toluol oder Essigsäureethylester – Bestimmung der *k*-Werte



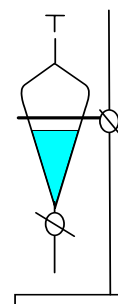
Crotonsäure
Schmp. 72 °C,
Löslichkeit in Wasser (15 °C): 8.28 g/100 ml
[Xi], R 36/37/38, S 22-26



Malonsäure
Schmp. 135 °C (Zers.),
Löslichkeit in Wasser (15 °C): 139 g/100 ml
[Xn], R 22-36, S 22-24

10.0 g Crotonsäure oder Malonsäure werden in 160 ml Wasser gelöst. Jeweils 50 ml dieser wässrigen Lösung werden im Scheidetrichter einmal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether, Toluol und Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden in einen Erlenmeyerkolben überführt.

Je 1 ml der wässrigen Phasen wird mit 0.1 m NaOH gegen Phenolphthalein titriert (jeweils mindestens 2 Titrationen!).



Aus den ermittelten Konzentrationen von Crotonsäure bzw. Malonsäure in den wässrigen Phasen wird die Konzentration in der organischen Phase errechnet und die *k*-Werte (Verteilungskoeffizienten) c_1/c_2 der Carbonsäuren für *tert*-Butylmethylether, Toluol und Essigsäureethylester berechnet.

Welche Konsequenzen ergeben sich aus den gefundenen Verteilungskoeffizienten für die quantitative Isolierung der Säuren aus ihren wässrigen Lösungen?

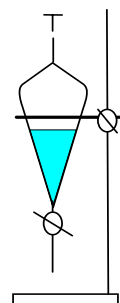
Recycling und Entsorgung:

Die organischen Phasen werden in die jeweiligen Sammelbehälter für organischen Sonderabfall gegeben. Die wässrigen Phasen werden in den wässrigen halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben.

Versuch 8.2 Mehrfach-Extraktion von Crotonsäure aus einer wässrigen Lösung mit Cyclohexan

Eine Lösung von 4.31 g Crotonsäure in 100 ml Wasser wird in einem 250 ml-Scheidetrichter viermal mit je 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt.

Die vereinigten organischen Phasen werden in einem Erlenmeyerkolben gesammelt und über wenig Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird über einen Büchner-Trichter vom Trockenmittel in einen tarierten 250 ml-NS 29-Rundkolben abfiltriert und nochmals mit etwas Cyclohexan nachgewaschen.



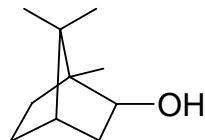
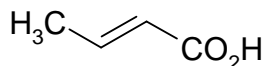
Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zur Entfernung der letzten Cyclohexan-Reste wird der Vorlagekolben gegen einen kleinen, leeren Kolben ausgetauscht und für einige Minuten im Vakuum getrocknet. Die Menge des festen Destillationsrückstands wird bestimmt.

Von der wässrigen Phase werden 3mal je 5 ml mit einer Vollpipette entnommen und jeweils mit 0.1 molarer NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Hieraus lässt sich die in der wässrigen Phase verbliebene Crotonsäure bestimmen. (1 ml NaOH ($c=0.1$ mol/l) entspricht 8.61 mg Crotonsäure)

Recycling und Entsorgung:

Das abdestillierte Cyclohexan wird im Behälter für Recycling-Cyclohexan gesammelt. Die wässrigen Phasen werden in den wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall überführt. Die isolierte feste Crotonsäure wird wieder in die aufgestellten Vorratsflaschen zurückgegeben. Achten Sie darauf, dass keine Verwechslungen auftreten!

Versuch 8.3 Extraktive Trennung eines Gemisches aus 4-Methylbenzoesäure und *rac*-Borneol (Verbundversuch mit 6.3 und 7.2)



Crotonsäure

Schmp. 72 °C,

Löslichkeit in Wasser (15 °C): 8.28 g/100 ml

[Xi], R 36/37/38, S 22-26

rac-Borneol

Schmp. 205–208 °C (Subl.),

Löslichkeit in Wasser (15 °C): unlöslich

R —, S —

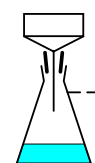
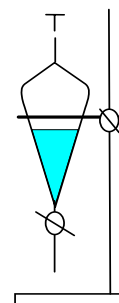
Von der aufstehenden Lösung des Substanzgemisches (jeweils 2.00 g /100 ml Lösung) werden mit einem Messzylinder 100 ml abgemessen und über einen Trichter in einen 250 ml Scheidetrichter gegeben. Anschließend werden 25 ml 2 M Natronlauge hinzu gegeben, der Scheidetrichter mit einem Kunststoffstopfen verschlossen und gut geschüttelt. Man wartet die Phasentrennung ab und trennt die wässrige Phase (untere Phase) in ein 250 ml Becherglas ab. Die im Scheidetrichter verbliebene organische Phase wird nochmals mit 25 ml 2 M Natronlauge extrahiert und die wässrige Phase abgetrennt.

Die organische Phase wird in einen Erlenmeyerkolben abgelassen und mit Natriumsulfat getrocknet. Dazu wird portionsweise solange wasserfreies Natriumsulfat zugegeben bis sich beim Umschütteln keine Klumpen bilden. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Uhrglas abgedeckt, beschriftet und etwa 2 h zum Trocknen beiseite gestellt, gelegentlich kann umgeschüttelt werden.

Die wässrigen Phasen werden vereinigt und vorsichtig mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Abscheidung wird etwa 30 Minuten im Eisbad gekühlt, anschließend wird der Niederschlag über einen kleinen Büchnertrichter oder einen Hirschtrichter abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und nochmals gut trocken gesaugt. Der Filtrückstand (die rohe 4-Methylbenzoesäure) wird in eine tarierte Porzellanschale überführt und im Exsikkator über Kieselgel (Orange-Gel) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Von der organischen Phase (sie darf nicht mehr trübe sein) wird mit Hilfe eines Alihn'schen Rohrs und Witt'schen Topfes vom Trockenmittel direkt in einen tarierten 250 ml NS29-Rundkolben abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wird der Destillationskolben mit Hilfe eines Hahn-Aufsatzes direkt an die Vakuumleitung angeschlossen und der Destillationsrückstand etwa 1 h im Vakuum (ca. 16 hPa) getrocknet. Anschließend wird der Kolben zurück gewogen und Masse der erhaltenen Substanz (= rohes Borneol) berechnet.



Bestimmen Sie von den beiden isolierten Substanzen Ausbeute und Schmelzpunkte und beurteilen Sie, ob die Trennung erfolgreich war. Borneol kann in Versuch 7.2 durch Sublimation weiter gereinigt werden, 4-Methylbenzoesäure durch Umkristallisation (Versuch 6.3).

Recycling und Entsorgung:

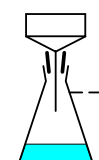
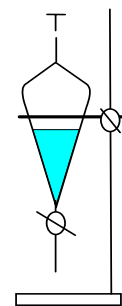
Die isolierten Substanzen werden in die entsprechenden Vorratsbehälter zurückgegeben oder in den Versuchen 6.3 bzw. 7.2 weiter gereinigt. Der am Rotationsverdampfer abdestillierte Ether wird in den Sammelbehälter für Recycling-*tert*-Butylmethylether gegeben. Die wässrigen Filtrate und Lösungen werden in den Sammelbehälter für halogenhaltigen, wässrigen organischen Sonderabfall gegeben.

Versuch 8.4 Extraktive Trennung eines Gemisches aus Benzoesäure, 4'-Aminoacetophenon und Naphthalin

Verbindung	Schmp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten	
Benzoesäure	121–123	Xn	R 22-36	S 24
Naphthalin	80	Xn, N	R 22-50/53	S 36/37-60-61
4'-Aminoacetophenon	103–106	Xn	R 22	S 24/25

Extraktion von 4'-Aminoacetophenon

3.0 g eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen Benzoesäure, 4'-Aminoacetophenon und Naphthalin werden in 50 ml *tert*-Butylmethylether gelöst und in einem Scheidetrichter mit 50 ml 5-proz. wässriger Salzsäure kräftig geschüttelt, wobei der Scheidetrichter zum Druckausgleich öfters belüftet werden muss. Die wässrige Phase wird von der Etherphase abgetrennt und unter Kühlung mit einem Eisbad mit soviel 3 M Natronlauge versetzt (etwa 30 ml), bis die Lösung alkalisch reagiert (Kontrolle mit pH-Papier). Der Niederschlag von 4'-Aminoacetophenon wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt werden bestimmt.



Extraktion von Benzoesäure:

Die Etherphase wird im Scheidetrichter mit 50 ml 5-proz. wässriger Natronlauge ausgeschüttelt, wobei der Scheidetrichter wiederum öfters belüftet werden muss. Die wässrige Phase wird von der Etherphase abgetrennt und mit soviel halbkonzentrierter Salzsäure versetzt (etwa 30 ml), bis die Lösung sauer reagiert (Kontrolle mit pH-Papier). Der farblose Niederschlag von Benzoesäure wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt werden bestimmt.

Isolierung von Naphthalin:

Die Etherphase wird im Scheidetrichter mit etwa 50 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung geschüttelt, die wässrige Phase wird abgetrennt und verworfen. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ und Abfiltrieren des Trockenmittels wird der *tert*-Butylmethylether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der gelbliche feste Rückstand wird aus Ethanol/Wasser 1:1 (etwa 30 ml) umkristallisiert. Das nunmehr farblose Produkt wird getrocknet, gewogen und anhand des Schmelzpunkts als Naphthalin identifiziert.

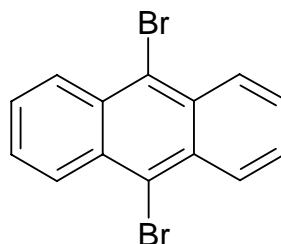


Recycling und Entsorgung:

Die isolierten Substanzen werden in die entsprechenden Vorratsbehälter zurückgegeben. Der am Rotationsverdampfer abdestillierte Ether wird in den Sammelbehälter für Recycling-*tert*-Butylmethylether gegeben. Die wässrigen Filtrate und Lösungen werden in den Sammelbehälter für halogenhaltigen, wässrigen organischen Sonderabfall gegeben.

Versuch 8.5 Extrahierende Umkristallisation von 9,10-Dibromanthracen

9,10-Dibromanthracen
Schmp. 221–222 °C



[Xi] R 36/37/38, S 26-37/39

5-10 g verunreinigtes 9,10-Dibromanthracen werden in die Extraktionshülse eingewogen und mit etwas Glaswolle abgedeckt.

Etwa 100 ml Essigsäureethylester werden zusammen mit einigen Siedesteinen in einen 250 ml NS 29-Rundkolben gegeben und der Heißdampfextraktionsaufsatz aufgesetzt. Die gefüllte Extraktionshülse wird in den Aufsatz eingebracht und ein Rückflusskühler aufgesetzt (eventuell muss ein Übergangsstück verwendet werden).

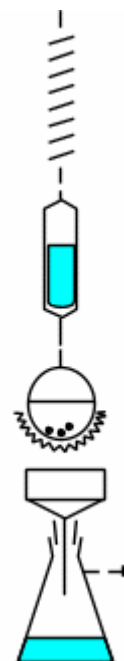
Der Kolben wird mit einem elektrischen Heizmantel („Heizpilz“) erhitzt und 5-7 Stunden extrahiert. Ein Teil des extrahierten Produkts kristallisiert bereits während des Extraktionsvorgangs aus. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt nahezu vollständig in Form gelber Nadeln aus.

Nach dem Abkühlen wird über einen Büchner-Trichter abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet.

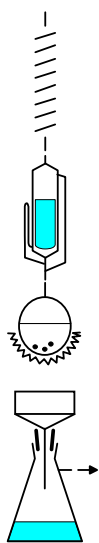
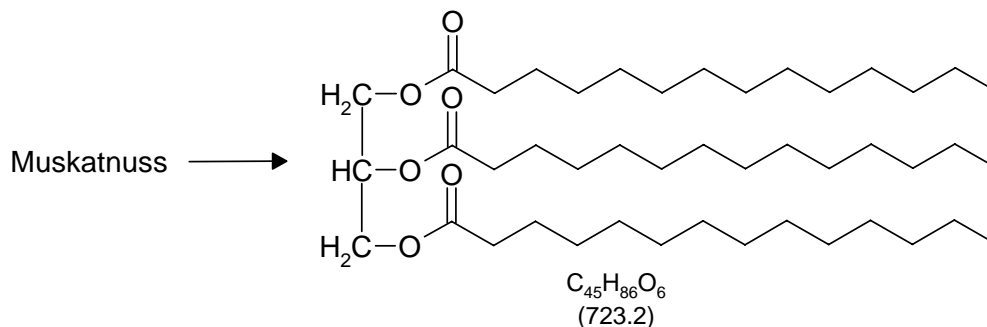
Bestimmen Sie die Ausbeute und den Schmelzpunkt des rohen Ausgangsmaterials und des umkristallisierten Produkts.

Recycling und Entsorgung:

Der nach dem Absaugen anfallende Essigsäureethylester wird in den Sammelbehälter für „Recycling-Essigsäureethylester“ gegeben. Das gereinigte 9,10-Dibromanthracen wird in die Probenflasche zurückgegeben. Die Extraktionshülse lässt man über Nacht im Abzug ausdampfen und gibt sie dann in den Sammelbehälter für organische Feststoffe.



Versuch 8.6 Isolierung von Trimyristin aus Muskatnuss durch kontinuierliche Extraktion mit dem Soxhlet-Extraktor



In einem 250 ml NS29-Rundkolben werden 150 ml *tert*-Butylmethylether zusammen mit einigen Siedsteinen vorgelegt. Der Soxlethaufsatz wird aufgesetzt und in die Extraktionshülse 25 g fein gemahlene Muskatnuss gefüllt und mit Glaswolle abgedeckt. Zuletzt wird ein NS29-Rückflusskühler über ein Reduzierstück aufgesetzt.

Der Rundkolben wird mit einem Heizmantel ("Heizpilz") erhitzt bis das Lösungsmittel am Rückflusskühler kondensiert und 8 Stunden extrahiert (evtl. am Abend ausschalten und am nächsten Tag weiter extrahieren!). Es ist unbedingt darauf zu achten, dass stets eine ausreichende Menge an Lösungsmittel im Kolben verbleibt und die Kühlleistung des Rückflusskühlers ausreichend ist. Der Heizmantel sollte einen Luftspalt zum Kolben haben und nur auf Stufe 1–2 betrieben werden.

Nach Beendigung der Extraktion wird das Extrakt über etwas Natriumsulfat getrocknet, über einen Büchnertrichter vom Trockenmittel abgesaugt. Das Filtrat wird in einen 250 ml NS-29-Rundkolben überführt und der Ether am Rotationsverdampfer bei Normaldruck abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird noch einige Minuten im Vakuum getrocknet.

Der breiartige Rückstand wird mit 25 ml kaltem Ethanol versetzt, mit einem Spatel oder Glasstab gut durchgearbeitet und zur Kristallisation 1–2 Stunden in ein Eisbad oder über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, 2–3-mal mit je 10 ml eiskaltem Ethanol nachgewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des erhaltenen Produkts.
Es sind etwa 5 g reines Trimyristin, Schmp. 54–55 °C zu erwarten.

Recycling und Entsorgung:

Die Filterhülse mit dem Extraktionsrückstand lässt man über Nacht im Abzug ausdampfen, danach kann sie in den normalen Abfall gegeben werden. Das abfiltrierte Trockenmittel wird in den Sammelbehälter für Feststoffe gegeben. Der am Rotationsverdampfer abdestillierte Ether wird in den Sammelbehälter für Recycling-*tert*-Butylmethylether gegeben. Die ethanolischen Filtrate werden in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben.

Einführungspraktikum

zu den

Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie

Versuche und Übungen

Kapitel 9: Chromatographie

Dünnschichtchromatographie (DC)

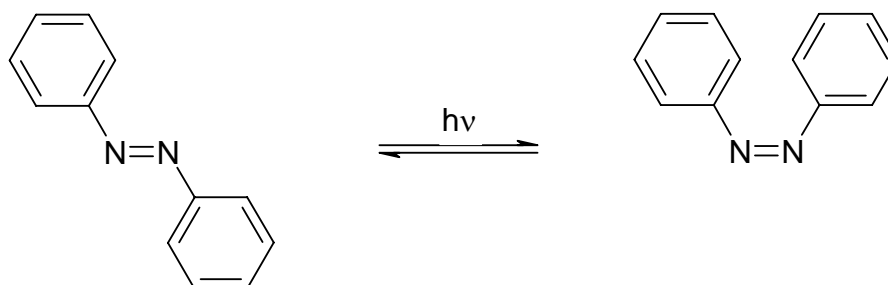
- DC-Trennung von *cis*- und *trans*-Azobenzol. Isomerisierung von *trans*-Azobenzol in *cis*-Azobenzol (Vers. 9.1)
- DC-Trennung eines Gemisches von synthetischen Farbstoffen (Vers. 9.2)
- DC-Chromatographie von Pflanzenfarbstoffen – Spinat-Extrakt (Vers. 9.3)
- DC-Trennung und Nachweis von Aminosäuren (Vers. 9.4)
- DC-Trennung von Fumarsäure und Maleinsäure (Vers. 9.5)

Säulenchromatographie

- Säulenchromatographische Trennung von 2,4-Dinitrophenol und Tetraphenylcyclopentadienon (Vers. 9.6)
- Säulenchromatographische Trennung eines Gemisches von *trans*-Azobenzol, 4-Methoxyazobenzol und Sudan I (Vers. 9.7)
- Säulenchromatographische Trennung von *trans*-Azobenzol und 2,4-Dinitrophenol (Vers. 9.8)

Hinweis: Vor Beginn der Versuche muss das Kapitel 9 in den „Arbeitsmethoden in der organischen Chemie“ durchgearbeitet werden.

Versuch 9.1 DC-Trennung von *cis*- und *trans*-Azobenzol. Isomerisierung von *trans*-Azobenzol in *cis*-Azobenzol



trans-Azobenzol

Schmp. 68 °C

[T, N] R 45-20/22-48/22-50/53-68

S 53-45-60-61

Lösungsmittel	Sdp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
Cyclohexan	81	F, Xn, N	R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-60-61-62
Toluol	111	F, Xn	R 11-20 S 16-25-29-33

Von einer Lösung von ca. 50-100 mg *trans*-Azobenzol in 1 ml Toluol werden auf einer Kieselgel-DC-Alufolie (5x10 cm) zwei gleiche Proben mit einer Glaskapillare aufgetragen. nach dem Trocknen wird eine Probe mit Alufolie abgedeckt, die andere Probe wird 1-2 h dem Sonnenlicht ausgesetzt oder 30 min mit einer UV-Lampe belichtet. Hierauf wird die DC-Platte in der DC-Kammer mit einer Mischung von 3 Teilen Cyclohexan und 1 Teil Toluol als Fließmittel entwickelt. Wenn die Lösungsmittelfront nahezu am oberen Rand angekommen ist, wird die DC-Platte entnommen, die Lösungsmittelfront markiert und getrocknet. Ein Vergleich der Chromatogramme zeigt in beiden Fällen einen Fleck in der Nähe des Startpunkts (*trans*-Azobenzol), die belichtete Platte zeigt einen zweiten Fleck, $R_F \cong 0.7$, bei dem es sich um das bei der Belichtung durch Isomerisierung von *trans*-Azobenzol gebildete *cis*-Azobenzol handelt.

Versuch 9.2 DC-Trennung eines Gemisches von synthetischen Farbstoffen

Verbindung		Gefahren- symbol	Sicherheitsdaten
Bromkresolgrün	Farbstoff 1	—	—
Methylrot	Farbstoff 2	—	—
Patentblau V	Farbstoff 3	—	—
Sudanblau II	Farbstoff 4	—	—
Sudanbrot 7B	Farbstoff 5	—	—
Dichlormethan		Xn	R 40 S 23-24-/25-36/37
Toluol		F, Xn	R 11-20 S 16-25-29-33

Informieren Sie sich über die Struktur der Farbstoffe!

In 10 ml Dichlormethan wird jeweils eine Spatelspitze der 5 Farbstoffe gelöst. Auf einer mit Kieselgel beschichteten Alufolie (5x10 cm) wird mit einer Glaskapillare eine Probe dieser Lösung aufgetragen. Daneben wird eine Analysenprobe aufgebracht (enthält nicht alle 5 Farbstoffe). Hierauf wird die DC-Platte in der DC-Kammer mit einer Mischung von 3 Teilen Dichlormethan und 1 Teil Toluol als Fließmittel entwickelt. Wenn die Lösungsmittelfront den oberen Rand der DC-Folie erreicht hat, wird sie aus der DC-Kammer entnommen, die Front markiert und im Abzug getrocknet.

Die 5 Farbstoffe treten auf dem Chromatogramm von unten nach oben in folgender Reihenfolge auf: 3, 1, 2, 4, 5.

Man bestimme die R_F -Werte der Farbstoffe und vergleiche mit den Farbstoffen der Analysenprobe.

Versuch 9.3 DC- Chromatographie von Pflanzenfarbstoffen – Spinat-Extrakt

Lösungsmittel	Sdp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten	
Aceton	77	F, Xi	R 11-36-66-67	S 9-16-26
Ligroin (Petroleumbenzin)	100–140	F, Xn, N	R 11-38-51/53-66-67	S 9-16-23-24-33-61-62
2-Propanol	82	F, Xi	R 11-36-67	S 7-16-24-26

Herstellung des Spinat-Extrakts:

2-3 frische Spinatblätter werden mit etwas gereinigtem Seesand und einer Spatelspitze CaCO_3 (zur Neutralisation der Pflanzensäuren!) in einer Reibschale zerrieben. Man gibt 15 ml Aceton zu, verreibt und lässt im Dunkeln (der Extrakt ist lichtempfindlich!) 5 min in einem Eisbad stehen. Es wird hierauf nochmals gründlich verrieben und auf einem Hirsch-Trichter abgesaugt.

Dünnschichtchromatographie:

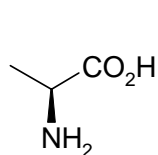
Der dunkelgrüne Extrakt wird auf die Startlinie einer DC-Kieselgel-Alufolie (5x20 cm) konzentrierend (d. h. mehrfach nacheinander) aufgetragen. Das Chromatogramm wird mit einem Gemisch aus Ligroin (100-140 °C) 2-Propanol und Wasser (v/v = 400:40:1) in einem dunklen Raum entwickelt. Nach ca. 2 h hat die Solvensfront den oberen Rand der DC-Folie erreicht. Die Solvensfront und die farbigen Flecken werden sofort mit einem Bleistift markiert und die R_F -Werte bestimmt.

Reihenfolge der Farbstoffe mit abnehmendem R_F -Wert:

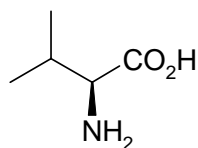
Gelbrotes β -Carotin > Phäophytin a > blaugrünes Chlorophyll a >
gelbgrünes Chlorophyll b > gelbes Xanthophyll

Es ist zügiges Arbeiten erforderlich, da die Farbstoffe im Licht schnell verblassen.

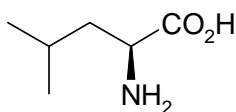
Versuch 9.4 DC-Trennung und Nachweis von Aminosäuren



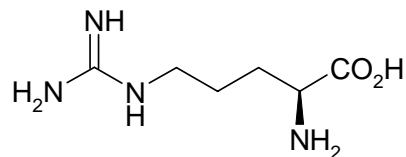
(+)-L-Alanin
(Ala)



(+)-L-Valin
(Val)



(-)-L-Leucin
(Leu)



(+)-L-Arginin
(Arg)

Lösungsmittel	Sdp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
1-Butanol	118	Xn	R 10-22-37/38-41-67 S 7/9-13-26-37/39-46
Essigsäure	118	C	R 10-35 S 23-26-45
Ethanol	78	F	R 11 S 7-16

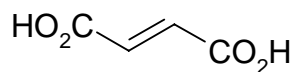
Je 15 mg der obigen Aminosäuren werden jeweils in 5 ml Wasser gelöst und mit 5 ml Ethanol versetzt.

Durch Zusammengeben von je 3 ml dieser Lösungen erhält man ein Gemisch der 4 Aminosäuren. Auf der Startlinie der Kieselgel-DC-Alufolie (12x20 cm) trägt man jetzt 2 Proben der Mischung und eine Probe jeder Aminosäure auf und konzentriert durch mehrmaliges Auftragen.

Das Chromatogramm wird mit einem Gemisch aus 1-Butanol, Essigsäure und Wasser (v/v = 4:1:1) entwickelt. Wenn die Lösungsmittelfront fast den oberen Rand der DC-Folie erreicht hat, wird die Folie entnommen, die Lösungsmittelfront wird mit Bleistift markiert. Die Folie wird im Abzug mit einem Föhn getrocknet, kurz (aus ca. 20 cm Entfernung) mit Ninhydrin-Lösung besprüht und mit dem Föhn erwärmt. Nach ca. 1 min indizieren blaue Farbstoff-Flecken die Aminosäuren, die R_F -Werte werden bestimmt. Die Aminosäuren-Gemische werden mit Hilfe der mitgelaufenen reinen Aminosäuren identifiziert.

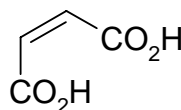
R_F -Werte im angegebenen Lösungsmittel-Gemisch: Alanin (0.22), Valin (0.32), Leucin (0.44), Arginin (0.6).

Versuch 9.5 DC-Trennung von Fumarsäure und Maleinsäure



Fumarsäure
 Schmp. 286 °C

[Xi] R 36, S 26



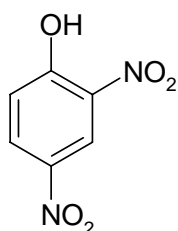
Maleinsäure
 Schmp. 130 °C

[Xn] R 22-36/37/38, S 26-28-37

Lösungsmittel	Sdp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
Ethanol	78	F	R 11 S 7-16
2-Propanol	82	F, Xi	R 11-36-67 S 7-16-24-26
Triethylamin	90	F, C	R 11-20/21/22-35 S 3-16-26-29-36/37/39-45

Jeweils 10 mg Fumarsäure und Maleinsäure werden in je 10 ml Ethanol gelöst. 5 ml dieser Lösungen werden gemischt. Auf einer Kieselgel-DC-Alufolie (8x20 cm) werden auf der Startlinie je 1 ml der reinen Säuren und des Gemisches aufgetragen (konzentrierendes Auftragen). Das Chromatogramm wird mit einem Gemisch aus 2-Propanol, Triethylamin und Wasser (v/v = 95:5:1) entwickelt. Wenn die Solvensfront kurz vor dem oberen Rand der DC-Folie angekommen ist, wird die Folie entnommen und die Solvensfront mit Bleistift markiert. Die trockene Folie wird mit einer kurz zuvor hergestellten 1:1-Mischung aus 1-proz. wässriger KMnO_4 - und 2-proz. wässriger Na_2CO_3 -Lösung besprüht. Es bilden sich braune Flecken. Bestimmen Sie die R_F -Werte (Maleinsäure läuft schneller als Fumarsäure).

Versuch 9.6 Säulenchromatographische Trennung von 2,4-Dinitrophenol und Tetraphenylcyclopentadienon

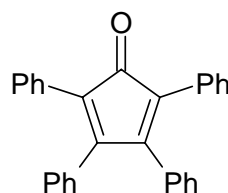


2,4-Dinitrophenol (gelb)

Schmp. 114 °C

[T,N] R 23/24/25-33-50/53

S 28-37-45-61



Tetraphenylcyclopentadienon (weinrot)

Schmp. 219-221 °C

R -

S -

Lösungsmittel	Sdp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten	
Cyclohexan	81	F, Xn, N	R 11-38-50/53-65-67	S 9-16-33-60-61-62
Essigsäureethylester	77	F, Xn	R 11-36-66-67	S 16-26-33

Eine Mischung von 100 mg Tetraphenylcyclopentadienon und 100 mg 2,4-Dinitrophenol, gelöst in 2 ml Ethylacetat soll chromatographisch getrennt werden.

Präparation der Säule:

Die Chromatographiesäule mit Hahn (Ø 2cm, Länge 30 cm) wird mit einer NS 14-Klammer senkrecht mit dem Hahn nach unten so an einer Stativstange befestigt, dass man noch bequem einen 250 ml Erlenmeyerkolben darunter stellen kann. In die Verjüngung der Säule zum Hahn wird ein kleiner Wattebausch eingebracht, der das Auslaufen der Säulenfüllung verhindern soll. Dazu wird der Wattebausch oben mit einem Glasstab in die Säule gestopft und durch kurzes Anlegen eines Wasserstrahlvakuums über den geöffneten Hahn und verschließen der oberen Öffnung mit dem Handballen, der dann mehrmals ruckartig entfernt wird, nach unten gebracht. Danach wird der Auslaufhahn geschlossen und die Säule zu etwa 1/3 mit der aufstehenden Laufmittelmischung (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) gefüllt und ein leerer 250 ml Erlenmeyerkolben untergestellt. Es muss darauf geachtet werden, dass sich keine Luftblase im Wattebausch oder am Auslauf festsetzt.

In einem 250 ml Becherglas wird nun aus 30 g Kieselgel (=75 ml, mit dem Messzylinder abmessen!) und 70 ml der Laufmittelmischung (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) durch Rühren mit dem Glasstab eine Suspension hergestellt.

Dieser dünne Brei wird nun langsam durch einen Trichter (mit breitem Auslauf) in die zu 1/3 gefüllte Säule eingegossen, dabei wird der Auslaufhahn soweit geöffnet, dass das Laufmittel in dem Maß ausläuft, wie die Suspension oben zufließt. Dabei darf die Säule nie trocken laufen! Das ausgeflossene Laufmittel kann zum Ausspülen des Becherglases verwendet werden.

Um Risse und Luftblasen in der Säule zu verhindern, wird während des Absetzens der Säulenfüllung gleichmäßig von allen Seiten an die Säule geklopft.

Zum Schluss wird die Säulenfüllung vorsichtig mit einer etwa 0,5–1 cm dicken Seesandschicht abgedeckt.

Chromatographie:

Das Laufmittel in der Säule wird langsam soweit abgelassen, dass die Oberkante des Flüssigkeitsspiegels bündig mit der Oberkante der Seesandschicht ist. Danach werden 2 ml des aufstehenden Farbstoffgemisches mit der Messpipette entnommen, in ein Präparategläschen gegeben und von dort mit einer Tropfpipette vorsichtig rundum entlang der Innenwand der Säule auf die Seesandschicht aufgetragen. Das Präparateglas und die Tropfpipette werden zum Schluss mit etwas Laufmittel nachgespült.

Nun wird der Säulenhahn vorsichtig geöffnet und das Laufmittel tropfenweise abgelassen bis der Flüssigkeitsspiegel gerade wieder die Seesandoberkante erreicht hat. Dann wird mit etwa 2 Pipettenfüllungen nachgespült, wieder abgelassen und nochmals nachgespült, bis die Substanz völlig auf die Säule aufgezogen ist.

Zur Entwicklung des Chromatogramms werden nun etwa 75 ml Laufmittel (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) portionsweise nachgefüllt und ein konstanter Auslauf von etwa 2–3 ml/Minute eingestellt. Dabei darf die Säule nie trocken laufen!

Die auf der Säule zuerst laufende weinrote Bande enthält das Tetraphenylcyclopentadienon. Das zunächst farblose Eluat wird in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen und verworfen. Sobald die weinrote Zone in die Nähe des Auslaufs kommt, wird auf ein neues Auffanggefäß gewechselt und diese Fraktion aufgefangen.

Das 2,4-Dinitrophenol wird gleichzeitig als gelbe Bande entwickelt: Sobald eine Farbänderung am Auslauf beobachtet werden kann (nach etwa 50 ml weinroter Fraktion), wechselt man auf ein neues Auffanggefäß und eluiert das Dinitrophenol mit ca. 200 ml reinem Ethylacetat. Bei Unsicherheit beim Fraktionswechsel kann auch ein "Zwischenlauf" genommen werden. Nach dem Verbrauch der 200 ml Ethylacetat wird die Entwicklung der Chromatographie abgebrochen.

Reinheitskontrolle:

Alle erhaltenen Fraktionen und eine Probe der Substanzmischung wird auf eine DC-Platte (Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator) getüpfelt und in einer Chromatographiekammer mit Cyclohexan/ Ethylacetat (1:1) entwickelt. Die Substanzflecken sind unter der UV-Lampe (254 nm) sichtbar und werden mit einem weichen Bleistift markiert.

Isolierung

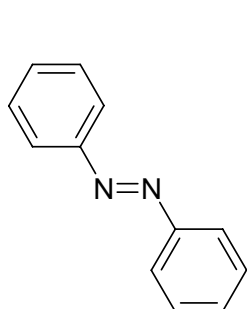
Die erhaltenen reinen Fraktionen werden in je einen tarierten NS 29-Rundkolben geeigneter Größe (100 oder 250 ml) gefüllt und jeweils das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wird der Destillationskolben am Arbeitsplatz direkt an die Vakuumleitung angeschlossen und der Destillationsrückstand etwa 1 h im Vakuum getrocknet. Anschließend werden die Kolben zurück gewogen und Masse der erhaltenen Produkte berechnet.

Recycling und Entsorgung:

Die abdestillierten und übrig gebliebenen Lösungsmittel (Etylacetat und die Mischung Cyclohexan/ Ethylacetat) werden in den aufgestellten Recycling-Sammelbehälter "Lösungsmittel Chromatographie – Cyclohexa/Ethylacetat" gegeben.

Die Chromatographiesäule lässt man trocken laufen und stellt sie mit geöffnetem Hahn nach oben senkrecht in den Abzug, darunter wird eine Kristallisierschale gestellt. Das belegte Kieselgel rieselt beim Trocknen in die Kristallisierschale und kann danach in den aufgestellten Sammelbehälter für "Kieselgelabfall aus der Chromatographie" gegeben werden. Das Tetraphenylcyclopentadienon und Dinitrophenol wird mit etwas Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Versuch 9.7 Säulenchromatographische Trennung eines Gemisches von *trans*-Azobenzol, 4-Methoxyazobenzol und Sudan I



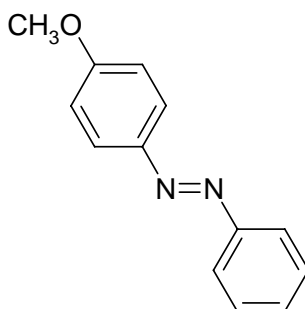
trans-Azobenzol (1)

Schmp. 68 °C

[T, N]

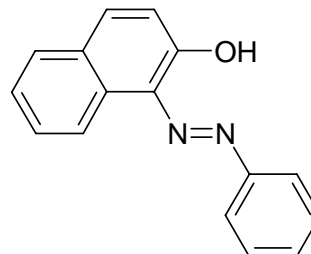
R 45-20/22-48/22-50/53-68

S 53-45-60-61



4-Methoxyazobenzol (2)

Schmp. 55 °C



Sudan I (3)

Schmp. 132 °C

[Xn]

R 40-43-53-68

S 22-36/37-46-61

Hinweis: 4-Methoxyazobenzol ist offiziell nicht eingestuft. Aus der strukturellen Ähnlichkeit zu Azobenzol sollte diese Einstufung übernommen werden.

Lösungsmittel	Sdp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
Cyclohexan	81	F, Xn, N	R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-60-61-62
Toluol	111	F, Xn	R 11-20 S 16-25-29-33

Präparation der Säule:

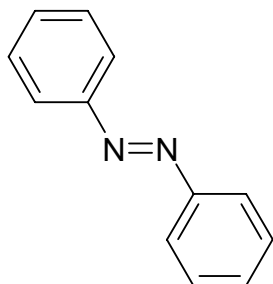
75.0 g Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe I) werden mit 3 ml Wasser klumpenfrei vermischt und in einer geschlossenen Flasche 2 h stehen lassen. Jetzt liegt das Al₂O₃ in der Aktivitätsstufe II vor.

Das Al₂O₃ wird mit ca. 75 ml Cyclohexan/Toluol (v/v = 4:1) aufgeschlämmt und über einen Pulvertrichter in die Säule eingefüllt (Ø 2 cm, Höhe 50 cm). Damit keine Risse oder Hohlräume entstehen, wird die Säule kontinuierlich von allen Seiten „angestoßen“ (z. B. mit einem Korkring). Wenn sich das Al₂O₃ gesetzt hat, lässt man das Solvens soweit abfließen, bis es noch etwa 1 cm über der Al₂O₃-Oberfläche steht.

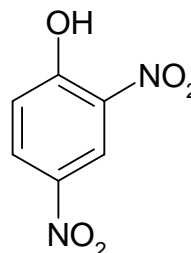
Chromatographie:

Farbstofflösung: Je 200 mg der Farbstoffe 1-3 werden zusammengegeben, in der Wärme in der eben notwendigen Menge des Solvens-Gemisches Cyclohexan/Toluol (4:1) gelöst und mit einer Pipette an der Innenwand kreisend auf die Säule aufgebracht. Das Al₂O₃ sollte hierbei nicht aufgewirbelt werden. Durch Öffnen des Hahns der Säule lässt man die Farbstoffmischung aufziehen. Jetzt wird die Säule mit dem Solvens-Gemisch Cyclohexan/Toluol bis auf etwa 10 cm aufgefüllt und ein Tropftrichter mit dem Solvensgemisch aufgesetzt (siehe Arbeitsmethoden, Kap. 9, Abb. 9.14). Die sich entwickelnden Farbstoffzonen werden in *Erlenmeyer*kolben aufgefangen. Der am langsamsten laufende Farbstoff wird mit Essigsäureethylester eluiert. Die Lösungen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und an Hand der Schmelzpunkte identifiziert.

Versuch 9.8 Säulenchromatographische Trennung von *trans*-Azobenzol und 2,4-Dinitrophenol



trans-Azobenzol (1)
 Schmp. 68 °C
 [T, N]
 R 45-20/22-48/22-50/53-68
 S 53-45-60-61



2,4-Dinitrophenol
 Schmp. 114 °C
 [T, N]
 R 23/24/25-33-50/53
 S 28-37-45-61

Lösungsmittel	Sdp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten
Cyclohexan	81	F, Xn, N	R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-33-60-61-62
Essigsäureethylester	77	F, Xi	R 11-36-66-67 S 16-26-33

Präparation der Säule:

30 g Kieselgel 60 werden mit ca. 50 ml Cyclohexan/Essigsäureethylester (v/v = 1:1) aufgeschlämmt und über einen Pulvertrichter in die Säule eingefüllt (Ø 2–3 cm, Höhe 30–40 cm). Damit keine Risse oder Hohlräume entstehen, wird die Säule kontinuierlich von allen Seiten „angestoßen“ (z. B. mit einem Korkring). Wenn sich das Kieselgel gesetzt hat, bringt man eine etwa 0.5–1 cm dicke Schicht Seesand auf und lässt anschließend das Solvens soweit abfließen, bis es noch knapp über der Seesand-Oberfläche steht.

200 mg Azobenzol und 200 mg 2,4-Dinitrophenol werden in 2 ml Cyclohexan/Essigsäureethylester (v/v = 1:1) gelöst.

Chromatographie:

Die Farbstofflösung wird mit einer Pipette an der Innenwand kreisend auf die Säule aufgebracht. mit einer Pipette an der Glaswand zulaufen und zieht sie auf dem Kieselgel auf. Der Seesand sollte hierbei nicht aufgewirbelt werden. Durch Öffnen des Hahns der Säule lässt man die Farbstoff-Mischung aufziehen. Jetzt wird die Säule mit dem Solvens-Gemisch Cyclohexan/Essigsäureethylester (v/v = 1:1) bis auf etwa 10 cm aufgefüllt und ein Tropftrichter mit dem Solvensgemisch aufgesetzt (siehe Arbeitsmethoden, Kap. 9, Abb. 9.14). Die sich entwickelnden Farbstoffzonen werden in Erlenmeyerkolben aufgefangen. Wenn die schnell laufende orangefarbene Zone aus der Säule ausgetreten ist wird die gelbe Zone des 2,4-Dinitrophenols mit reinem Essigsäureethylester eluiert (ca 150 ml). Die Lösungen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Ausbeute und Schmelzpunkt der Produkte werden bestimmt.

Recycling und Entsorgung:

Die abdestillierten Lösungsmittel (Essigsäureethylester und die Mischung Cyclohexan/Essigsäureethylester) werden zusammen mit der nicht verbrauchten Solvensmischung in den aufgestellten Recycling-Sammelbehälter „Lösungsmittel Chromatographie: Cyclohexan/Essigsäureethylester“ gegeben.

Die Chromatographiesäule lässt man trockenlaufen und stellt sie mit geöffnetem Hahn nach oben senkrecht in den Abzug, darunter wird eine Kristallisierschale gestellt. Das belegte Kieselgel rieselt beim Trocknen in die Kristallisierschale und kann danach in den aufgestellten Sammelbehälter für „Kieselgelabfall aus der Chromatographie“ gegeben werden. Das Azobenzol und Nitrophenol werden mit etwas Aceton in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gespült.

Einführungspraktikum

zu den

Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie

Versuche und Übungen

Kapitel 12: Chemische Analytik organischer Verbindungen **Identifizierung von Verbindungen mit funktionellen Gruppen** **durch die Darstellung von Derivaten (Kap. 12.3.3)**

Identifizierung von Alkoholen

- Darstellung von Phenylurethanen (Vers. 12.1)
- Darstellung von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern (Vers. 12.2)

Identifizierung von Aldehyden und Ketonen

- Darstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen (Vers. 12.3)
- Darstellung der Semicarbazone (Vers. 12.4)

Identifizierung von primären und sekundären Aminen

- Darstellung von Acetamiden (Vers. 12.5)
- Darstellung von Benzamiden (Vers. 12.6)

Identifizierung von Carbonsäuren

- Darstellung von Carbonsäureamiden (Vers. 12.7)
- Darstellung von Carbonsäureaniliden (Vers. 12.8)

Identifizierung von Phenolen

- Darstellung von Phenylurethanen (Vers. 12.9)
- Darstellung von Benzoesäure- bzw. 2,4-Dinitrobenzoesäureestern (Vers. 12.10)

In den Arbeitsmethoden wurde begründet, dass eine Identifizierung organischer Verbindungen hinreichend nur möglich ist, wenn zwei Derivate dargestellt werden.

Im Einführungspraktikum sollten deshalb zwei Studierende jeweils ein verschiedenes Derivat derselben Verbindung darstellen. Von einem Aldehyd ist daher z. B. das 2,4-Dinitrophenylhydrazon und das Semicarbazon darzustellen. Die ausstehenden Verbindungen sind nummeriert und werden nur im Hinblick auf ihre funktionelle Gruppe definiert (z. B. Alkohol, Verb. 3)

Die Vorschriften zur Darstellung der Derivate sind in den „Arbeitsmethoden (Kap. 12.3.3) beschrieben. Nachstehend werden Verbindungen mit funktionellen Gruppen mit den Schmelzpunkten ihrer Derivate angegeben. Die Nummerierung sollte nicht in der Reihenfolge der Auflistung erfolgen.

Tab. 1: Schmelzpunkte der Derivate von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Aminen, Carbonsäuren und Phenolen

Vers. 12.1/12.2

Alkohole	Phenylurethan Schmp. [°C]	3,5-Dinitrobenzoat Schmp. [°C]
Cyclopentanol	132	115
Cyclohexanol	82	112
Benzylalkohol	78	112
α -Terpineol	112	78
Zimtalkohol	90	121

Vers. 12.3/12.4

Aldehyde	Semicarbazon Schmp. [°C]	2,4-Dinitrophenylhydrazon Schmp. [°C]
Furfural	202	229
Benzaldehyd	222	237
n-Butyraldehyd	104	122
Salizylaldehyd	231	252

Ketone

Aceton	187	126
Diethylketon	139	156
Cyclohexanon	166	162
Acetophenon	198	250

Vers. 12.5/12.6

Amine	Acetamid Schmp. [°C]	Benzamid Schmp. [°C]
Anilin	104	160
Cyclohexylamin	104	149
Benzylamin	60	105
o-Toluidin	112	143
m-Toluidin	65	125
p-Toluidin	153	158

Vers. 12.7/12.8

Carbonsäuren	Amide Schmp. [°C]	Anilide Schmp. [°C]
Essigsäure	82	114
Propionsäure	81	106
Pivalsäure	155	132
Benzoessäure	128	163
Zimtsäure	147	151
Maleinsäure	266	187
Fumarsäure	267	314

Vers. 12.9/12.10

Phenole	Phenylurethan Schmp. [°C]	Benzoat Schmp. [°C]
Phenol	126	71
p-Bromphenol	144	102
p-Nitrophenol	148	142
α -Naphthol	178	257 ¹⁾
Brenzkatechin	169	84 ²⁾
Hydrochinon	204 ²⁾	224 ²⁾

¹⁾ Dinitrobenzoat

²⁾ Bis-Derivate

Einführungspraktikum
zu den
Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie
Versuche und Übungen

Kapitel 13: Molekülspektroskopie

- UV/Vis-Spektroskopie (Übung 13.1)
- IR-Spektroskopie (Übung 13.2)
- ^1H -NMR-Spektroskopie (Übung 13.3)

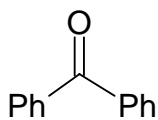
Vor der Aufnahme und Auswertung der Spektren ist das entsprechende Kapitel in den „Arbeitsmethoden“ oder ein Lehrbuch der Spektroskopie durcharbeiten.

Übung 13.1 UV/Vis-Spektroskopie

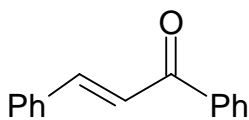
Die Studierenden werden zunächst in die Bedienung des UV/VIS-Spektrometers und die Darstellung der Messlösungen eingewiesen..

Im Praktikum stehen „farbige“ Verbindungen auf, deren UV/VIS-Spektren aufzunehmen sind, die Absorptionsmaxima und die molaren Extinktionen sind zu bestimmen. Die Lösungsmittel sind bei den Substanzen in Klammern angegeben.

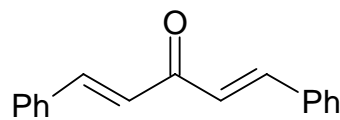
Jeweils zwei Studierende arbeiten an der Aufnahme eines Spektrums zusammen.



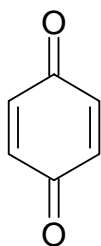
Benzophenon (EtOH)



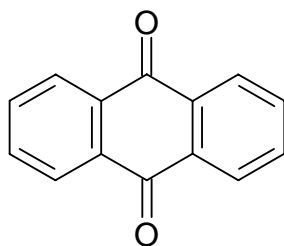
Benzalacetone (EtOH)



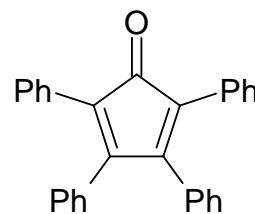
Dibenzalacetone (EtOH)



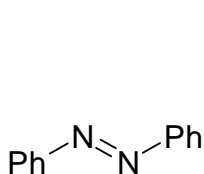
p-Benzochinon
(EtOH, Cyclohexan)



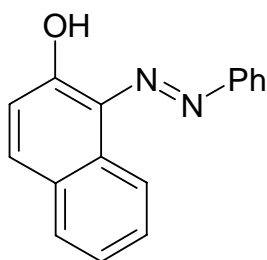
Anthrachinon (MeOH)



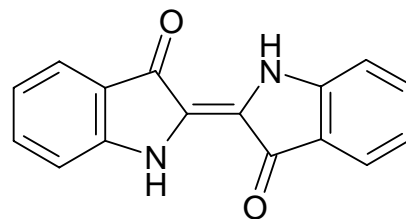
Tetraphenylcyclopentadienon
(EtOH oder Dioxan)



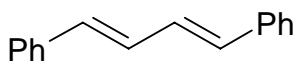
trans-Azobenzol (EtOH)



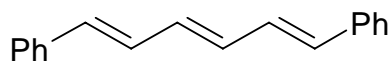
Sudan I (EtOH)



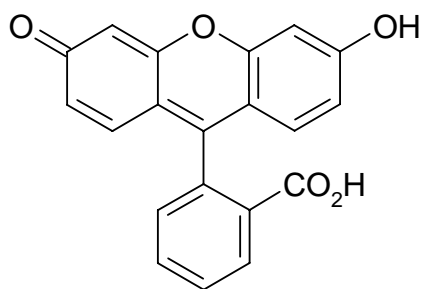
Indigo (CHCl₃)



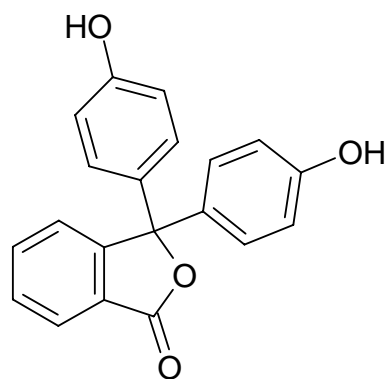
1,4-Diphenylbutadien
(EtOH)



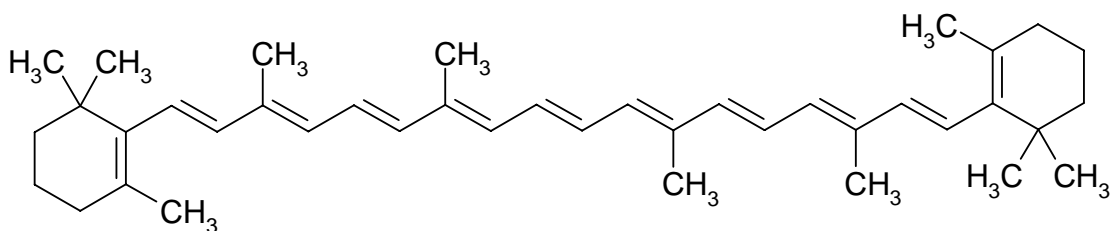
1,6-Diphenylhexatrien
(EtOH)



Fluoreszein (Wasser)



Phenolphthalein (EtOH)



β -Carotin (*n*-Hexan)

UV/VIS-Spektren	λ_{\max} (log ϵ) Solvens
Benzophenon	252 nm (430), 330 (2.26) (EtOH)
Benzalacetophenon	230 nm (3.95), 312 (4.43) (EtOH)
Dibenzalacetophenon	325 (4.20) (EtOH)
<i>p</i> -Benzochinon	242 nm (4.22), 281 (2.80) (EtOH)
	242 nm (4.20), 275,s (3.03), 433 (1.31) (Cyclohexan)
Anthrachinon	250 nm (4.98), 270,s (4.50), 325 (4.02) (MeOH)
Tetraphenylcyclopentadienon) (Tetracyclon)	262 nm (4.40), 345 (3.80) (EtOH)
<i>trans</i> -Azobenzol	260 nm (4.50), 336 (3.84), 510 (3.14) (Dioxan)
Sudangelb I	325 nm (4.20), 450 (2.50) (EtOH)
	260 nm, s (4.00), 304 (3.90), 470 (4.20) (EtOH)
Indigo	246 nm (4.20), 285 (4.63), 330,s (4.00), 445 (3.00), 610 (4.24) (CHCl ₃)
α,ω -Diphenylbutadien	328 nm (4.61), 350 (4.54) (EtOH)
α,ω -Diphenylhexatrien	349 nm (4.83) (EtOH)
Phenolphthalein	374 nm (3.80), 552 (4.42) (EtOH)
Fluoreszein	490 nm (4.50) (H ₂ O)
β -Carotin	450 nm (5.04), 478 (5.13) (<i>n</i> -Hexan)

Übung 13.2 IR-Spektroskopie

Die Studierenden werden in die Bedienung eines IR-Spektrometers und in die Probenbereitung (Film zwischen Kochsalzplatten, Nujol-Technik, KBr-Presslinge, Lösungsspektren) eingeführt.

Im Praktikum stehen nicht bezeichnete, nummerierte Proben von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und Phenolen aus.

Es arbeiten jeweils zwei Studierende zusammen:

- Aufnahme des IR-Spektrums einer ausstehenden Verbindung
- Auswertung des Spektrums (unter Zuhilfenahme der Tabellen)

Welche funktionellen Gruppen lassen sich identifizieren?
Welche weiteren Aussagen erlaubt das Spektrum?

Empfehlung für die ausstehenden Verbindungen:

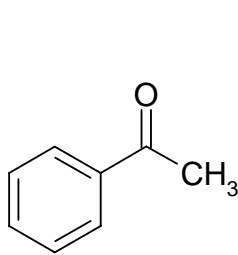
Benzaldehyd	Cyclohexanol	Benzoessäure
Salizylaldehyd	Benzylalkohol	Zimtsäure
Acetophenon	Zimtalkohol	Adipinsäure
Benzophenon	Cholesterol	Malonsäure
Cyclohexanon	Resorcin	Maleinsäure
		Fumarsäure
Malondinitril	Phenylacetylen	Salicylsäure
Benzonitril	Tolan	Acetylsalicylsäure

Übung 13.3 NMR-Spektroskopie

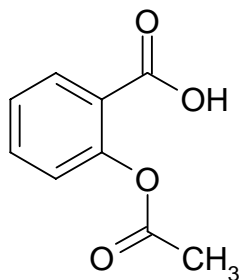
Den Studierenden die Probenvorbereitung und Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren am Gerät vorgeführt.

Von den nachstehend aufgeführten Verbindungen, die alle ^1H -NMR-Spektren 1. Ordnung liefern, liegen nicht gekennzeichnete ^1H -NMR-Spektren aus.

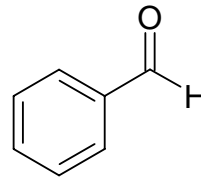
Bearbeiten Sie ein Spektrum (δ -Werte, siehe Tabelle in den Arbeitsmethoden, $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Kopplungen) und versuchen Sie eine Zuordnung zu einer der abgebildeten Verbindungen. Diskutieren Sie anschließend in der Gruppe die Spektren aller Verbindungen.



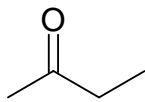
Acetophenon



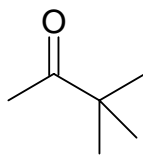
Acetylsalicylsäure



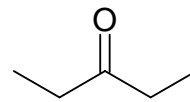
Benzaldehyd



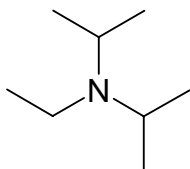
2-Butanon



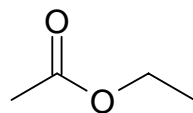
3,3-Dimethyl-2-
butanon



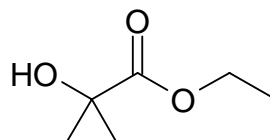
3-Pentanon



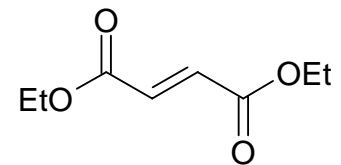
N-Ethyl-*N,N*-
diisopropylamin



Essigsäure-
ethylester



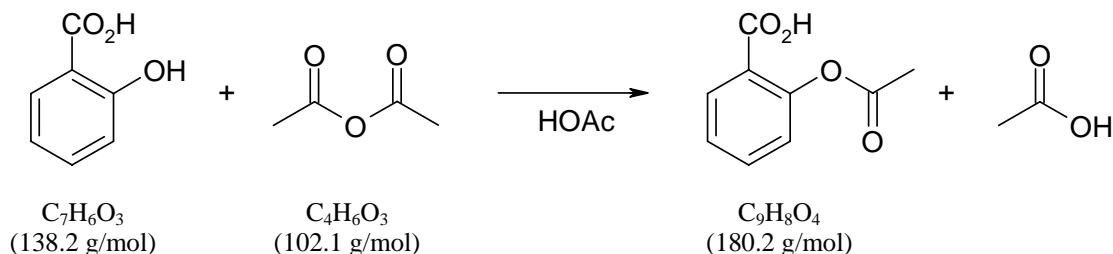
2-Hydroxyisobutter-
säureethylester



Fumarsäurediethylester

Musterpräparat: Acetylierung von Salicylsäure zu Acetylsalicylsäure (Standard-Reaktionsapparatur mit mechanischem Rührer)

Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie, Kap. 2.2.6 und 2.3

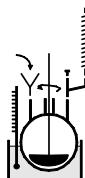


Eigenschaften und Kennzeichnung der Edukte, Reagenzien und Produkte

Salicylsäure:	Schmp. 157-160 °C; [Xn] R 22-36, S 26
Acetylsalicylsäure:	Schmp. 136 °C; [Xn] R 22, S --
Eisessig: (= Essigsäure 99-100 %)	Schmp. 17 °C; Sdp. 118 °C; Dampfdruck (20 °C) 16 hPa; [C] R 10-35, S: 23-26-45
Essigsäureanhydrid:	Schmp. -73 °C; Sdp. 140 °C; Dampfdruck (20 °C) 4 hPa; $d=1.08$ g/ml; [C] R 10-20/22-34, S 26-36/37/39-45
Ethanol	Sdp. 78 °C; Dampfdruck (20 °C) 59 hPa; [F] R 11, S 7-16

Durchführung der Reaktion

Betriebsanweisung beachten!

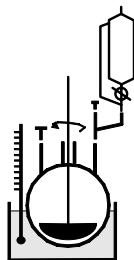


In einer trockenen Reaktionsapparatur aus 250 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Anschützaufsatz, und Rückflusskühler werden mit einem Messzylinder und Trichter 17.5 ml (185 mmol) Essigsäureanhydrid und 15 ml Eisessig eingefüllt.

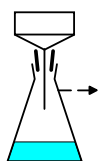
Unter Rühren wird nun bei Raumtemperatur 20.8 g (150 mol) Salicylsäure mit einem Hornlöffel portionsweise über einen aufgesetzten Pulvertrichter eingetragen. Der Pulvertrichter wird entfernt, die Schlifföffnung mit einem Schliffstopfen verschlossen und 2 h unter Rühren im siedenden Wasserbad erhitzt; nach dieser Zeit ist die Acetylierungsreaktion beendet.

Man lässt die Apparatur abkühlen und ersetzt anschließend den Rückflusskühler durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich. Danach werden 75 ml dest. Wasser innerhalb von etwa 10 Minuten zugetropft.

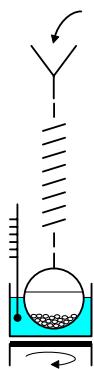
Der Reaktionskolben wird nun im Eisbad gekühlt und etwa 30 Minuten weitergerührt. Nach dieser Zeit hat sich die rohe Acetylsalicylsäure als farbloser Niederschlag abgeschieden.



Isolierung und Reinigung



Der Niederschlag wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und auf dem Trichter zweimal mit je 50 ml kaltem dest. Wasser nachgewaschen; das Filtrat wird verworfen ($\rightarrow \text{E}_1$). Der Rückstand wird mit einem breiten Spatel oder mit dem flachen Kopf eines Glasstöpsels fest auf die Filterplatte gepresst und durch längeres Durchsaugen von Luft weitgehend getrocknet. Danach wird das Rohprodukt in eine tarierte Porzellanschale überführt und nach dem Trocknen im Exsikkator über Kieselgel („Orangeel“) die Rohausbeute (in g und %) sowie der Schmelzpunkt bestimmt.



Zur Umkristallisation wird die rohe Acetylsalicylsäure in einem 500 ml-NS-29-Rundkolben mit Magnetrührstab und aufgesetztem NS-29-Rückflusskühler unter Erhitzen in wenig Ethanol (für 10 g Rohprodukt etwa 20 ml Ethanol) gelöst, danach wird vorsichtig über den Rückflusskühler heißes dest. Wasser zugegeben (für 10 g Rohprodukt etwa 40 ml Wasser). Nun wird das Heizbad entfernt und langsam abgekühlt, zur Vervollständigung der Kristallisation wird zum Schluss noch mit einem Eisbad gekühlt (etwa 15 Minuten).

Das Kristallisat wird wieder über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit etwa 50 ml einer kalten Mischung aus Ethanol/Wasser (1:2) nachgewaschen und scharf abgepresst ($\rightarrow E_2$). Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Kieselgel („Orange-gel“) werden Ausbeute und Schmelzpunkt bestimmt.

Reinprodukt: Ausb. 19.7 g , 0.11 mol (73%), farblose Nadeln, Schmp. 136 °C.

Recycling und Entsorgung

- E₁:** Das Filtrat beim Absaugen wird in den Sammelbehälter für wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben.
- E₂:** Die Mutterlauge der Umkristallisation (wässrige ethanolische Lösung) sowie übrig gebliebener wässriger Ethanol wird in den Sammelbehälter für wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben.

Das erhaltene Reinprodukt wird zusammen mit dem Protokoll dem Assistenten übergeben.

Protokollführung: Zeichnen Sie den Formelkopf mit Summenformeln und Molmassen. Geben Sie kurz den Apparaturaufbau an (mit Kolbengrößen) und alle verwendeten Chemikalien mit genauen Mengenangaben. Beschreiben Sie die Durchführung des Versuchs mit allen Arbeitsschritten, Zeit- und Temperaturangaben sowie allen Beobachtungen. Protokollieren Sie die erhaltene Menge an Rohprodukt zusammen mit dem Schmelzpunkt. Geben Sie auch die Art und Weise der Trocknung (Trockenmittel, Dauer) an.

Protokollieren Sie die Reinigung des Rohprodukts: Menge an eingesetzter Substanz, benötigtes Lösungsmittel, Isolierung und Trocknung des Kristallisats. Erstellen Sie eine Massenbilanz.

Geben Sie abschließend die Ausbeute an Reinprodukt in g, mol und % der Theorie sowie die physikalischen Daten des Produkts (Schmp., Aussehen) an. Vergleichen Sie die Daten mit den Literaturangaben (= Vorschrift)

Hinweise:

Bei diesem Präparat wird mit einem "KPG-Rührer" (kernegezogenes Präzisions-Glasgerät) gearbeitet (siehe *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie*, Kap. 2.2.6) Gegenüber einem Magnetrührer besitzt der KPG-Rührer eine deutlich höhere Durchzugskraft. Daraus ergeben sich folgende Einsatzgebiete:

- Intensive Durchmischung bei Mehrphasensystemen
- Durchmischung von schwer rührbaren Mischungen (unlösliche Feststoffe in Suspension)
- Bei der Notwendigkeit eines intensiven Wärmeaustausches (z.B. exotherme Reaktionen)
- Durchmischen großer Reaktionsvolumina.

Ein KPG-Rührer besteht aus einem Glasrohr, das im Mittelteil einen etwa 10–20 cm langen, genormten Präzisions-Zylinderschliff besitzt und drehbar in einer dazu exakt passend geschliffenen

Hülse (Schaft) sitzt. Die Rührhülse besitzt im allgemeinen einen NS 29-Kern-Schliff und kann somit einfach auf den zentralen Schliff eines Kolbens aufgesetzt werden.

KPG-Rührer können mit verschiedenen Rührblättern ausgestattet sein, in der Regel werden heute auswechselbare Teflon- oder Porzellanrührblätter eingesetzt.

Der Antrieb erfolgt durch einen Motor, dessen Antriebswelle über eine flexible Kupplung (im einfachsten Fall ein Stück dickwandiger Gummischlauch) mit dem oberen Ende der KPG-Rührwelle verbunden wird. Der Gummischlauch wird durch Schlauchschellen gegen „Durchrutschen“ gesichert.

Rührer und Rührmotor müssen unbedingt in Achse liegen, um das „Ausschlagen“ des Rührers und der Hülse zu vermeiden. Durch Vibrationen kann sich die Rührhülse während des Versuchs lockern und muss deshalb fest geklammert werden.

Sehr wichtig ist auch die richtige Schmierung des Kernschliffes: Am besten eignen sich dazu spezielle Fette (z.B. „Stirr-Öl“). Auf keinen Fall geeignet ist „normales“ Schliff fett, Exsikkatorfett oder Glycerin!

Lassen Sie Ihre Apparatur vor der Inbetriebnahme von Ihrem Assistenten überprüfen!

Der Anschützaufsatz in der oben genannten Reaktionsapparatur kann auch entfallen wenn der Rückflusskühler und Tropftrichter auf den seitlichen Schliff aufgesetzt und geklammert werden können, ohne dass der Rührmotor stört.

Versuchsbezogene Betriebsanweisung nach § 20 GefStoffV

für chemische Laboratorien der Universität

Grundpraktikum Organische Chemie

Name	Vorname	Platz	Assistent/in
------	---------	-------	--------------

Herzstellendes Präparat: Ansatzgröße: *Literatur* Mol: *0.15 mol*

Musterpräparat Name: *Acetylierung von Salicylsäure zu Acetylsalicylsäure*

eingesetzte Stoffe und Produkt(e)	MG	Sdp. Schmp.	Fp	Gefahrensymbol/Bezeichnung	Nummern der R/S-Sätze	MAK, LD ₅₀ , Wassergefährdungsklasse (WGK)	Für Ansatz benötigte Stoffmenge (in g und Mol)
Salicylsäure	138.2	Schmp. 157-160 °C		Xn	R 22-37/38-41 S 26-39	LD ₅₀ (oral): 890 mg/kg	150 mmol 20.8 g
Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid)	102.1	Sdp. 140 °C	Fp: 49 °C	C	R 10-20/22-34 S 26-36/37/39-45	MAK: 5 ml/m ³ WGK 1	185 mmol 17.5 ml
Eisessig (Essigsäure 100%)	60.1	Sdp. 118 °C	Fp: 37 °C	C	R 10-35 S 23-26-45	MAK: 10 ml/m ³ WGK 1	15 ml
Ethanol	46.1	Sdp. 78 °C	Fp: 12 °C	F	R 11 S 7-16	MAK: 500 ml/m ³ WGK 1	LM, ca. 90 ml
Acetylsalicylsäure	180.2	Schmp.: 136°C		Xn	R 22 S --	LD ₅₀ (oral): 200 mg/kg WGK 1	Produkt!

Wortlaut der wesentlichen oben genannten R- und S-Sätze:

R 10: Entzündlich	S 7: Behälter dicht verschlossen halten.
R 11: Leichtentzündlich	S 16: Von Zündquellen fernhalten.
R 20/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.	S 23: Dampf nicht einatmen.
R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.	S 26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
R 34: Verursacht Verätzungen	S 36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.
R 35: Verursacht schwere Verätzungen	
R 37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut.	S 39: Bei der Arbeit Schutzbrille tragen
R 41: Gefahr ernster Augenschäden.	S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, diese Betriebsanweisung vorzeigen)

Fp: Flammpunkt, WGK: Wassergefährdungsklasse

Gefahren für Mensch und Umwelt, die von den Ausgangsmaterialien bzw. dem(n) Produkt ausgehen, soweit sie nicht durch die oben genannten Angaben abgedeckt sind (z.B. krebserregend, fruchtschädigend, hautresorptiv):

Alle verwendeten Chemikalien sind schwach wassergefährdend.

Essigsäureanhydrid reagiert heftig mit Wasser unter Bildung von Essigsäure.

Allergische Reaktionen bei Kontakt mit Salicylsäure und Acetylsalicylsäure sind bekannt.

Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln:

Löschen Sie alle offenen Flammen in der der näheren Umgebung (3 m Umkreis).

Um Einatmen von **Eisessig- und Essigsäureanhydrid**-Dämpfen zu vermeiden die benötigten Mengen im Abzug abfüllen. Verunreinigte Geräte nicht ausserhalb des Abzugs aufbewahren, am besten sofort mit viel kalten Wasser ausspülen. Die Vorratsflaschen sofort wieder verschließen.

Beim Abfüllen der Substanzen sollten Einmal-Schutzhandschuhe verwendet werden.

Vermeiden Sie Staubentwicklung beim Ab- und Umfüllen von Salicylsäure. Verwenden Sie einen Löffel!

Verhalten im Gefahrenfall, Erste-Hilfe-Maßnahmen (gegebenenfalls Kopie der entsprechenden Literaturstelle beiheften):

Bei Berührung von **Salicylsäure, Essigsäure oder Essigsäureanhydrid** mit der Haut sofort mit viel Wasser abwaschen.

Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser an der Augendusche ausspülen, Augenarzt!

Brände können mit CO₂-Löscher oder Wasser bekämpft werden.

Falls kleine Mengen Ethanol verschüttet werden können sie mit einem Papiertuch aufgewischt werden. Das Papiertuch lässt man dann im Abzug trocknen. Kleine Tropfen Eisessig oder Essigsäureanhydrid werden mit viel Wasser weggespült.

Entsorgung:

Das Filtrat beim Absaugen wird in den Sammelbehälter für wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben.

Die Mutterlauge der Umkristallisation (wässrige ethanolische Lösung) sowie übrig gebliebener wässriger Ethanol wird in den Sammelbehälter für wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben.

Hiermit verpflichte ich mich, den Versuch gemäß den in dieser Betriebsanweisung aufgeführten Sicherheitsvorschriften durchzuführen.

Unterschrift des (der) Student(in)

Präparat zur Synthese mit den auf der Vorderseite berechneten Chemikalienmengen freigegeben.

Unterschrift des (der) Assistent(in)