

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.