

# **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	<b>F, Xi</b>	R 11-36-66-67	S 16-26-33
Ethanol	78	<b>F</b>	R 11	S 7-16
Cyclohexan	81	<b>F, Xn, N</b>	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	<b>Xi</b>	R 36	Ethanol
Acetanilid	113–114	<b>Xn</b>	R 22	Ethanol
Acetylsalicylsäure	135	<b>Xn</b>	R 22	Ethanol/Wasser (2:3)
Benzil	95	<b>Xi</b>	R 38/38	Ethanol
Benzoessäure	121–123	<b>Xn</b>	R 22-36; S 24	Wasser
Benzoin	133	—	—	Ethanol
9-Fluorenon	84	—	—	Ethanol
Harnstoff	132–133	—	—	Ethanol
Naphthalin	80	<b>Xn, N</b>	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.

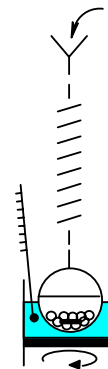
Dann wird das Heizbad entfernt und die Lösung langsam abgekühlt bis die Kristallisation einsetzt (ggf. muss mit einer kleinen Substanzprobe – z. B. aus dem Kristallisat der Vorprobe – angeimpft werden). Zur vollständigen Kristallisation wird der Kolben im Eisbad gekühlt.

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 aufgestellten 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	<b>Xn</b>	R 22	Ethanol
Dibenzalaceton	110–111	—	—	Essigsäureethylester
Benzil	95	<b>Xi</b>	R 38/38	Cyclohexan
Fluoren	115	—	—	Ethanol
9-Fluorenon	84	—	—	Ethanol
4-Methylbenzoesäure	180–183	<b>Xn</b>	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.

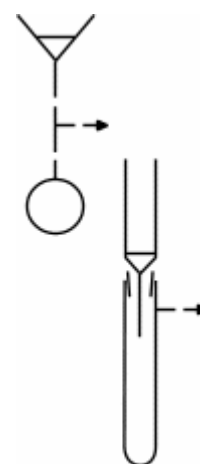
Verwenden Sie zur Umkristallisation von 1.00–2.00 g der Substanz eine NS 14-Schliffapparatur geeigneter Größe (25- oder 50 ml-Rundkolben, Magnetrührstab und NS 14-Rückflusskühler).



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.

