

# OP1

# Grundoperationen

Dr. Alfons Ledermann

Bayerische Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

April 2024

<b>1</b>	<b>Vorbemerkung</b>	2
<b>2</b>	<b>Literatur</b>	2
<b>3</b>	<b>Aufbau von Apparaturen</b>	3
<b>4</b>	<b>Dünnschichtchromatographie</b>	5
<b>5</b>	<b>Trennung eines Gemisches von Mesitylen und Benzoesäure</b>	8
5.1	Versuchsvorschrift:	8
5.2	Fragen zur Extraktion:	15
5.3	Fragen zum Abfiltrieren und Absaugen (Filtration bei Unterdruck):	16
5.4	Fragen zur Umkristallisation	18
5.5	Fragen zur Destillation	19
<b>6</b>	<b>Klassische Methoden zur Identifizierung und Charakterisierung von Substanzen</b>	22
6.1	Schmelzpunkt	22
6.2	Siedepunkt	23
6.3	Brechungsindex	23
<b>7</b>	<b>Synthese von Acetylsalicylsäure (Aspirin) aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid</b>	25
<b>8</b>	<b>Umkristallisation von verunreinigter Adipinsäure</b>	28

# 1 Vorbemerkung

Die Experimente des OP1 führen zugleich in die jeweils erforderlichen Reaktionstechniken und analytischen Methoden ein. Es ist deshalb sinnvoll, sich zunächst mit den Grundoperationen und den dazu benötigten Geräten vertraut zu machen. Wer sich intensiv mit dem folgenden Stoff beschäftigt und selbständig alle Fragen beantwortet (Eintragung ins Protokollheft obligatorisch), schafft sich damit die beste Voraussetzung zum erfolgreichen Experimentieren.

Natürlich erhebt dieses Skript nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Dies soll es auch gar nicht. Vielmehr sollen Sie durch die Fragen zum Studium der einschlägigen Literatur ermuntert werden, insbesondere auch bei Methoden, die hier nicht explizit angesprochen werden, wie z.B. Sublimation, Umkristallisieren im Mikromaßstab usw., die Sie aber im weiteren Verlauf Ihres Studiums erlernen müssen. So sollen Sie in die Lage versetzt werden, Literaturvorschriften kritischer zu hinterfragen und auftretende Probleme beim praktischen Arbeiten im Labor kompetenter zu lösen.

# 2 Literatur

Als Literatur wird vor allem das Skript empfohlen:

**Lit. 1:** S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, P. Kreitmeier, A. Ledermann, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie*, (Hrsg.: J. Podlech), 3. überarb. Aufl., Verlag Lehmanns, Berlin, **2019**.

Auf dieses Skript kann auch über das Internet zugegriffen werden unter:

<http://www.ioc-praktikum.de>

Daneben finden Sie Informationen zum praktischen Arbeiten auch in:

**Lit. 2:** Th. Eicher, L.F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.

**Lit. 3:** L.F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.

**Lit. 4:** H.G. Becker *et al.*, *Organikum*, 24. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.

**Lit. 5:** L. Gattermann, T. Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1982**.

**Lit. 6:** J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.

Anhand der Literatur sollen Sie sich spätestens am Vorabend den Stoff des nächsten Praktikumstages erarbeitet haben.

### 3 Aufbau von Apparaturen

#### Grundlagen:

Lit. 1: Kapitel 2 "Glasgeräte und Apparaturen"

Lit. 2: Kapitel D "Standardapparaturen", S. 26-37.

Lit. 3: Kapitel 1.4 "Standard-Apparaturen", S. 11-27.

#### Aufgaben:

Je zwei Studenten bekommen die Aufgaben gestellt, für folgende Syntheseoperationen geeignete Apparaturen aufzubauen.

- Erhitzen unter Rückfluss und Rühren mit Feuchtigkeitsausschluss;
- Zutropfen einer Lösung oder eines flüssigen Reaktanten zu einer Lösung unter Rühren; Erhitzen unter Rückfluss möglich (mit oder ohne Feuchtigkeitsausschluss);
- Zugabe einer Lösung oder eines flüssigen Reaktanten zu einer Lösung unter Rühren und Kontrolle der Innentemperatur; Erhitzen unter Rückfluss möglich (mit oder ohne Feuchtigkeitsausschluss); Aufbau geeignet für größere Ansätze;
- Zugabe eines Feststoffes oder einer Flüssigkeit zu einer Lösung unter Rühren, wobei ein Gas entsteht, das in einer nachgeschalteten Waschflüssigkeit in einer Waschflasche absorbiert werden soll; Erhitzen unter Rückfluss möglich; Aufbau für größere Ansätze geeignet;
- Destillieren einer Flüssigkeit bei Normaldruck bzw. im Vakuum;
- Zugeben einer Lösung unter gleichzeitigem Abdestillieren einer flüchtigen Komponente;

Eine Gruppe von je 4 Studenten baut folgende Apparaturen auf und erklärt deren Funktionsweise:

- Erhitzen am Wasserabscheider über Nacht;
- Kontinuierliche Extraktion einer Festsubstanz in einer Soxhlet-Apparatur (Kalt-Extraktion) und
- Kontinuierliche Extraktion einer Festsubstanz in einem Durchfluss-Extraktor (Heiß-Extraktion);
- Kontinuierliche Extraktion einer wässrigen Lösung mit einem organischen Lösungsmittel, das leichter ist als Wasser (zwei Möglichkeiten: nach Kutscher und Steudel und nach Choney *et al.* unter gleichzeitiger Extraktion des Produkts mit dem leichteren organischen Lösungsmittel);
- Destillation über eine Vigreux-Kolonne
- Wasserdampf-Destillation (zwei Möglichkeiten: nach Tietze/Eicher und unter gleichzeitiger Extraktion des Produkts mit einem leichteren organischen Lösungsmittel);
- Feststoff-Destillation
- Sublimation

#### Fragen:

- Warum müssen Sie bei allen Apparaturen (insbesondere beim Arbeiten im Vakuum) Ihre Kolben auf das Vorhandensein von "Sternchen" untersuchen?
- Was meint Ihr Assistent damit, wenn er sagt: „Achte bitte darauf, dass Du keine Bombe baust“?
- Warum müssen Sie Ihre Apparatur spannungsfrei aufbauen?
- Welches Vakuum kann mit einer Membranpumpe, welches mit einer Drehschieberpumpe (Ölpumpe) erreicht werden?
- Ist die Gefahr eines Kolbenbruchs (Implosion!) bei Membranpumpenvakuum viel oder nur unwesentlich geringer als bei Hochvakuum?
- Was müssen Sie schon beim Aufbau aller Apparaturen ggf. durch Austesten gewährleisten, die mit einem Heizbad betrieben werden sollen?

7. Wie müssen Sie Kühlwasserschläuche bei Rückflusskühler, wie bei Destillationsapparaturen anschließen? Begründung!
8. Wie sichern Sie die Kühlwasseranschlüsse?
9. Warum dürfen Sie das Kühlwasser nicht zu stark aufdrehen?
10. Wie tief soll/darf der Kolben bei der Destillation, wie tief bei der Umkristallisation in das Heizbad eintauchen? Begründung!
11. Wie destillieren Sie eine Flüssigkeit, von der Sie 50 ml, 5 ml oder nur zwei Tropfen haben? Welche Probleme treten hier auf?
12. Wie sollte das Thermometer in der Apparatur (Reaktions- und Destillationsapparatur) und im Heizbad positioniert werden?
13. Auswahl des Heizbades (Wasser, Paraffinöl, Silikonöl, Polyethylenglykol, Heizpilz, Sandbad, Metallbad): Was muss beachtet werden?
14. Welchen Rückflusskühler und welches Heizbad verwenden Sie bei Reaktionen mit reaktiven Metallen?
15. Warum muss ein Ölbad gerührt werden? Begründung!
16. Wie funktioniert der Rotationsverdampfer? Was muss beachtet werden?
17. Wann verwenden Sie einen KPG-Rührer (KPG = Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät), wann einen Magnetrührer?
18. Was ist beim Arbeiten mit einem KPG-Rührer besonders zu beachten?
19. Dürfen Apparaturen mit KPG-Rührer im Praktikum über Nacht betrieben werden.

## 4 Dünnschichtchromatographie

### Grundlagen:

Lit. 1: Kapitel 9 "Chromatographie"

### Aufgaben:

In der kleinen Flamme des Bunsenbrenners werden Schmelzpunktröhrchen lokal erwärmt und außerhalb der Flamme zu Kapillaren ausgezogen.

Ein Gemisch von 4-Nitrophenol und 4-Nitrobenzaldehyd wird dünnschichtchromatographisch analysiert, wobei folgende Punkte geklärt werden müssen:

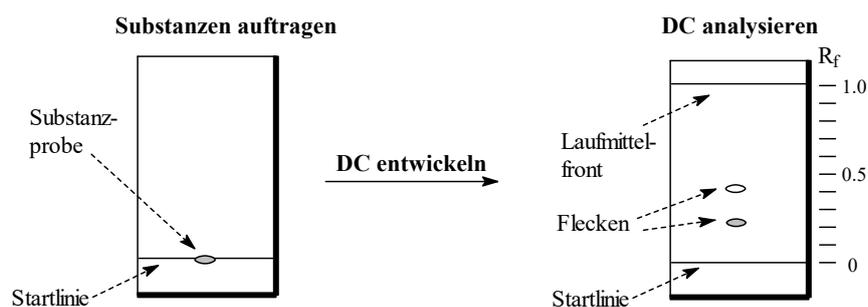
a) In welchem Lösungsmittel wird das Gemisch gelöst?

Machen Sie Angaben zum Gefahrenpotential von 4-Nitrophenol und 4-Nitrobenzaldehyd und den zu testenden Lösungsmitteln. Versuchen Sie eine kleine Probe des Substanzgemisches (*einige Krümel reichen aus*) in einem Probenröhrchen in Essigsäureethylester, in Aceton und in Petrolether zu lösen. (*Verwenden Sie dabei immer gleiche Mengen an Substanz und Lösungsmittel.*) Gelingt Ihnen die vollständige Auflösung in einem oder in mehreren Lösungsmitteln? Ziehen Sie Schlussfolgerungen!

b) Welches Laufmittel/Laufmittelgemisch ist am besten für das DC geeignet?

Um das beste Laufmittel/Laufmittelgemisch zu finden, werden kleine Probemengen der Substanz auf kurzen DC-Folien in verschiedenen Lösungsmitteln getestet. Hierbei eignen sich kleine Schnappdeckelgläser (Präparatgläschen mit  $\varnothing = 28$  mm und Höhe = 63 mm) als Chromatographiekammer. Markieren Sie auf einer zurechtgeschnittenen (ca. 1.5 x 6 cm) DC-Platte (Kieselgel mit Indikator auf Aluminium) etwa 1 cm vom unteren Rand entfernt mit einem weichen Bleistift eine horizontale Startlinie. Tragen Sie mit einer feinen Glaskapillare die klare Lösung des Substanzgemisches durch kurzes vorsichtiges Auftupfen in die Mitte Ihrer Startlinie auf! Achten Sie darauf, dass beim Auftragen die Schicht der DC-Platte nicht verletzt wird und Sie einen ganz kleinen Substanzfleck<sup>1)</sup> erhalten. Lassen Sie gründlich ablüften<sup>2)</sup> und kontrollieren Sie unter der UV-Lampe, ob Sie eine deutliche Fluoreszenzlöschung erkennen können. (*Andernfalls muss weitere Substanz aufgetragen werden.*)

Wählen Sie nun zunächst ein Laufmittel mit mittlerer Elutionskraft (z.B. Essigsäureethylester) und geben Sie davon soviel in das Präparatgläschen, bis dieses etwa 0.5 cm hoch gefüllt ist. Stellen



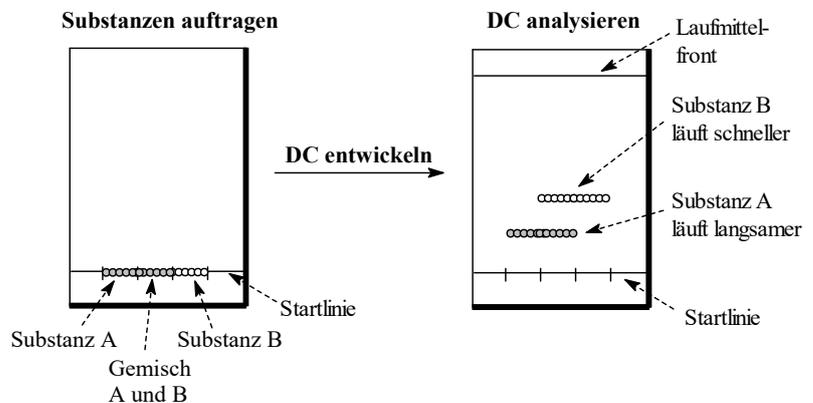
Sie nun das Chromatogramm vorsichtig in das Präparatgläschen. (Der Lösungsmittelspiegel in der DC-Kammer muss dabei deutlich unterhalb<sup>3)</sup> des aufgetragenen Substanzfleckes liegen.) Verschließen Sie das Präparatgläschen lose mit dem Deckel<sup>4)</sup> (nicht andrücken!), warten Sie, bis die Laufmittelfront das obere Ende der DC-Karte fast erreicht hat, entnehmen Sie dann die DC-Folie aus der DC-Kammer und markieren Sie sofort mit einem weichen Bleistift die Laufmittelfront.<sup>5)</sup> Legen Sie das entwickelte Chromatogramm zum Trocknen in den Abzug und markieren Sie dann beim Betrachten der Karte die unter UV-Licht sichtbaren Flecken.

Die maximale Trennleistung (z.B. für eine spätere präparative Trennung) wird erreicht, wenn die  $R_f$ -Werte<sup>6)</sup> (ratio of fronts) der zu trennenden Substanzen zwischen 0.3 und 0.5 liegen. Läuft die Probe zu langsam, wählt man für die nächste DC-Trennung ein Laufmittel, das in

der elutropen Reihe (Lit.1, Tab. 8.2) weiter unten steht (z.B. Ethanol), im umgekehrten Fall eines, das weiter oben steht (z.B. Petrolether). Da mit reinen Lösungsmitteln nur selten der optimale Trenneffekt erreichbar ist, weicht man häufig auf Solvensgemische aus und stuft diese entsprechend ab. Testen Sie deshalb auch Gemische von Essigsäureethylester mit Petrolether bzw. ggf. Essigsäureethylester mit Ethanol als Laufmittel.

- c) Welcher Fleck ist 4-Nitrophenol, welcher ist 4-Nitrobenzaldehyd?

Hierzu wird wieder ein DC angefertigt, wobei das bei b) optimierte Laufmittelgemisch eingesetzt wird. Verwenden Sie dieses Mal eine größere DC-Karte (ca. 4 x 6.5 cm) und als DC-Kammer ein "Marmeladenglas" mit planem Boden und einem Uhrglas als Deckel. Befestigen Sie an einer Wand der DC-Kammer ein Filterpapier,<sup>7)</sup> das bis auf



den Boden des Glases reicht. Markieren Sie wieder etwa 1 cm vom unteren Rand entfernt mit einem weichen Bleistift eine horizontale Startlinie. Tragen Sie jeweils mit einer neuen Glaskapillare nebeneinander auf der Startlinie 4-Nitrophenol, dann das Gemisch und schließlich 4-Nitrobenzaldehyd auf. Die Proben werden nun streifenförmig aufgetragen, wobei sich die einzelnen Streifen ein wenig überlappen sollen!<sup>8)</sup> Achten Sie darauf, dass Sie einen Abstand von etwa 0.5 cm vom seitlichen Rand des DC's einhalten. Fahren Sie dann wie oben beschrieben fort.

- d) Welchen  $R_f$ -Wert (Laufmittel angeben!) hat 4-Nitrophenol, welchen 4-Nitrobenzaldehyd?  
 e) Ist das von Ihnen ermittelte Laufmittel auch für eine säulenchromatographischen Trennung von 4-Nitrophenol und 4-Nitrobenzaldehyd geeignet?

### Fragen:

1. Warum sollte der Substanzfleck möglichst klein sein?
2. Warum sollte man das Lösungsmittel erst vollständig verdunsten lassen, bevor man die DC-Platte in die DC-Kammer stellt?
3. Warum muss der Substanzfleck auf der DC-Karte deutlich über dem Flüssigkeitspegel des Laufmittels liegen?
4. Warum muss die DC-Kammer verschlossen werden und warum soll man hierzu den Deckel nur lose auf das Präparatglaschen legen?
5. Warum muss man die Laufmittelfront sofort markieren?
6. Was ist der  $R_f$ -Wert und wie wird er berechnet?
7. Wozu plaziert man Filterpapier in der DC-Kammer?
8. Warum werden die Substanzen streifenförmig aufgetragen und warum sollen sich die Substanzstreifen dabei überlappen?
9. Wozu nutzt man die Dünnschichtchromatographie im Laboralltag?
10. Warum sollte man DC-Karten nicht in Laborräumen lagern?
11. Ordnen Sie die folgenden stationären Phasen nach steigender Adsorptionsfähigkeit: Cellulose, Kieselgel, Kieselgur (Celite), Aktivkohle, Aluminiumoxid
12. Warum ist Aktivkohle nicht für eine chromatographische Trennung geeignet (vgl. auch Extraktion, Filtration)? Wozu nutzt man Celite (vgl. auch Extraktion, Filtration)?
13. Aluminiumoxid und Kieselgel werden in 5 Aktivitätsstufen (Akt.-Stufe I - V) eingeteilt. Wodurch unterscheiden sich diese?

14. Wird eine polare Substanz stärker an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Aktivitätsstufe I oder der Aktivitätsstufe II adsorbiert? Begründung!
15. Wie stellen Sie Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II her?
16. Wie können Sie die Aktivität von käuflichem Kieselgel steigern?
17. Woran werden organische Säuren besser adsorbiert, an basischem oder an saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ?
18. Warum sollten Sie möglichst auf die Verwendung von Dichlormethan als mobile Phase verzichten?
19. Sie sollen Dichlormethan als Laufmittel ersetzen! Welches Lösungsmittel kann hierfür in Frage kommen? Auf Grund welchen Kriteriums wählen Sie dieses Ersatz-Laufmittel aus und wo finden Sie die hierfür nötige Informationen? Fragen Sie auch Ihren Assistenten, welche Laufmittelmische in den Arbeitskreisen häufig zum Einsatz kommen und welche Trennprobleme hierdurch gelöst werden können!
20. Was versteht man unter dem  $\epsilon^\circ$ -Wert?
21. Ordnen Sie die folgenden Lösungsmitteln nach steigender Elutionskraft, wobei die stationäre Phase aus Kieselgel bestehen soll:  
Wasser, Essigsäureethylester, Diethylether, *n*-Pentan, Methyl ethylketon, Ethanol, Tetrahydrofuran, *n*-Propanol, *tert*-Butylmethylether, Toluol; Dichlormethan, Methanol
22. Warum sollte man bei der Auswahl des Laufmittels (insbesondere, wenn Sie planen, die bei der Dünnschichtchromatographie ermittelten Bedingungen auf die präparative Auftrennung/Reinigung Ihrer Substanz mittels Säulenchromatographie zu übertragen) auch auf dessen Siedepunkt achten?
23. Warum sollte man nur gereinigte Lösungsmittel für die Chromatographie verwenden?
24. Das geeignete System Eluent/Adsorbens kann für ein Stoffgemisch gegebener Polarität mit Hilfe des Dreieckschemas nach E. Stahl qualitativ abgeschätzt werden. Erläutern Sie die Vorgehensweise!
25. Was versteht man unter "Anschärfen" eines DC's? Muss man das DC nach dem Anschärfen trocken fönen?
26. Schildern Sie, wie das DC aussehen bzw. welche Probleme sich bei der Auswertung ergeben sollten, wenn man folgende Fehler begeht:
  - a) Kein Deckel auf der DC-Kammer
  - b) Das DC wird zu tief in das Lösungsmittel eingetaucht
  - c) Das DC wird erst aus der DC-Kammer genommen, nachdem die Laufmittelfront längst das DC-Plattenende erreicht hatte
  - d) Die Substanzprobe wird zu dick aufgetragen
  - e) Die Substanzprobe wird zu nah am seitlichen Rand der DC-Platte aufgetragen
  - f) Die Elutionskraft des Laufmittels ist zu klein
  - g) Die Elutionskraft des Laufmittels ist zu groß
27. In welchem Bereich sollten die  $R_f$ -Werte liegen, so dass eine maximale Trennleistung erreicht wird?
28. Welche Möglichkeiten zur Detektion von Substanzflecken auf dem DC kennen Sie?

## 5 Trennung eines Gemisches von Mesitylen und Benzoesäure

Lesen Sie zunächst die ganze Versuchsvorschrift durch und planen Sie dann die Arbeitsschritte möglichst effektiv. So empfiehlt es sich z.B. die Wartezeit beim Ausfällen der Benzoesäure zum Waschen der organischen Phase zu nutzen. Und während man die organische Phase trocknet, kann man die Benzoesäure umkristallisieren.

### Grundlagen:

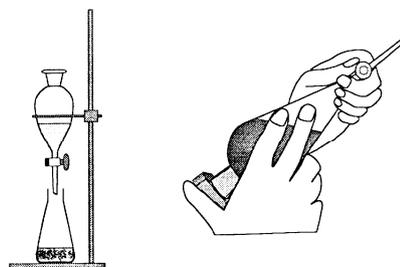
Lit. 1: Kapitel 8 "Extraktion"; Kapitel 5 "Filtration"; Kapitel 6 "Umkristallisation"; Kapitel 4 "Destillation"

### 5.1 Versuchsvorschrift:

30 ml der ausstehenden Stammlösung (10g Benzoesäure und 15 ml Mesitylen, gelöst in 60 ml Methyl-*tert*-butylether)<sup>1)</sup> werden in einen Scheidetrichter überführt. (*Verwenden Sie einen Trichter und achten Sie darauf, dass der Auslaufhahn des Scheidetrichters gut gefettet<sup>2)</sup>, geschlossen und die Bohrung des Hahnkückens nicht verstopft ist.*) Dann wird die Stammlösung mit 2N NaOH versetzt (*Menge abmessen und notieren!*), bis die Lösung alkalisch reagiert.<sup>3,4)</sup> (*Nach Zugabe der NaOH-Lösung muss jeweils umgeschwenkt oder mit einem Glasstab umgerührt werden. Zur Überprüfung, ob die Lösung alkalisch reagiert, taucht man den Glasstab in die Lösung und tupft ihn anschließend auf Universalindikatorpapier.*) Anschließend hängt man den Scheidetrichter in den Stativring und stellt einen Erlenmeyerkolben<sup>7)</sup> unter den Scheidetrichter. Beim Stehenlassen trennen sich die Phasen. Nach erfolgter Phasentrennung wird der Stopfen des Scheidetrichters entfernt<sup>8)</sup> und durch vorsichtiges Öffnen des Hahns die untere Phase<sup>9)</sup> in den Erlenmeyerkolben abgelassen und bis zur späteren Weiterverarbeitung aufbewahrt.

#### Extraktion:

Nun extrahiert man die Lösung mit 2N NaOH. Hierzu versetzt man die Lösung mit etwa einem Fünftel ihres Volumens mit der 2N NaOH-Lösung (Menge abmessen und notieren!). Zum Ausschütteln wird der Scheidetrichter mit einem PE-Stopfen (ohne zu fetten!) verschlossen, mit beiden Händen vom Stativ genommen und so umgedreht, dass der Auslauf schräg nach oben vom Körper weg zeigt. Stopfen und Hahnkücken werden dabei festgehalten (siehe Abbildung).



Noch bevor man zu Schütteln beginnt wird durch vorsichtiges Öffnen des Hahns eventueller Überdruck<sup>5)</sup> aus dem Scheidetrichter abgelassen (belüftet) Der Auslass des Scheidetrichters soll dabei in den Abzug zeigen. Nach kurzem vorsichtigem Schütteln wird nochmals belüftet und die Prozedur solange wiederholt, bis sich kein merklicher Überdruck mehr bildet. Zur eigentlichen Extraktion wird dann einige Minuten geschüttelt,<sup>6)</sup> wobei zwischendurch immer wieder belüftet wird. Anschließend hängt man den Scheidetrichter in den Stativring und stellt einen Erlenmeyerkolben<sup>7)</sup> unter den Scheidetrichter. Beim Stehenlassen trennen sich die Phasen. Nach erfolgter Phasentrennung wird der Stopfen des Scheidetrichters entfernt<sup>8)</sup> und durch vorsichtiges Öffnen des Hahns die untere Phase<sup>9)</sup> in den Erlenmeyerkolben abgelassen.

Die Extraktion ist erst dann vollständig, wenn das DC einer Probe der organischen Phase anzeigt, dass keine Benzoesäure mehr vorhanden ist. (*Denken Sie daran, dass die DC-Probe nicht alkalisch sein darf, da sonst die Benzoesäure als Anion vorliegt und damit nur sehr*

*schlecht bzw. gar nicht eluiert wird. Sie müssen also mit einer Pipette eine kleine Probe der organischen Phase in ein Probenröhrchen geben und mit verdünnter Säure, z.B. 2N HCl, bis zur sauren Reaktion ansäuern.*) Falls Ihre DC-Kontrolle ergibt, dass sich noch Benzoesäure in der organischen Phase befindet, müssen Sie die Extraktion mit neuer 2N NaOH-Lösung wiederholen.<sup>10)</sup> Verwenden Sie nach dem Ausschütteln aber einen neuen Erlenmeyerkolben, in den Sie die untere Phase ablassen.<sup>11)</sup>

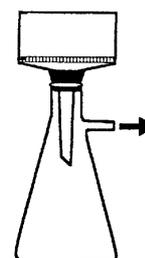
Ergibt die DC-Kontrolle, dass die Extraktion vollständig war, überführt man die organische Phase in einen 100-ml-Kolben<sup>12)</sup> und stellt diesen für die spätere Isolierung des Mesitylens zunächst zur Seite.

### Isolierung und Reinigung der Benzoesäure:

Die wässrigen Phasen vom Alkalisich machen, sowie vom ersten, zweiten usw. Extraktionsvorgang werden in einem Erlenmeyerkolben vereinigt und dann wird vorsichtig mit 2N HCl angesäuert<sup>13)</sup> bis die Lösung einen pH von etwa 1-2 zeigt. (*Nachprüfen mit Universalindikatorpapier wie beim Alkalisichmachen beschrieben.*) Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Um die Fällung zu vervollständigen, stellt man den Kolben für ca. 15 Minuten in ein Eisbad.

#### Absaugen:

Dann wird der Feststoff unter Verwendung einer Saugflasche und eines Büchnertrichters abgesaugt.<sup>14)</sup> Die Größe der verwendeten Nutsche (*auch Büchnertrichter genannt*) soll im richtigen Verhältnis zur abzusaugenden Substanzmenge stehen, d.h. die Kristalle sollen die Nutschenfläche völlig bedecken; zu dicke Kristallkuchen erschweren jedoch das Absaugen und Auswaschen. Die Absaugflasche wird an ein Stativ geklammert.<sup>15)</sup> Darauf wird - getrennt durch einen Gukoring, der nicht zu klein sein darf<sup>16)</sup> - der Büchnertrichter aufgesetzt und ein genau passender Rundfilter eingelegt. Dann wird der Rundfilter mit etwas Wasser (Lösungsmittel) befeuchtet und kurz Vakuum angelegt.<sup>17)</sup> Die zu filtrierende Mischung wird nun auf die Mitte des Filters aufgebracht<sup>18)</sup> und durch kurzzeitiges Öffnen des Vakuumabsperrhahns ein leichter Unterdruck angelegt. Reste der Substanz können mit wenig vorgekühltem Wasser<sup>19)</sup> (Lösungsmittel) aus dem Erlenmeyerkolben gespült werden. Erst gegen Ende der Filtration darf der Unterdruck erhöht werden.<sup>20)</sup> Achten Sie darauf, dass sich der Filterkuchen nicht von der Wand des Trichters löst und keine Risse entstehen.<sup>21)</sup> Durch Andrücken des Filterkuchens mit der glatten Oberseite eines Glasstopfens kann das Ergebnis der Filtration verbessert werden. Wenn keine Mutterlauge mehr abtropft, wird mit wenig gekühltem Wasser (Lösungsmittel) nachgewaschen<sup>22)</sup> und durch Anlegen eines stärkeren Vakuums der Filterkuchen trocken gesaugt. (*Zum Nachwaschen stellt man die Wasserstrahlpumpe ab, schabt nötigenfalls die noch feuchte Kristallmasse Schicht für Schicht, ohne das Filter zu verletzen, auf, teigt sie in der Nutsche mit der eben nötigen Flüssigkeitsmenge zu einem dicken Brei an und saugt dann die Waschlösung scharf, d.h. unter starkem Vakuum, ab.*) Die Mutterlauge wird aufgehoben.<sup>23)</sup>

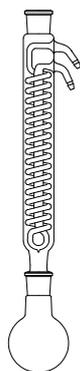


Der Feststoff wird vorsichtig vom Filter abgekratzt (*ohne diesen zu beschädigen*) und in eine tarierte Porzellanschale überführt. Bestimmen Sie nun die Rohausbeute der Benzoesäure.

[Sofern der erhaltene Feststoff anschließend aus einem anderen Lösungsmittel als dem bisher verwendeten (hier: Wasser) umkristallisiert werden soll, muss er im evakuierten<sup>24)</sup> Exsikkator über CaCl<sub>2</sub> (oder Orangeegel) über Nacht getrocknet werden. (*Hierzu gibt man in die Vertiefung des Exsikkators unter der Porzellanplatte trockenes Orangeegel oder stellt eine Porzellanschale mit fein zerkleinertem CaCl<sub>2</sub> in den Exsikkator neben die Schale mit dem zu trocknenden Feststoff. Anschließend wird der Exsikkator evakuiert. Denken Sie daran, dass*

beim schnellen Öffnen des Absperrhahns eines evakuierten Exsikkators sehr schnell Luft in den Exsikkator strömt und es so zu einer Verwirbelung der getrockneten Substanz kommen kann, so dass sich diese im gesamten Exsikkatorinnenraum verteilt. Tipp: Es hat sich bewährt, die Öffnung des Hahns an der Innenseite des Exsikkators mit einem Rundfilter zu überkleben.) Vom so getrockneten Feststoff werden dann Ausbeute und Schmelzpunkt (am Schmelzpunktsbestimmungsgerät) bestimmt.]

### Umkristallisation:



Die so erhaltene Benzoesäure wird nun umkristallisiert. Hierzu legt man den Feststoff (setzen Sie nie alles, was Sie an Feststoff haben ein, sondern heben Sie immer eine kleine Menge auf und achten Sie darauf, dass der Feststoff gut zerkleinert ist)<sup>25)</sup> in einem Rundkolben (NS 29! warum nicht NS14.5)<sup>26)</sup> vor, gibt einen Rührfisch und etwas Wasser hinzu, setzt den Rückflusskühler auf und erwärmt unter Rühren in einem geeigneten Bad<sup>27)</sup> derart, dass die Oberkante der Badflüssigkeit sich auf jeden Fall unterhalb des Flüssigkeitsspiegels im Kolben befindet.<sup>28)</sup> Wenn die Flüssigkeit im Kolben aufsiedet, gibt man durch den Kühler weiteres Lösungsmittel zu, bis sich in der Siedehitze<sup>29)</sup> alles aufgelöst hat. (Warten Sie insbesondere gegen Ende der erforderlichen Zugaben nach jedem Zufügen von Lösungsmittel geraume Zeit ab, da die Auflösung eines Stoffes in einer konzentrierten Lösung nur noch sehr langsam erfolgt! Achten Sie auch auf mögliche unlösliche Rückstände! Diese müssen vor Beginn der Kristallisation durch eine Heißfiltration abgetrennt werden.) Dann wird der Rührer abgestellt und das Heizbad entfernt. Man lässt den Kolben mit der heiß gesättigten Lösung langsam<sup>30)</sup> auf Raumtemperatur abkühlen. Hierzu lässt man die Apparatur am besten über dem Ölbad hängen. Das Kühlwasser muss weiterlaufen!<sup>31)</sup> (Alternativ kann man auch das Kühlwasser abstellen und die Apparatur mit einem Stopfen verschließen.) Beim langsamen Abkühlen scheiden sich aus der Lösung weiße Kristalle ab. Man nimmt den Kolben ab, verschließt ihn mit einem Stopfen und stellt ihn zur Vervollständigung der Kristallisation in ein Eisbad oder in den Kühlschrank.<sup>32)</sup> (Der Kühlschrank ist vor allem dann vorzuziehen, wenn die Kristallisation länger dauert.) Anschließend wird das Kristallisat unter Verwendung einer vorgekühlten<sup>33)</sup> Nutsche abgesaugt. (Verfahren Sie dabei, wie oben beim Absaugen der ausgefallten Benzoesäure beschrieben. Feuchten Sie das Filterpapier vorher mit Wasser (Lösungsmittel) an! Waschen Sie mit wenig vorgekühltem Wasser nach! Heben Sie die vereinigten Filtrate bis zur Ausbeutebestimmung und Charakterisierung der Substanz auf!) Der erhaltene Feststoff wird über Nacht im evakuierten Exsikkator über CaCl<sub>2</sub> oder Orange gel getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute (in Gramm, Mol und Prozentangabe) und Schmelzpunkt (am Schmelzpunktsbestimmungsgerät SMP10 der Fa. Scientific wie bei Kap. 6.1 beschrieben) der umkristallisierten und getrockneten Benzoesäure und messen Sie ein IR-Spektrum (mit Auswertung!).

### **Isolierung und Reinigung des Mesitylens:**

#### Waschen der organischen Phase:

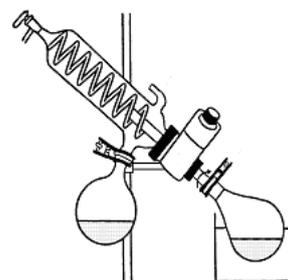
Die organische Phase (die sich im 100-ml-Kolben befindet) wird wieder in einen Scheidetrichter überführt (wenn Sie dies getan haben, spülen Sie den Kolben mit frischem Lösungsmittel (Methyl-tert-butylether) nach<sup>34)</sup> und geben Sie dieses dann ebenfalls in den Scheidetrichter) und dreimal mit je 10 ml Wasser neutral gewaschen. (Wenn Sie eine organische Phase „neutral waschen“ sollen, bedeutet dies letztendlich nichts anderes, als dass Sie die organische Phase solange mit Wasser im Scheidetrichter ausschütteln, bis die vorhandene Base oder Säure ausgewaschen ist und die organische Phase beim Überprüfen

mit pH-Papier neutral ist. Achten Sie beim Ablassen der wässrigen Phase nach den ersten Waschvorgängen darauf, dass Sie möglichst nichts von der organischen Phase verlieren. Es stört hingegen nicht, wenn einige Tropfen Wasser in der organischen Phase verbleiben. Beim letzten Waschvorgang sollte die organische Phase aber auf keinen Fall noch sichtbare Mengen an Wasser enthalten, da dies zu einem erhöhten Bedarf an Trockenmittel und damit zu Ausbeuteverlusten führen würde.) Nach jeder Phasentrennung prüft man den pH-Wert der wässrigen Phase mit Indikatorpapier. Zeigt dieses an, dass die wässrige Phase neutral ist, überführt man die organische Phase in einen Erlenmeyerkolben (mit Lösungsmittel nachspülen!) und trocknet sie über Magnesiumsulfat.

#### Trocknen der organischen Phase:

Dazu gibt man einen Rührfisch und soviel Magnesiumsulfat zur organischen Phase zu, bis dieses beim Umschwenken des Kolbens nicht mehr verklumpt. (Verwenden Sie nur die unbedingt nötige Menge an Trockenmittel, damit Sie größere Verluste an Substanz durch Adsorption und Adhäsion am Trockenmittel vermeiden.) Der Trocknungsprozess dauert in der Regel mehrere Stunden, kann aber durch permanentes Umrühren erheblich beschleunigt werden. Anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert. (Verfahren Sie hierzu analog, wie beim Absaugen der Benzoesäure beschrieben. Verwenden Sie einen Büchnertrichter, ersetzen Sie die Saugflasche aber durch einen Kolben, auf den Sie einen geraden Vorstoß aufsetzen. Befeuchten Sie den Rundfilter im Büchnertrichter mit Methyl-tert-butylether, nicht mit Wasser! Reste der organischen Phase werden mit frischem, trockenem Lösungsmittel aus dem Erlenmeyerkolben gespült und das Trockenmittel wird mit frischem trockenem Solvens nachgewaschen. Hinweis: Prinzipiell können Sie das Trockenmittel auch über einen Faltenfilter abfiltrieren. Wegen des dann höheren Verbrauchs an trockenem Lösungsmittel zum Nachwaschen ist diese Methode aber nur 2. Wahl.)

Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. (Kühlen Sie hierzu die Vorlage des Rotationsverdampfers mit einem Eisbad und heizen Sie das Wasserbad langsam auf ca. 60 °C hoch. Schließen Sie nun das Belüftungsventil<sup>35)</sup> und legen Sie ein Vakuum von ca. 500 hPa = 500 mbar<sup>36)</sup> an. Können Sie dann noch immer keine Destillation beobachten, erhöhen Sie vorsichtig das Vakuum. Beachten Sie, dass der Destillationskolben maximal zur Hälfte gefüllt sein darf<sup>37)</sup>.) Der Rückstand wird mit frischem Lösungsmittel in einen zuvor leer gewogenen 50-ml-Kolben<sup>38)</sup> überführt und das Lösungsmittel erneut am Rotationsverdampfer entfernt. (Bedenken Sie, dass bei einer Siedepunktsdifferenz vom Lösungsmittel zum Produkt von weniger als 60-80 °C das Produkt bereits mitverdampfen kann. Um gegen Ende der Destillation, Reste des Lösungsmittels zu entfernen, muss der Vorlagekolben geleert und die Destillation dann fortgesetzt werden.) Der verbleibende Rückstand wird nun im Membranpumpenvakuum fraktionierend destilliert.



#### Noch einige Tipps zum Umgang mit dem Rotationsverdampfer: (Lit.: Th. Lehmann, FU Berlin)

Es gibt schöne Tabellen, in denen für alle möglichen Lösemittel passende Siededaten aufgelistet sind. Wer nicht nachdenkt und das nur anwendet, hat das Nachsehen und wird sich ärgern, warum das mit diesem Rotationsverdampfer nicht schneller geht.

Bedenken Sie:

- Sie dampfen niemals reine Lösemittel ab, sondern Lösungen. In physikalisch-chemischen Lehrveranstaltungen lernen Sie, dass Komponenten einer Mischung sich gegenseitig in ihrem Siedeverhalten beeinflussen. Für das Siedeverhalten eines idealen Gemisches zweier Flüssigkeiten gilt zum Beispiel das Raoult'sche Gesetz. Tabellierte Daten sind deshalb für Ihr konkretes Gemisch oft gar nicht optimal.
- Aus einem vollen Kolben können Sie nur sehr langsam abdestillieren, müssen also mit Ihren Einstellungen entsprechend vorsichtig sein. Bei nur teilgefüllten Kolben können Sie dagegen ordentlich "Power machen".

Durch Evakuieren erreicht man bekanntlich eine Erniedrigung der Siedepunkte. In "normalen" Vakuumdestillationen lassen Sie Ihre Apparatur mit einer Pumpe auf das pumpentypische Vakuum evakuieren und heizen dann bis zum Siedebeginn auf. *Das dauert lange!*

Rotationsverdampfer arbeiten dagegen mit einer möglichst konstanten Badtemperatur. Es wird bis zum Siedebeginn evakuiert. *Das geht blitzartig!*

**Für die meisten Destillationsprobleme sind 60 °C Badtemperatur ein gut brauchbarer Wert**

Lediglich bei sehr niedrig siedenden Lösemitteln (z.B. Diethylether) sind niedrigere Temperaturen zweckmäßiger.

#### Tipps:

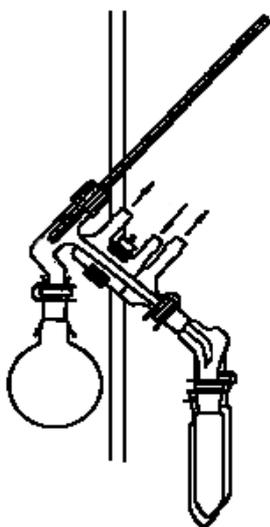
- Es ist ja nicht ganz falsch, die o.g. Siedetabellen zu verwenden, wenn Sie sie denn nur als Richtwerte betrachten. Regeln sie den Druck stets so ein, dass Sie die maximale Siedegeschwindigkeit erreichen, ohne dass etwas übersprudelt. (Also gut: Wenn Sie das Heizbad auf *ungefähr* 60 °C eingeregelt haben und es deshalb im Abdampfkolben *ungefähr* 40 °C warm ist, siedet z.B. Aceton bei *ungefähr* 500 mbar und Toluol bei *ungefähr* 65 mbar.)
- Es ist nicht schwer, das optimale Siedeverhalten empirisch zu ermitteln. Das mit diesen Pfeiltasten eingestellte Druckregelintervall sollte 10 mbar betragen. Ist es wesentlich größer, resultiert daraus ein unregelmäßiges Siedeverhalten.
- Bei Siedebeginn ist die Gefahr des Übersprudelns besonders groß. Nach ein bis zwei Minuten stellt sich meist ein konstantes Siedeverhalten ein.
- Wenn Sie einen sehr vollen Kolben zunächst nur langsam abdampfen konnten, regeln Sie das Vakuum nach, wenn der Kolben leerer geworden ist, um die Destillationsgeschwindigkeit zu erhöhen.
- Dampfen Sie auch etherische Mischungen bei leichtem Vakuum ab. Der Kolben wird durch das Vakuum besser am Rotationsverdampfer fixiert und kann nicht so leicht herunterfallen. Eine leichte Druckerniedrigung beeinflusst das Siedeverhalten nur wenig. So ist die Siedetemperatur von Diethylether bei 500 mbar immer noch oberhalb Raumtemperatur.
- Eine zum Schäumen neigende Mischung macht umso größere Blasen, je geringer der Druck ist. In diesem Fall ist es besser, bei hoher Badtemperatur und geringem Druck zu arbeiten.
- Der angeschlossene Membranpumpstand schafft im Neuzustand ein Endvakuum von < 20 mbar. Gerade wenn ein Rotationsverdampfer angeschlossen ist, gibt es aber viele mögliche Leckstellen, weshalb derartige Enddrücke mit einem angeschlossenen Rotationsverdampfer nur selten erreicht werden. Das ist aber auch gar nicht nötig. Wenn das Endvakuum allerdings schlechter als 50 mbar ist, sollten Sie doch einen Assistenten verständigen.

#### Merke:

Wenn Sie zum Abdampfen von 1 Liter organischem Lösemittel länger als 10 Minuten brauchen, machen Sie etwas falsch!

#### Destillation:

Hierzu baut man zunächst eine leere Mikrodestillationsapparatur mit Spinne und drei Vorlage-Kölbchen, die zuvor leer gewogen wurden, auf. *(Achten Sie darauf, dass der Auslauf der Mikrodestille nicht zu kurz ist, da sonst größere Teile des Produkts direkt in die Vakuumpumpe gezogen werden können. Ebenso muss die Größe der Vorlage-Kölbchen an die zu erwartende Menge des Destillats angepasst sein.)* Dann kontrolliert man durch Aufdrehen



des Kühlwassers, ob die Wasserschläuche richtig angeschlossen sind und prüft die Apparatur auf Dichtigkeit im Vakuum. *(Zur Dichtigkeitsprüfung wird der Absperrhahn zur Vakuumpumpe langsam geöffnet. Am Manometer kann der Druckabfall in der Apparatur beobachtet werden. Ist der Enddruck erreicht wird der Absperrhahn zur Pumpe geschlossen. Der Druck in der Pumpe darf danach nicht nennenswert ansteigen.)*

Dann ersetzt man den leeren Destillationskolben durch das Kölbchen mit dem Rückstand vom Rotationsverdampfer, in das man zuvor einen Rührfisch<sup>39)</sup> gegeben hat und legt Membranpumpenvakuum an die Destillationsapparatur an. Das Gemisch im Destillationskolben wird unter Rühren mit einem Heizbad<sup>40)</sup> allmählich erwärmt und das Kühlwasser aufgedreht. *(Achten Sie darauf, dass Sie bei jeder Vakuumdestillation immer erst evakuieren und erst bei konstantem Vakuum langsam erwärmen, nie umgekehrt! Das Heizbad muss, falls*

erforderlich, rasch zu entfernen sein. Verwenden Sie deshalb eine Hebebühne o.ä. und positionieren Sie das Heizbad so, dass der Destillationskolben bis zum Schliffansatz in das Heizbad eintaucht.<sup>41)</sup> Wenn die Lösung zu sieden beginnt, können Sie beobachten wie der Dampf über der Lösung allmählich bis in den Destillationsaufsatz hinein hochsteigt. Unterhalb der Dampfgrenze werden Sie einen kräftigen Rücklauf bemerken, weil der heiße Dampf die Glaswände erst erwärmen muss und dabei zu einem erheblichen Teil wieder kondensiert. Erreicht der Dampf das Thermometer, so zeigt dieses einen Temperatursprung von Raumtemperatur auf den Siedebeginn.<sup>42)</sup> Kurze Zeit später fällt der erste Tropfen Destillat in das Vorlagekölbchen. Bedenken Sie, dass das Trennergebnis der Destillation stark von der Destillationsgeschwindigkeit abhängt. Steigern Sie daher die Temperatur des Heizbades - vor allem im Bereich der Siedetemperatur - nur langsam. Für eine gute Trennung sollte die Destillationsgeschwindigkeit zwei bis vier Tropfen pro Sekunde nicht übersteigen. (Ist die Destillationsgeschwindigkeit zu groß, können Sie diese durch Absenken des Heizbades schnell verringern.) Der Siedepunkt soll während der gesamten Destillation relativ konstant sein. Ändert er sich um mehr als zwei Grad dann wechseln Sie die Vorlage durch Drehen der Spinne. Führen Sie ein Destillationsprotokoll. Dieses muss folgende Angaben enthalten:

**Zu jeder Fraktion** muss man Angaben über **Zeitdauer**, **Heizbadtemperatur**, **Siedetemperatur mit Druckangabe**, **Masse des Destillats** und **Brechungsindex** des Destillats machen.

Fraktion	Zeit	Heizbadtemperatur	Siedetemperatur	Masse Destillat	$n_D^{20}$
1					
2					
3					

Außerdem muss man die **Masse der Einwaage** und durch Rückwiegen des Destillationskolbens die **Masse des Destillationsrückstandes** angeben sowie durch Differenzrechnung den **Verlust bei der Destillation**.

Das Ende der Destillation erkennt man an der abfallenden Siedetemperatur.<sup>43)</sup> Fraktionen, die nahezu identische Brechungsindizes und Siedepunkte haben, dürfen anschließend vereinigt werden. Bestimmen Sie die Gesamtausbeute an Mesitylen (in Gramm, Mol und Prozentangabe) und messen Sie ein IR-Spektrum (mit Auswertung!).

### **Fragen zur Versuchsdurchführung:**

- 1) Machen Sie Angaben zum Gefahrenpotential der verwendeten Chemikalien.
- 2) Was kann passieren, wenn der Auslaufhahn des Scheidetrichters nicht genügend gefettet ist?
- 3) Warum wird die Lösung alkalisch gemacht?
- 4) Welche Farbe muss das pH-Papier anzeigen?
- 5) Wann müssen Sie beim Ausschütteln prinzipiell besonders mit der Bildung eines Überdrucks im Scheidetrichter rechnen?
- 6) Bei zu heftigem Schütteln können sich manchmal Emulsionen bilden, die sich auch nach langer Zeit nicht wieder auflösen. (Anmerkung: Diese Gefahr besteht nicht beim obigen Trennproblem) Wie kann man die Extraktion dennoch erfolgreich durchführen, wenn sich schon beim ersten vorsichtigen Schüttel zeigt, dass die Mischung zur Emulsionsbildung neigt.
- 7) Warum sollte man stets einen Erlenmeyerkolben mit ausreichendem Fassungsvermögen unter den Scheidetrichter stellen?
- 8) Warum muss der Stopfen des Scheidetrichters unbedingt entfernt werden bevor man die untere Phase ablassen kann?
- 9) Handelt es sich bei der unteren Phase um die wässrige oder um die organische Phase?

- 10) Wieviel Milliliter 2N NaOH haben Sie insgesamt zur Extraktion der Benzoesäure benötigt und wie oft haben Sie extrahiert?
- 11) Warum sollte man hier nicht den Erlenmeyerkolben für die untere Phase aus der ersten Extraktion verwenden?
- 12) Warum lässt man die organische Phase nicht im Scheidetrichter?
- 13) Weshalb wird die wässrige Phase angesäuert?
- 14) Wann ist das Absaugen dem normalen Abfiltrieren stets vorzuziehen?
- 15) Warum muss die Saugflasche immer an einem Stativ geklammert werden?
- 16) Warum darf der Guko-Ring nicht zu klein sein?
- 17) Beim Absaugen über einen Büchnertrichter wird zunächst ein Papierrundfilter **flächendeckend** auf den Büchnertrichter gelegt. Zur Filtration wird der Rundfilter dann mit etwas Lösungsmittel befeuchtet und kurz Vakuum angelegt. Wozu dient dies?
- 18) Liegt beim Aufbringen der zu filtrierenden Mischung auf die Mitte des Filters bereits Vakuum an?
- 19) Warum sollte das Wasser vorgekühlt werden?
- 20) Während des Absaugens soll nur mäßiges Vakuum anliegen. Warum?
- 21) Warum sollte man darauf achten, dass sich der Filterkuchen beim Filtrieren nicht von der Wand löst und Risse entstehen?
- 22) Wozu dient dies? Warum sollte man nur wenig Lösungsmittel verwenden und dieses dann auch noch zuvor abkühlen?
- 23) Warum soll die Mutterlauge zunächst aufgehoben werden?
- 24) Warum wird der Exsikkator evakuiert?
- 25) Warum sollte man nie die gesamte Substanz zur Umkristallisation einsetzen?  
Warum muss das Rohprodukt vor der Umkristallisation immer erst gut zerkleinert werden?
- 26) Warum sollte man hier einen Kolben mit NS29 und nicht mit NS14.5 verwenden?
- 27) Ist hier ein Wasserbad geeignet? Oder sollte man besser ein Ölbad verwenden?
- 28) Warum sollte bei der Umkristallisation der Flüssigkeitsspiegel im Kolben über der Oberkante der Badflüssigkeit liegen?
- 29) Warum sollte man beim Umkristallisieren immer bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzen?
- 30) Warum sollte man zur Kristallisation des Produktes die heiße Lösung langsam abkühlen?
- 31) Warum muss das Kühlwasser des Rückflusskühlers weiterlaufen?
- 32) Macht es Sinn, wenn Sie nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur den Kolben in den **Tiefkühlschrank** stellen?
- 33) Warum muss die Nutsche vorgekühlt werden?
- 34) Warum soll man hier mit frischem Lösungsmittel nachspülen?
- 35) Warum muss das Belüftungsventil des Rotationsverdampfers beim Hochheizen des Wasserbades bzw. bei Destillationen ohne Vakuum geöffnet sein?
- 36) Warum sollte hier die Vorlage gekühlt und kein wesentlich höheres Vakuum angelegt werden?
- 37) Warum sollte der Destillationskolben maximal zur Hälfte gefüllt sein?
- 38) Warum wird der Rückstand in einen kleineren Kolben überführt?
- 39) Weshalb ist der Rührfisch nötig?
- 40) Welches Heizbad verwenden Sie? Ist ein Wasserbad geeignet? Begründen Sie Ihre Wahl
- 41) Warum sollte bei der Destillation des Produkts der Destillationskolben möglichst bis zum Schliffansatz in das Heizbad eintauchen?
- 42) Bei welcher Temperatur erwarten Sie den Siedebeginn von Mesitylen in Ihrem Membranpumpenvakuum?
- 43) Kann die Siedetemperatur abfallen, obwohl die Destillation noch nicht beendet ist?

## 5.2 Fragen zur Extraktion:

1. Warum sollte man die Extraktion mit dem Scheidetrichter stets im Abzug durchführen?
2. Warum gibt man zuerst die zu extrahierende Lösung und dann das Lösungsmittel über einen Trichter in den Scheidetrichter? Es empfiehlt sich außerdem, den Kolben, in dem die zu extrahierende Lösung war, mit dem Lösungsmittel auszuschwenken und dieses dann in den Scheidetrichter zu füllen!
3. Warum sollte man den Schliff des Kolbens vor dem Umfüllen mit einem trockenen Tuch (Haushaltsrolle) säubern?
4. Angenommen, das Produkt befindet sich in der wässrigen Phase und soll mit einem organischen Solvens extrahiert werden. Wieviel Extraktionsmittel gibt man gewöhnlich zu?
5. Wie voll sollte der Scheidetrichter maximal sein, um eine wirksame Durchmischung der beiden Phasen beim "Ausschütteln" zu gewährleisten?
6. Welchen Stopfen sollte man zum Verschließen des Scheidetrichters verwenden, einen Glas- oder einen PE-Stopfen? Warum?
7. Warum sollte man den Scheidetrichter beim Extrahieren immer wieder "belüften"?
8. Wodurch kann die Phasentrennung nach Schütteln des Scheidetrichters beschleunigt werden?
9. Angenommen, beim Extrahieren hat sich eine Emulsion gebildet. Nennen Sie fünf Tricks, die zur Zerstörung von Emulsionen angewendet werden! (vgl. Lit. 1, Kapitel 8.2)
10. Wie kann man feststellen, welche Phase nach erfolgter Phasentrennung unten und welche oben ist?
11. Warum sollte man vor Ablassen der schwereren Phase den Stopfen des Scheidetrichters abnehmen?
12. Angenommen, Ihr Reaktionsprodukt befindet sich in der organischen Phase und Ihnen gelingt es nicht, die beiden Phasen exakt zu trennen. Sollte man dann beim Ablassen der wässrigen Phase eher einen Tropfen Wasser in der organischen Phase oder eher einen Tropfen der organischen Phase beim wässrigen Abfall tolerieren? Warum?
13. Sollte man die „Abfallphase“ unmittelbar nach der Extraktion entsorgen?
14. Ist es günstiger eine Lösung von Benzoesäure in Methyl-*tert*-butylether einmal mit 40 ml 2N NaOH-Lösung oder zweimal mit je 20 ml 2N NaOH-Lösung zu extrahieren? Tipp: Nernst'scher Verteilungssatz!
15. Angenommen, eine Substanz habe den Verteilungskoeffizient  $k = c_o/c_u = 5$  (mit  $c_o$  = Konzentration der Oberphase,  $c_u$  = Konzentration der Unterphase). Um die Substanz **auf einmal** zu ca. 97% in die Oberphase zu bringen, muss die Unterphase mit der  $x$ -fachen Menge Oberphase ausgeschüttelt werden. Wie groß ist  $x$ ? Tipp: Nernst'scher Verteilungssatz! Geben Sie Ihren Rechenweg an!  
Wie oft müsste man die Unterphase mit jeweils der 0.2-fachen Menge an Oberphase ausschütteln, um ebenfalls 97 % der Substanz in die Oberphase zu bringen?
16. Bei  $k < 10$  ( $k$  = Verteilungskoeffizient) ist die vollständige Trennung mit einfacher Extraktion nicht mehr sinnvoll. Welche Methode sollte man hier stattdessen anwenden?
17. Angenommen, nach der Extraktion befindet sich Ihr Produkt in der organischen Phase, die aber auch noch Säurespuren enthält. Wie entfernt man diese? Was muss man dabei beachten?
18. Angenommen, nach der Extraktion befindet sich Ihr Produkt in der organischen Phase, die aber auch noch Basenspuren enthält. Wie entfernt man diese? Was muss man dabei beachten?
19. Organische Extrakte werden häufig mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung geschüttelt, bevor Sie mit einem Trockenmittel (z.B. Natriumsulfat) getrocknet werden. Warum?

20. Zum Trocknen organischer Extrakte werden am häufigsten die Trockenmittel  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet. Welches von beiden ist das schwächere, welches das stärkere Trockenmittel?
21. Warum sollte man bei säureempfindlichen Verbindungen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Trockenmittel verwenden und nicht  $\text{MgSO}_4$ ?
22. Warum ist das sonst häufig verwendete Trockenmittel  $\text{CaCl}_2$  beim Trocknen organischer Extrakte nur beschränkt einsetzbar?
23. Gibt man beim Trocknen organischer Extrakte zuviel Trockenmittel zu, so kommt es u.U. zu starken Ausbeuteverlusten, da auch größere Mengen Produkt adsorbiert werden. Setzt man dagegen zu wenig Trockenmittel zu, so ist die Trocknung nicht vollständig. Beschreiben Sie, wie man die optimale Menge an Trockenmittel findet!
24. Nach Zugabe des Trockenmittels zum Extrakt wird das Gefäß verschlossen und permanent magnetisch gerührt. Wie lange müssen Sie für ein gutes Trockenergebnis mindestens rühren?
25. Nach dem Trocknen wird das Trockenmittel über einen Büchnertrichter abgetrennt. Empfiehlt es sich das Trockenmittel mit frischem trockenem Solvens nachzuwaschen? Begründung!
26. Wann kann man nach der Extraktion einer wässrigen Phase mit einem organischen Lösungsmittel auf das Trocknen (z.B. mit  $\text{MgSO}_4$ ) der resultierenden organischen Phase verzichten?
27. Angenommen, Ihr Produkt befindet sich nach der Extraktion in der wässrigen Phase, die allerdings mit einem farbigen Nebenprodukt verunreinigt ist. Ihr Assistent gibt Ihnen den Tipp: "Versuch es doch mal mit Aktivkohle". Was meint er damit?  
Wie viel Aktivkohle (in Gew.-Prozent) sollten Sie maximal verwenden, um Verluste an Hauptprodukt möglichst gering zu halten.  
Bei welchen Lösungsmitteln ist Aktivkohle für diesen Zweck nicht geeignet? (vgl. Lit. 4, S. 65)
28. Womit kann man farbige Verunreinigungen aus unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. Cyclohexan entfernen?
29. Angenommen, Ihr Produkt soll aus wässriger Lösung ausgeschüttelt werden. Nennen Sie vier Faktoren, die Sie bei der Wahl des organischen Solvens berücksichtigen müssen!
30. Schildern Sie, wie man die Extraktion zur Umkristallisation schwerlöslicher Verbindungen einsetzen kann! (vgl. Abschnitt 8.3 in Lit. 1)
31. Wie würden Sie folgende Substanzgemische durch Extraktion trennen? Schildern Sie die Vorgehensweise!
  - a) *N,N*-Dimethylanilin und Anthracen
  - b) Benzoesäure, 3-Nitroanilin und Naphthalin

### 5.3 Fragen zum Abfiltrieren und Absaugen (Filtration bei Unterdruck):

1. Was versteht man unter Abdekantieren?
2. Welchen Nachteil hat das Abdekantieren im Vergleich zum Abfiltrieren?
3. Zur Filtration werden in der präparativen organischen Chemie häufig Papierfilter verwendet. Welchen Vorteil haben hierbei Faltenfilter gegenüber den zu einer Tüte gefalteten Rundfiltern?
4. Bei der einfachen Filtration enthält der Filterrückstand immer noch nennenswerte Mengen an Flüssigkeit. Ist es daher ratsam, das einfache Filterverfahren immer nur dann zu verwenden, wenn das Filtrat oder wenn der Filterrückstand zur Weiterarbeit benötigt wird?
5. Soll die mit Feststoff vermischte Lösung einer Substanz in leichtflüchtigem Lösungsmittel filtriert werden, kann das Lösungsmittel an der Filterpapieroberfläche verdampfen, wobei der

- gelöste Stoff auskristallisieren kann. Beschreiben Sie, durch welche Vorgehensweise man die sich hierdurch ergebenden Verluste an gelöster Substanz verringern kann.
6. Wann ist das Absaugen dem normalen Abfiltrieren stets vorzuziehen?
  7. Warum muss die Saugflasche beim Absaugen geklammert werden?
  8. Warum darf der Guko-Ring nicht zu klein gewählt werden?
  9. Beim Absaugen soll die Größe des verwendeten Trichters (mit Papierfilter) bzw. der Glasfilterfritte **im richtigen Verhältnis** zur abzusaugenden Substanzmenge stehen. Welche Faustregel gilt hier a) für Kristallisate und b) für Verunreinigungen?
  10. Beim Absaugen über einen Büchnertrichter wird zunächst ein Papierrundfilter **flächendeckend** auf den Büchnertrichter gelegt. Zur Filtration wird der Rundfilter dann mit etwas Lösungsmittel befeuchtet und kurz Vakuum angelegt. Wozu dient dies?
  11. Liegt beim Aufbringen der zu filtrierenden Mischung auf die Mitte des Filters bereits Unterdruck an?
  12. Während des Absaugens soll nur mäßiges Vakuum anliegen. Warum? Wie kann man dies gewährleisten?
  13. Warum sollte man darauf achten, dass sich der Filterkuchen beim Filtrieren nicht von der Wand löst und Risse entstehen?
  14. Wodurch kann man das Filtrationsergebnis verbessern?
  15. Häufig wird das Kristallisat (Filterkuchen) mit **wenig gekühltem** Lösungsmittel nachgewaschen. Wozu dient dies. Warum sollte man nur wenig Lösungsmittel verwenden und dieses dann auch noch zuvor abkühlen?
  16. Warum sind beim Absaugen starker Säuren, Alkalien, Oxidationsmittel usw. Trichter mit Papierfilter ungeeignet? Wodurch sollten bei solchen Problemen die Trichter mit Papierfilter ersetzt werden?
  17. Wofür steht bei Glasfilterfritten die Bezeichnung G2, G3 oder G4?
  18. Wird nach dem Absaugen das Filtrat benötigt, so drohen oft Verluste durch Umfüllen des Filtrats aus der Saugflasche in den Kolben. Schlagen Sie eine Apparatur (kein Witt'scher Topf oder Absaugfinger) vor, mit der man beim Absaugen das Filtrat direkt in einem Kolben auffangen kann!
  19. Kann man auch bei Überdruck filtrieren? Wenn ja, wie geht man vor?
  20. Angenommen, beim Versuch Ihr Produkt in heißem Solvens zu lösen (wie z.B. bei der Umkristallisation) stellen Sie fest, dass zwar alles Produkt in Lösung geht, aber feste Verunreinigungen zurückbleiben. Wie können Sie diese festen Verunreinigungen abtrennen?
  21. Beschreiben Sie Vorbereitung und Durchführung der Heißfiltration.
  22. Sollte man bei der Heißfiltration eher eine Glasfilternutsche G3 oder G4 verwenden?
  23. Angenommen, nach dem Absaugen bzw. nach der Filtration ist das Filtrat, das Sie weiterverarbeiten sollen, trübe. Woran könnte dies liegen? Was ist zu tun – oder können Sie dies einfach ignorieren und mit der Weiterverarbeitung fortfahren?
  24. Beschreiben Sie eine Möglichkeit, wie man feindisperse Teilchen von Verunreinigungen aus der Lösung des Produkts in einem organischen Lösungsmittel abtrennen kann! Tipp: Bedenken Sie, dass diese Teilchen für eine klassische Filtration häufig zu klein sind, um im Filter zurück gehalten zu werden und bei Verwendung von Glasfritten zum Verstopfen der Filterporen führen können.
  25. Teerartige Verunreinigungen aus Lösungen des Produkts in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser oder Ethanol können durch Zusatz von Aktivkohle filtriert werden. Beschreiben Sie hierzu die erforderliche Vorgehensweise! Welchen Vorteil hat hierbei gekörnte Aktivkohle, welchen Vorteil gepulverte Aktivkohle?
  26. Was ist beim der Zugabe von Aktivkohle zu heißen Lösungen zu beachten?

## 5.4 Fragen zur Umkristallisation

1. Nennen Sie die einzelnen Schritte der Umkristallisation! Tipp: Der zweite Schritt wird nur bei Bedarf durchgeführt.
2. Welche Voraussetzungen müssen gegeben sein, dass man durch eine Umkristallisation eine reine Substanz aus einem Rohprodukt (mit Nebenprodukten verunreinigtes Produkt) erhalten kann?
3. Wie können bei der Umkristallisation hochmolekulare, harzige Stoffe, die meist die Dunkelfärbung von Rohprodukten verursachen, entfernt werden?
4. Warum sollten für die Umkristallisation nur destillierte Lösungsmittel verwendet werden?
5. Was müssen Sie beachten, wenn Sie hygroskopische Substanzen umkristallisieren sollen?
6. Der Erfolg der Umkristallisation ist vor allem von der Auswahl des Lösungsmittels abhängig. Beschreiben Sie, wie man in Vorversuchen das richtige Lösungsmittel ermitteln kann.
7. Warum sollte man bei den Vorversuchen zur Ermittlung eines geeigneten Lösungsmittels immer etwa gleiche Mengen an gut zerkleinertem Rohprodukt einsetzen?
8. Warum sollten Lösungsmittel für die Umkristallisation nicht zu niedrige Siedepunkte (wie z.B. Diethylether, Dichlormethan oder Aceton) und warum nicht zu hohe Siedepunkte (wie z.B. Dimethylformamid, Essigsäure, Toluol) haben?
9. Warum sollte der Siedepunkt des Lösungsmittels mindestens 15 °C bis 20 °C unter dem Schmelzpunkt der Substanz liegen?
10. Warum ist es nicht sinnvoll, beim Umkristallisieren von Säurechloriden Alkohole als Lösungsmittel zu verwenden?
11. Was müssen Sie bei der Wahl des Lösungsmittels beachten, wenn Sie eine thermisch nicht sehr stabile Verbindung umkristallisieren sollen?
12. Nach dem alten Leitsatz der Chemiker „*similia similibus solvuntur*“ lösen sich polare Substanzen gut in polaren und unpolare Substanzen gut in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Zucker in Wasser oder Naphthalin in Tetrachlorkohlenstoff). Sind solche Kombinationen zum Umkristallisieren geeignet?
13. Welche Solventien wählt man nach einer Faustregel beim Umkristallisieren für stark polare Substanzen, welche für mäßig polare Substanzen?
14. Die Polarität der wichtigsten Solventien kann in Tabellen (vgl. Lit. 1, Kapitel 6.5) nachgeschlagen werden. Sind als Anhaltspunkt für die Polarität von Lösungsmitteln die Dielektrizitätskonstanten (DK) oder die ET-Werte geeigneter?
15. Anhand der Solvensparameter lassen sich die Lösungsmittel in vier Gruppen zusammenfassen. Nennen Sie diese vier Gruppen und geben Sie je ein Beispiel eines zugehörigen Lösungsmittels an!
16. Angenommen, Sie haben eine Substanz mit dem Schmelzpunkt 150 °C, die sich in Wasser auch in der Kälte gut löst und aus Ethanol zwar umkristallisierbar ist, aber mit schlechten Ausbeuten. Welches Lösungsmittel sollte aufgrund dieses Sachverhaltes für eine Umkristallisation Ihrer Substanz besser geeignet sein als Ethanol? Machen Sie einen konkreten Vorschlag mit kurzer Begründung!
17. Angenommen, Ihre Substanz ist in einer Gruppe von Solventien (z.B. protischen) zu leicht löslich und in einer anderen Gruppe (z.B. aprotischen) unlöslich. Woraus können Sie dann häufig Ihre Substanz sehr gut umkristallisieren?
18. Welche Voraussetzung müssen Lösungsmittelgemische erfüllen, dass Sie zur Umkristallisation verwendet werden können?
19. Angenommen, Sie haben ein geeignetes Lösungsmittel für die Umkristallisation gefunden. Warum ist die Verwendung der gerade ausreichenden Menge an Solvens für die Qualität der Umkristallisation so entscheidend?

20. Wie ermitteln Sie die richtige Menge an Lösungsmittel für die Umkristallisation? Beschreiben Sie Ihr Vorgehen!
21. Warum muss das Rohprodukt vor der Umkristallisation immer erst gut zerkleinert werden?
22. Warum sollte man beim Umkristallisieren immer bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzen?
23. Angenommen, die Versuchsvorschrift empfiehlt die Umkristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch. Beschreiben Sie die Vorgehensweise beim Lösen und bei der Kristallisation der Substanz!
24. Warum sollte man bei der Umkristallisation immer einige Krümel an Rohprodukt zurückbehalten?
25. Warum sollte man zur Kristallisation des Produktes die heiße Lösung langsam abkühlen? (Am besten lässt man die Apparatur über dem Ölbad hängen. Kühlwasser muss weiterlaufen!)
26. Wie können Sie die Kristallisation einleiten, wenn sich in der Lösung auch bei Raumtemperatur noch keine Kristalle gebildet haben?
27. Angenommen, Sie haben bei der Umkristallisation zu viel Lösungsmittel verwendet, so dass auch nach Abkühlen, Animpfen und Anreiben keine Kristallisation eingetreten ist. Wie können Sie unter Umständen doch noch eine Kristallisation erreichen?
28. Angenommen, Sie stellen bei der Beobachtung der Kristallisation fest, dass sich zunächst gefärbte unsaubere Kristalle abscheiden. Was tun Sie?
29. Angenommen, beim Abkühlen auf Raumtemperatur ist Ihr Produkt nur teilweise auskristallisiert. Durch welche Maßnahme können Sie die Kristallisation vervollständigen?
30. Angenommen, Sie haben Ihr Rohprodukt aus Cyclohexan umkristallisiert. Macht es Sinn, wenn Sie nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur den Kolben in den Tiefkühlschrank stellen?
31. Durch welchen Trick kann man das Kristallisat nahezu vollständig aus dem Kolben auf den Filter (z.B. des Büchnertrichters) bringen?
32. Unmittelbar nach Aufbringen der Kristalle auf den Filter soll sofort „scharf“ abgesaugt werden. Was versteht man darunter?
33. Das abgesaugte Kristallisat wird mit wenig, möglichst kaltem, frischem Lösungsmittel ausgewaschen. Ist es günstiger 2-3 mal mit kleineren Mengen oder einmal mit einer größeren Menge Lösungsmittel zu waschen?
34. Muss die Vakuumfiltrations-Apparatur vor dem Waschen des Kristallisats belüftet werden? Begründung!
35. Warum sollte man Mutterlauge und Waschflüssigkeiten (die beim Abnutschen anfallen) nicht weggießen? Wie sollte man statt dessen mit ihnen verfahren? Wann kann man die Mutterlauge entsorgen?
36. Warum sollte man die aus der Mutterlauge gewonnenen Kristalle nicht ohne weiteres mit dem primären Kristallisat vereinigen?
37. Die abgesaugten und gewaschenen Kristalle werden in einer tarierten Porzellanschale im Exsikkator im Vakuum oder über einem geeigneten Trockenmittel getrocknet. Wie können Sie feststellen, wann der Trockenvorgang beendet ist.
38. Wie oft müssen Sie die Umkristallisation wiederholen?
39. Dürfen Kristallisate, die für Verbrennungsanalysen (Elementaranalysen) bestimmt sind, von einer Glasfritte oder einem Papierfilter abgekratzt werden? Begründung!

## 5.5 Fragen zur Destillation

1. Es darf nie in einer völlig geschlossenen Apparatur destilliert werden. Wodurch gewährleisten Sie dies?

2. In welchem Temperaturbereich sollte der Siedepunkt der Substanz für eine Destillation unter Normaldruck liegen? Begründung!
3. Die Größe der Destillationsapparatur sollte der Menge des Destillationsgutes angepasst sein. Wie voll sollte dabei der Destillationskolben in etwa gefüllt sein?
4. Warum sollten sämtliche Vorlagekolben sowie der Destillationskolben (am besten mit Magnetrührer oder Siedesteinchen) vor dem Einbau in die Destillationsapparatur leer gewogen werden?
5. Wie sollte das Thermometer in der Destillationsapparatur positioniert werden?
6. Angenommen, Ihr Produkt hat laut Literatur einen Siedepunkt von 180 °C bei Normaldruck. Können Sie ein Silikonölbad als Heizquelle verwenden? Begründung!
7. Wodurch können Sie Siedeverzüge im Destillationskolben während der Destillation vermeiden? Warum ist dies unbedingt erforderlich? Sind die von Ihnen genannten Möglichkeiten zur Vermeidung von Siedeverzügen auch für Destillationen im Vakuum geeignet?
8. Wie tief wird bei der Destillation der Destillationskolben in das noch kalte Ölbad getaucht?
9. Wie kann man vor allem bei höher siedenden Flüssigkeiten vermeiden, dass das Destillationsgut bereits im oberen Teil des Destillationskolbens bzw. im Destillationsaufsatz kondensiert?
10. Welche Vorkehrungen – außer im Abzug arbeiten – treffen Sie noch, wenn Sie hochentzündliche, giftige oder aggressive Substanzen unter Normaldruck destillieren sollen?
11. Wie groß sollte die Destillationsgeschwindigkeit für eine gute Trennung in etwa sein?
12. Der Siedepunkt sollte während der gesamten Destillation relativ konstant sein. Innerhalb welchen Intervalls darf er sich gerade noch bewegen?
13. Was ist zu tun, wenn sich der Siedepunkt im Verlauf der Destillation deutlich ändert?
14. Die Ölbadtemperatur sollte während der Destillation nicht zu niedrig, aber auch nicht zu hoch sein. Warum?
15. Woran erkennt man, dass die Ölbadtemperatur zu niedrig oder zu hoch ist?
16. Woran erkennt man das Ende der Destillation?
17. Warum sollte man im Normalfall **nie** bis zur Trockne des Destillationskolbens destillieren?
18. Zu jeder Destillation gehört ein Destillationsprotokoll. Welche Angaben muss dieses enthalten?
19. Welchen Vorteil hat die fraktionierende Destillation gegenüber der einfachen Destillation?
20. Dürfen Sie zwei Fraktionen, die nahezu identische Brechungsindizes und ähnliche Siedepunkte haben nach der Destillation vereinigen?
21. Angenommen, Ihr zu destillierendes Produkt hat einen Siedepunkt von über 150 °C. Damit bei der Destillation die thermische Belastung der Substanz nicht zu hoch ist und eventuell zur Zersetzung führen kann, empfiehlt Ihnen Ihr Assistent unter vermindertem Druck zu destillieren. Wie stark sollten Sie den Druck hierbei reduzieren? Wie lautet die Faustregel, die Sie bei der Ermittlung des erforderlichen Druckes anwenden können?
22. Welchen Enddruck erreichen gute zweistufige Membranpumpen und mit welcher Siedepunktserniedrigung kann man beim Arbeiten unter vollem Membranpumpenvakuum rechnen?
23. Welche Siedepunktserniedrigung ist im Ölpumpenvakuum, das im Bereich von  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  hPa (Torr) liegt, zu erwarten?
24. Bei der Destillation im Vakuum wird die Olive des Vorstoßes an die Membran- oder Ölpumpe angeschlossen. Ist die Länge des Vakuumschlauches hierbei von Bedeutung?
25. Warum sollten Sie vor allem bei Destillationen im Vakuum darauf achten, dass der Auslauf Ihrer Destillationsbrücke, insbesondere bei Verwendung von Mikrodestillen, nicht zu kurz ist?

26. Bei jeder Destillation unter vermindertem Druck muss der Druck gemessen und mitprotokolliert werden, da Druckschwankungen zu Änderungen des Siedepunkts während der Destillation führen. Wo und wie wird das Manometer an die Apparatur angeschlossen?
27. Warum müssen Sie bei der Destillation im Vakuum immer eine Sicherheitsflasche (*Woulff'sche Flasche*) zwischen Apparatur und Vakuumpumpe schalten?
28. Beschreiben Sie, wie Sie bei Destillationen im Vakuum die Dichtigkeit Ihrer Apparatur vor Beginn der Destillation prüfen?
29. Muss man bei Vakuumdestillationen erst das Vakuum anlegen und dann aufheizen oder umgekehrt erst aufheizen und dann das Vakuum anlegen?
30. Sollte man die Apparatur nach einer Vakuumdestillation erst abkühlen lassen bevor man belüftet? Begründung!
31. Angenommen, beim Anlegen des Vakuums an Ihre Destillationsapparatur beobachten Sie starkes Aufschäumen Ihres Destillationsgutes. Was kann der Grund hierfür sein? Was ist zu tun?
32. Bei Siedepunktunterschieden von weniger als 60 – 80 °C führt eine einfache Destillation nicht mehr zur Auftrennung eines Gemisches in die reinen Komponenten. Wodurch gelingt in solchen Fällen meist eine Trennung oder wenigstens eine Anreicherung der Komponenten?
33. Stellt bei „normalen“ Destillationen das azeotrope Verhalten zweier Komponenten ein Problem dar? Erläutern Sie Ihre Antwort!
34. Nennen Sie ein Beispiel, wo die Azeotropbildung wertvoll sein kann!

## 6 Klassische Methoden zur Identifizierung und Charakterisierung von Substanzen

### Grundlagen:

Lit. 1: Kapitel 3 "Klassische Methoden zur Identifizierung und Charakterisierung von Substanzen"

### 6.1 Schmelzpunkt

Der Schmelzpunkt ist eine leicht zu bestimmende Konstante fester, kristalliner Substanzen. Eine Verbindung gilt als rein, wenn sie einen "scharfen" Schmelzpunkt aufweist, d.h. in einem kleinen Temperaturbereich von höchstens 0.5 - 1 °C schmilzt. Verunreinigte Substanzen schmelzen "unscharf", d.h. in einem größeren Temperaturbereich.

### Aufgaben:

Messen Sie den Schmelzpunkt von reiner Benzoesäure, die Sie beim Assistenten erhalten, mit dem

a) Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP10 der Fa. Scientific

*(Beachten Sie die Bedienungsanleitung am Gerät!)*

b) Kofler-Mikroheiztisch

*(Verwenden Sie nur einige Kriställchen. Bedenken Sie dass es sich hierbei um einen bereits korrigierten Schmelzpunkt handelt. Beachten Sie die Bedienungsanleitung am Gerät!)*

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes gibt man eine Probe der Substanz in ein Schmelzpunkt-röhrchen (beim Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Thiele und beim SMP10 der Fa. Scientific) oder zwischen zwei Deckgläschen (beim Kofler-Mikroheiztisch). Dann ermittelt man zunächst den ungefähren Schmelzpunkt. mit relativ hohen Aufheizraten (ca. 10-15 °C/min) und nach Abkühlen des Geräts auf etwa 20 °C unterhalb des abgeschätzten Schmelzpunktes führt man die exakte Messung mit einer frischen Probe und langsamer Aufheizgeschwindigkeit (ca. 1-2 °C/min) durch. Das Schmelzen beginnt, sobald feuchte Stellen an der Glaswand des Schmelzpunkt-röhrchens auftreten bzw. sich die Ecken und Kanten der Kristalle abrunden. Es endet, wenn die gesamte Probe vollständig geschmolzen ist. *(Achten Sie vor allem bei unsauberen Substanzen oder Substanzgemischen, ob nicht schmelzende Bestandteile in der Schmelze verbleiben.)* Neben dem Schmelzintervall (Beginn bis Ende des Schmelzvorgangs) müssen Sie auch alle weiteren Veränderungen der Probe protokollieren, wie z.B. Sintern = Zusammenbacken der Substanz ohne zu schmelzen, Gasentwicklung, Verfärbung, Zersetzung und Sublimation, da hieraus Rückschlüsse auf Verunreinigungen oder auf chemische bzw. physikalische Charakteristika möglich sind.

Vergleichen Sie die Ergebnisse an den unterschiedlichen Messgeräten sowie das Ergebnis der reinen Benzoesäure mit der von Ihnen im Kapitel 5 isolierten Benzoesäure. Welche Schlussfolgerungen können Sie ziehen? Können Sie Ihrem Thermometer vertrauen?

### Fragen:

1. Angenommen, Sie haben durch eine Umkristallisation Ihres Rohproduktes Kristalle erhalten, deren Reinheit (und Identität) Sie durch Schmelzpunktmessung nachweisen wollen. Was müssen Sie sicherstellen, bevor Sie überhaupt an das Schmelzpunktmessen denken können?
2. Wie groß sollte die Aufheizgeschwindigkeit beim Messen des Schmelzpunktes im Bereich des Schmelzpunktes maximal sein?

- Wie gehen Sie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes einer Ihnen unbekanntem Substanz vor?
- Woran erkennt man Beginn und Ende des Schmelzintervalls?
- Warum ist es wichtig, dass man bei der Angabe des Schmelzpunktes immer auch das Lösungsmittel nennt, aus dem die Substanz auskristallisierte.
- Was versteht man unter einem "korrigierten" Schmelzpunkt?
- Ist der Schmelzpunkt, den man am Kofler-Mikroheiztisch bestimmt, korrigiert?
- Wie kann man einen Mischschmelzpunkt zum Nachweis der Identität einer synthetisierten Probe mit authentischem Material nutzen.
- Angenommen, Ihr gemessener Schmelzpunkt weicht deutlich vom Literaturschmelzpunkt ab. Was tun Sie?
- Wie wirken sich Verunreinigungen in einer Substanzprobe auf deren Schmelzpunkt aus?
- Angenommen, Ihre Messung ergibt einen Schmelzpunkt, der z.B. 2° über dem Literaturschmelzpunkt liegt. Woran könnte das liegen?
- Warum kann ein Racemat einen anderen Schmelzpunkt haben, als die dazugehörigen Enantiomere?

## 6.2 Siedepunkt

### Fragen:

- Mit der Methode von Siwolobow können Sie den Siedepunkt einer Substanz im Mikromaßstab bestimmen. Erläutern Sie die Vorgehensweise! (Lit. 1, Kapitel 3.2)
- Wie kann man eine Siedekapillare herstellen?
- In "konventionellen" Apparaturen können Sie den Siedepunkt auch im Makromaßstab bestimmen. Wie tief sollte hierbei der Kolben in das Heizbad eintauchen? Erläutern Sie Ihre Antwort!
- Wie ändert sich der Siedepunkt bei vorhandener Verunreinigung?

## 6.3 Brechungsindex

### Grundlagen:

Lit. 1, Kapitel 3.3 "Bestimmung des Brechungsindex"

Lit. 4, S. 82

### Aufgaben:

Bestimmen Sie den Brechungsindex von Mesitylen am Refraktometer

- bei 20°C.
- Geben Sie zu Ihrer Substanzprobe von Mesitylen 1 Tropfen Methyl-*tert*-butylether und messen Sie erneut den Brechungsindex bei 20 °C.

Stellen Sie hierzu zunächst sicher, dass die gewünschte Temperatur eingestellt und auch am Refraktometer selbst eingehalten wird. Anschließend wird der Brechungsindex (entsprechend der beiliegenden Bedienungsanleitung) gemessen.



### Fragen:

- Warum dürfen Sie entgegen der Literatur 1 die Substanzprobe nur mit dem Teflonstift, nicht aber mit einem Glasstab oder einer Pipette auf das Prisma des Refraktometers aufbringen?

2. Wie verändert sich der Brechungsindex, wenn die Temperatur bei der Messung  $1^\circ$  über dem Literaturwert liegt?
3. Wie stark darf die Temperatur bei der Messung schwanken, damit noch eine Genauigkeit bei der Messung von 0.0001 erreicht werden kann?
4. Angenommen, Ihr gemessener Brechungsindex liegt 0.0020 unter dem Literaturwert. Woran könnte dies liegen?
5. Angenommen, Ihre Substanzprobe enthält noch Reste des zuletzt verwendeten Lösungsmittels. Ändert sich dadurch der Brechungsindex? Wenn ja, wie?
6. Eine Substanz habe den Brechungsindex  $n_D^{20} = 1.3678$ . Welchen Wert erwarten Sie, wenn Sie den Brechungsindex dieser Substanz nun bei  $25^\circ\text{C}$  messen? Gibt es hierzu eine Faustregel? Wenn ja, geben Sie diese Faustregel an!
7. Zum Justieren des Refraktometers bestimmt man den Brechungsindex von Wasser bei  $20^\circ\text{C}$ . Wo liegt dieser?

## 7 Synthese von Acetylsalicylsäure (Aspirin) aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid

**Achtung:** Sie dürfen mit dem Versuch erst beginnen, wenn Ihr Assistent die Apparatur abgenommen hat und Sie in einem Kolloquium gezeigt haben, dass Sie über das nötige theoretische Wissen verfügen.

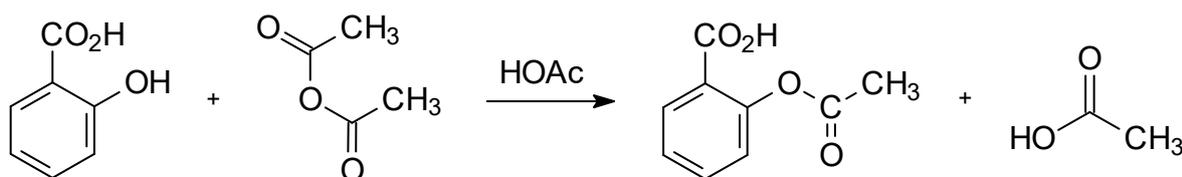
### Aufgabe:

Jeder Student synthetisiert Acetylsalicylsäure und beschreibt die Synthese im Protokollheft. Für die Ansatzgröße soll Variante A, B, C oder D gewählt werden. In der Versuchsvorschrift finden Sie außerdem nicht alle wünschenswerten Angaben, d.h.

- Sie finden keine Angaben über wichtige physikalischen Daten und das Gefahrenpotential der Edukte und Produkte. Diese müssen Sie selbst herausfinden und in Ihr Protokoll übernehmen.
- Sie finden keine Angaben dazu, in welcher Apparatur die Reaktion durchgeführt werden soll. Lesen Sie deshalb zunächst die Versuchsdurchführung und alle dazugehörigen Fragen komplett durch und entscheiden Sie sich erst dann, welche Apparatur Sie verwenden wollen.
- die Menge der eingesetzten Edukte ist nur als Stoffmenge (in mmol bzw. mol) angegeben. Sie müssen also vor Beginn des Versuchs zunächst die Stoffmenge in Gramm-Angaben und bei Flüssigkeiten zusätzlich in Milliliter -Angaben umrechnen.
- die Reaktionsdauer ist nicht angegeben. Sie müssen durch dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle selber feststellen, wann die Reaktion vollständig ist.
- das Rohprodukt wird umkristallisiert, wobei mehrere Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische genannt sind, die aber nicht alle gleichermaßen geeignet sind.

Sollten Sie aufgrund dieser fehlenden Angaben Probleme bei der Durchführung des Versuchs haben, diskutieren Sie diese mit Ihren Assistenten und Kommilitonen und lesen Sie vor allem die entsprechenden Kapitel in der Literatur (v.a. Lit.1 bis Lit. 6) zum praktischen Arbeiten nach.

### Reaktionsgleichung:



Salicylsäure

Essigsäureanhydrid

Acetylsalicylsäure

Essigsäure

(Ac<sub>2</sub>O)

(Aspirin)

(HOAc)

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(MG 138.2  $\frac{g}{mol}$ )(MG 102.1  $\frac{g}{mol}$ )(MG 180.2  $\frac{g}{mol}$ )(MG 60.1  $\frac{g}{mol}$ )

### Ansatzgröße:

Variante	Ac <sub>2</sub> O x <sub>1</sub>	HOAc x <sub>2</sub>	Salicylsäure x <sub>3</sub>	Wasser x <sub>4</sub>	Zeit y [h]
A	111 mmol	177 mmol	90 mmol	2.52 mol	
B	123 mmol	197 mmol	100 mmol	2.80 mol	
C	135 mmol	217 mmol	110 mmol	3.08 mol	

D	148 mmol	236 mmol	120 mmol	3.36 mol	
E	160 mmol	256 mmol	130 mmol	3.64 mol	2 h

Durchführung:<sup>1,2)</sup>

In eine trockene<sup>3)</sup> Reaktionsapparatur<sup>4)</sup> werden mit einem Messzylinder und Trichter  $x_1$  mmol<sup>5)</sup> Essigsäureanhydrid und  $x_2$  mmol<sup>5)</sup> Eisessig gefüllt.

Unter Rühren werden nun bei Raumtemperatur  $x_3$  mmol<sup>5)</sup> Salicylsäure portionsweise über einen aufgesetzten Pulvertrichter zugegeben. Der Pulvertrichter wird entfernt, die Schlifföffnung mit einem Schliffstopfen verschlossen und  $y$  h unter Rühren im siedenden Wasserbad<sup>6)</sup> erhitzt.

Wenn die DC-Kontrolle des Reaktionsgemisches anzeigt<sup>7)</sup>, dass keine Salicylsäure mehr vorhanden ist, lässt man die Apparatur abkühlen und ersetzt anschließend den Rückflusskühler durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich. Danach werden  $x_4$  mol<sup>5)</sup> dest. Wasser innerhalb von etwa 10 Minuten zugetropft. Der Reaktionskolben wird nun im Eisbad auf 20°C gekühlt und bei dieser Temperatur etwa 30 Minuten weitergerührt. Nach dieser Zeit hat sich die rohe Acetylsalicylsäure als farbloser Niederschlag abgeschieden.

Der Niederschlag wird auf einem Büchnertrichter geeigneter Größe abgesaugt und auf dem Trichter zweimal mit je 30 ml (bei Variante B) kaltem dest. Wasser nachgewaschen. Der Rückstand wird mit einem breiten Spatel oder mit dem flachen Kopf eines Glasstöpfels 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 Vakuumexsikkator<sup>8)</sup> die Ausbeute (in g und %) und der Schmelzpunkt bestimmt.

Zur Umkristallisation prüfe man in einem kleinen Reagenzglas Wasser, Ethanol und das Gemisch aus Wasser/Ethanol = 2:1 auf ihre Eignung<sup>9,10)</sup>. (*Beachten Sie, dass Sie nur dann brauchbare Aussagen machen können, wenn Sie stets gleiche Menge an Rohprodukt mit gleichen Mengen an Lösungsmittel versetzen!*) Hat sich das Rohprodukt in der Siedehitze vollständig im Lösungsmittel gelöst, lässt man die Lösung langsam bis auf Raumtemperatur abkühlen und kühlt anschließend zur Vervollständigung der Kristallisation noch etwa 15 Minuten mit einem Eisbad. Das Kristallinat wird wieder über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit etwa 30 ml (bei Variante B) kaltem Lösungsmittel/Lösungsmittelgemisch nachgewaschen<sup>11)</sup> und scharf abgepresst.<sup>12)</sup> Man trocknet<sup>13)</sup> im Vakuumexsikkator<sup>8)</sup> und bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt.<sup>14)</sup> Zur weiteren Charakterisierung muss außerdem ein IR-Spektrum gemessen und ausgewertet werden.

**Fragen zur Versuchsdurchführung:**

- 1) Machen Sie Angaben zu wichtigen physikalischen Daten und zum Gefahrenpotential der Edukte und Produkte.
- 2) Müssen Sie im Abzug arbeiten?
- 3) Warum sollte die Reaktionsapparatur trocken sein?
- 4) Welche Apparatur ist zur Durchführung der Reaktion geeignet?
- 5) Rechnen Sie die Mol-Angaben in Gramm und bei Flüssigkeiten zusätzlich in Milliliter um!
- 6) Was ist damit gemeint? Darf man auch ein Ölbad verwenden?
- 7) Wann ist die Reaktion beendet?  
Ergänzen Sie für die von Ihnen durchgeführte Ansatzgröße den Wert für  $y$  und erkundigen Sie sich bei Ihren Kommilitonen, welche Werte für  $y$  sich bei anderen Ansatzgrößen ergeben!
- 8) Welches Trockenmittel ist hier geeignet?
- 9) Aus welchem Lösungsmittel/Lösungsmittelgemisch wird umkristallisiert?
- 10) Schildern Sie die Vorgehensweise, falls Sie aus dem Ethanol-Wasser-Gemisch umkristallisieren wollen!

- 11) Erläutern Sie, wie man beim Nachwaschen des Kristallisats mit kaltem Lösungsmittel im Einzelnen vorgeht!
- 12) Was versteht man unter "scharf abgepresst"?
- 13) Wann ist die Substanz trocken genug, so dass Schmelzpunkt und Ausbeute bestimmt werden können?
- 14) Welchen Literaturschmelzpunkt hat Acetylsalicylsäure? Wurde in der Literatur aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert?

## 8 Umkristallisation von verunreinigter Adipinsäure

### Hinweis:

Im Folgenden ist die Originalvorschrift der Versuchsanleitung zur Umkristallisation verunreinigter Adipinsäure aus der Abschlussprüfung Teil 1 für Chemielaboranten wiedergegeben.

Ziel der Umkristallisation ist es, unter möglichst geringem Substanzverlust eine optimale Reinigung zu erreichen. Überlegen Sie deshalb bei allen Operationen, ob und wie sie sich auf den Reinigungserfolg und den Substanzverlust auswirken. So können z.B. 1,2 g Aktivkohle bei starker Verunreinigung zu wenig, bei leichter Verunreinigung viel zu viel sein. Sie dürfen also von den Vorgaben in der Versuchsvorschrift abweichen, wenn das Ergebnis dadurch verbessert wird. In Ihrem Protokoll **müssen** Sie die Abweichungen von der Arbeitsvorschrift dann allerdings niederschreiben und begründen.

Jeder Praktikumsteilnehmer erhält **30 g Adipinsäure**, die mit 8 mg Kongorot verunreinigt worden sind:

**Sie dürfen mit dem Versuch erst beginnen, wenn Ihr Betreuer die Apparatur abgenommen hat und Sie in einem Kolloquium gezeigt haben, dass Sie über das nötige theoretische Wissen verfügen.**

### Arbeitsanweisung (2/5 der Originalvorschrift):

30 g verunreinigte Adipinsäure sind unter Verwendung von 1,2 g A-Kohle aus Wasser umzukristallisieren. Die erforderliche Wasserportion ist durch einen Vorversuch zu ermitteln. Das Filtrat wird auf 20 °C abgekühlt und die ausgefallene Adipinsäure abgesaugt. Die Adipinsäure wird dann bei 100 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. (Trockenzeit ca. 3 h)

### Fragen und Anmerkungen:

Wie Sie sehen, ist die Arbeitsanweisung sehr spärlich gehalten. Sie müssen also erst einmal einige Überlegungen anstellen, worauf Sie achten müssen:

- 1) Wie gefährlich sind die verwendeten Chemikalien?

Adipinsäure (= Hexandisäure)	Achtung 	H319	P305 + P351 + P338
Aktivkohle	-----		
Kongorot	Gefahr 	H350, H361d	P201, P281, P308 + P313

- 2) Welches Lösungsmittel wird verwendet?

Im vorliegenden Fall ist das Lösungsmittel, nämlich Wasser, schon angegeben. Wenn dies nicht der Fall ist, muss in Vorversuchen ermittelt werden, welches Lösungsmittel am besten geeignet ist. (Vgl. hierzu Kapitel 5.4) Außerdem sollten Sie in Vorversuchen testen, wie viel Lösungsmittel Sie in etwa benötigen (z.B. durch Auflösen einer definierten Substanzmenge in

heißem Lösungsmittel und Hochrechnen auf den zu erwartenden Gesamtbedarf an Lösungsmittel), damit Sie wissen, wie groß die Gefäße für die Umkristallisation sein müssen.

3) Ist das Edukt trocken und gemörsert?

Damit Sie nach der Umkristallisation bestimmen können, ob es sich lohnt, die Mutterlauge nochmals aufzuarbeiten, müssen Sie die Menge des Rohprodukts (hier identisch mit dem Edukt) im trockenen Zustand bestimmen. Enthält das Rohprodukt noch signifikante Mengen an Lösungsmittel, so führt dies nicht nur zu falschen Ergebnissen bei der Bestimmung der Ausbeute, sondern kann auch großen Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten bei der Umkristallisation haben.

Stellen Sie auf jeden Fall sicher, dass die Substanz gemörsert ist, da sich größere Substanzbrocken deutlich schlechter lösen und zu einem Mehrverbrauch an Lösungsmittel und größerem Zeitbedarf der Umkristallisation führen.

4) In welcher Apparatur soll die Umkristallisation durchgeführt werden?

Einfache Umkristallisationen ungiftiger Substanzen mit Wasser als Lösungsmittel werden z.T. auch heute noch in einem großen Becherglas durchgeführt. Eine Umkristallisationsapparatur mit Rückflusskühler ist aber fast immer die bessere Wahl, da Sie so bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzen können, ohne dass größere Mengen an Lösungsmittel verdampfen. (Achtung: Die meisten organischen Lösungsmittel sind zudem hochentzündlich und viele bilden sehr giftige Dämpfe.) Ihr Kolben sollte hierbei groß genug sein und einen NS29-Schliff haben, da Substanzreste dann leichter heraus gespült werden können.

5) Wie geht man beim Lösen der Substanz vor?

Die Substanz in wenig Lösungsmittel suspendieren und unter Rühren erhitzen. Dann Lösungsmittel nach und nach zugeben!

6) Woher weiß ich, wann ich Aktivkohle verwenden soll?

Ist die Lösung bei der Umkristallisation sehr dunkel bzw. farbig (farbliche Verunreinigung) oder enthält sie kleine Mengen teerartige Verunreinigungen, kann man durch Verwendung von Aktivkohle einen deutlichen Reinigungseffekt erzielen. Die Wirksamkeit von Aktivkohle ist in polaren Lösungsmitteln am größten und nimmt in der Reihenfolge

Wasser > Methanol > Ethanol > Aceton > Chloroform  
ab.

7) Welche Aktivkohle ist am besten geeignet?

Die Aktivkohle soll eine möglichst große Oberfläche haben, also nicht zu grobkörnig sein, aber bei der abschließenden Heißfiltration noch vollständig entfernt werden können. Im Praktikum hat sich das Aktivkohlepulver von Merck bewährt.

8) Wie viel Aktivkohle benötigt man und wie gibt man die Aktivkohle zu?

Aktivkohle darf **nie zu überhitzten Lösungen** gegeben werden, weil Aktivkohle Siedeverzüge aufheben kann und es dann zu einem heftigen Aufsieden kommt. Aus Aktivkohle werden außerdem in der Wärme größere Mengen Luft freigesetzt, die die Flüssigkeit heftig aufschäumen lassen.

Wenn sich die Substanz bei der Umkristallisation in der Siedehitze im zugesetzten Lösungsmittel vollständig gelöst hat, lässt man deshalb die heiße Lösung einige Augenblicke abkühlen und gibt dann etwa 2 Gew.% Aktivkohle in kleinen Portionen zu. Zur Beseitigung leichter Trübungen oder schwacher Verfärbungen reicht meistens eine Spatelspitze Aktivkohle pro 100 ml Lösung aus. Nimmt man zuviel Aktivkohle, besteht die Gefahr, dass erhebliche Anteile des Hauptproduktes mit adsorbiert werden.

Zum Abschätzen, ob die zugegebene Menge an Aktivkohle ausreichend ist, funktioniert bei farbigen Verunreinigungen manchmal auch folgende Vorgehensweise: Man schaltet den Rührer aus, dreht das Ölbad herunter und wartet bis sich die Aktivkohle in der Lösung etwas abgesetzt hat. Ist die überstehende Lösung dann farblos, war die zugegebene Menge an Aktivkohle ausreichend. Erkennt man hier noch eine deutliche Färbung kann man ggf. nochmal etwas Aktivkohle zugeben.

**Achtung:** In der Originalvorschrift (siehe oben) steht, dass zur Umkristallisation 1,2 g Aktivkohle eingesetzt werden sollen. Solche Mengenangaben sind allenfalls als Hinweise zu verstehen, nicht aber als Handlungsanweisungen und müssen daher kritisch hinterfragt werden. In der Regel werden Sie zur Erzielung eines optimalen Ergebnisses von derartigen Angaben abweichen müssen. In diesem Fall versteht es sich dann aber von selbst, dass die tatsächlich benötigte Menge an Aktivkohle im Protokoll vermerkt und die Abweichung von der Originalvorschrift begründet wird.

9) Wie lange muss man die Lösung mit Aktivkohle erhitzen?

Man erhitzt ca. 3 Minuten (nur hochviskose Systeme brauchen mehr Zeit) unter Rühren zum Sieden. Die oberflächenreichen Adsorbentien fördern die Zersetzung. Unnötig längeres Kochen sollte daher vermieden werden.

Tipp: Sollen unerwünschte Oxidationen verhindert werden, ist die Kohle bei Behandlung leicht oxidierbarer Verbindungen vorher durch Kochen mit wenig reinem Lösungsmittel zu entlüften.

10) Wie bekommt man die Aktivkohle wieder aus der Lösung?

Hierzu wird die Lösung heißfiltriert. Dieser Schritt ist oft problematisch, weil die Verbindung während der Filtration auskristallisieren kann. Um diese Gefahr zu minimieren, sollten folgende Punkte beachtet werden:

- Erwärmen Sie den Büchner-Trichter oder eine Glasfilternutsche (ggf. auch die Saugflasche, die dann auf eine wärmeisolierte Unterlage gestellt werden soll) im Trockenofen. Der Trichter sollte einen möglichst dicken, kurzen Auslauf besitzen.
- Geben Sie ggf. noch etwa 5% des Lösungsmittels zur heißen gesättigten Lösung (nur, wenn nicht zuvor schon zuviel Lösungsmittel eingesetzt worden ist) und erhitzen Sie Ihre Lösung nochmals zum Rückfluss. Erst wenn alles zur Abfiltration bereit steht, wird das Heizbad von der Umkristallisationsapparatur entfernt.
- Stellen Sie für den Fall, dass der Büchner-Trichter verstopft, heißes Lösungsmittel bereit.
- Es darf nur ein sehr schwacher Unterdruck angelegt werden. Den Vakuumabsperrhahn also nur kurz öffnen. Bei zu starkem Unterdruck verdampft Lösungsmittel und der Filter verstopft.
- Falls beim Heißfiltrieren die feinpulverige Aktivkohle teilweise durch den Filter läuft, gibt man zusätzlich etwas Kieselgur in die Lösung und führt die Heißfiltration erneut durch.

Anschließend verfährt man wie bei der klassischen Umkristallisation.

11) In der Versuchsvorschrift steht, dass die Adipinsäure bei 100 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet wird. Wie können Sie die Trocknung schonender ausführen?

In der modernen organischen Synthese werden Substanzen nur noch selten im Trockenschrank getrocknet. In der Regel zieht man das Trocknen im Exsikkator vor, da die Substanz hier thermisch weniger stark belastet wird.