

Standardoperationen: Destillieren, Umkristallisieren und Dünnschichtchromatographie

Arbeitstechniken und Methoden:

Destillation, Umkristallisation. Informieren Sie sich über diese Verfahren im „Organikum“ oder einem anderen geeigneten Lehrbuch!

Chemikalien:

- Feststoffgemisch unbekannter Zusammensetzung (3 g)
- aus 2 Komponenten bestehendes Flüssigkeitsgemisch unbekannter Zusammensetzung (50 mL)
- Aceton
- Toluol
- verschiedene Lösungsmittel
- DC-Karte
- Kieselgel mit Indikator

Warnhinweise:

- a) Das Feststoffgemisch ist gesundheitsschädlich. Die Hauptkomponente ist leicht durch die Haut resorbierbar. Durch die Färbung besteht aber eine gute Warnwirkung.
- b) Flüssiges Substanzgemisch: Beide Komponenten sind leicht entzündlich. Die Dämpfe können mit der Luft explosionsfähige Gemische bilden. Vor allem die höher siedende Komponente verursacht beim Einatmen Benommenheit

Für die zu verwendenden Lösungsmittel siehe die Ihnen ausgehändigte Skripte „Allgemeine Gefahstoffliste“!

Ausführung:

1) Reinigung des Feststoffes:

Vorprobe:

Bestimmen Sie den Schmelzpunkt, bzw. Schmelzbereich des Feststoffgemisches! (Das Schmelzen beginnt, sobald feuchte Stellen an der Glaswand zu erkennen sind! Es endet, wenn der Stoff vollständig aufgeschmolzen ist. Achten Sie bei dem Substanzgemisch darauf, ob nicht schmelzende Bestandteile in der Schmelze verbleiben!)

Bestimmung der Komponentenzahl durch Dünnschichtchromatographie:

Hinweis:

DC-Karten adsorbieren insbesondere bei längerem Liegenlassen im Labor soviel Substanz aus der Luft, dass die unter UV-Licht zu beobachtende Fluoreszenz bereits mehr oder weniger gelöscht ist. Substanzflecken können dann kaum noch erkannt werden. Lagern Sie deshalb keine DC-Karten im Labor, sondern holen Sie sich diese frisch aus der DC-Schachtel bei der UV-Lampe am Assistententisch!

Versuchen Sie, eine kleine Probe des Substanzgemisches in einem kleinen Reagenzglas in Toluol zu lösen. Gelingt Ihnen die vollständige Auflösung des Stoffes in diesem oder in irgendeinem anderen Lösungsmittel? Ziehen Sie Schlussfolgerungen! Markieren Sie auf einer zurechtgeschnittenen (ca. 2 x 6,67 cm – siehe Vorlage bei der UV-Lampe) Mikrodünnschichtplatte (Kieselgel mit Indikator auf Aluminium) etwa 1 cm vom unteren Rand entfernt mit einem weichen Bleistift eine Startlinie! Tragen Sie mit einer zuvor präparierten Kunststoffkapillare (beim jeweiligem Assistenten nachfragen) die klare Toluol-Lösung in die Mitte Ihrer Startlinie auf! Achten Sie darauf, dass Sie einen ganz kleinen Substanzfleck erhalten (*Warum?*)! Lassen Sie gründlich ablüften(!) (*Warum?*) und kontrollieren Sie unter der UV-Lampe, ob Sie eine deutliche Fluoreszenzlöschung erkennen können! (Andernfalls muss weitere Substanz aufgetragen werden).

Entwickeln Sie das Chromatogramm in einer DC-Kammer (Verwenden Sie dazu die Färbekammer Ihrer Grundausstattung!). Denken Sie daran, die Kammer mit dem vorgesehenen Deckel zu verschließen ist (*Warum?*)! (*Warum wäre es empfehlenswert, die Kammer mit Filterpapier auszukleiden*). Verwenden Sie als Laufmittel Toluol, ggfls. Auch Toluol/Aceton 9:1. Markieren Sie sofort nach der Entnahme des fertig entwickelten Chromatogramms die Laufmittelfront mit dem Bleistift, lassen Sie gründlich ablüften (s.o.) und markieren Sie die beim Betrachten der Karte unter UV-Licht sichtbaren Fraktionen!

- **Die DC-Karte wird in Originalgröße ins Protokoll übertragen!**

Umkristallisieren:

Prüfen Sie in kleinen Reagenzgläsern Toluol, Aceton und Wasser auf ihre Eignung zur Umkristallisation des Substanzgemisches. Prüfen Sie dazu die Löslichkeit des Gemisches in der Kälte und in der Siedehitze. (Erhitzen Sie mit einem Wasser- oder PEG-Bad und halten Sie das Reagenzglas mit einer Reagenzglasklammer, die Öffnung von Personen abgewandt. Organische Lösungsmittel neigen zum „Stoßen“, wodurch bei einer offenen Flamme leicht Brände ausgelöst werden können). Achten Sie vor allem darauf, ob die in der Hitze gelöste Substanz in der Kälte (Eisbad) wieder ausfällt!

Führen Sie mit dem von Ihnen ausgewählten Lösungsmittel die Umkristallisation durch! Legen Sie dazu 3 g der Festsubstanz in einem Rundkolben (NS 29! *Warum nicht NS 14.5?*) vor! Geben Sie etwas Lösungsmittel hinzu, setzen Sie einen Rückflusskühler auf und erwärmen Sie in einem geeigneten Bad (*Welches?*) derart, dass die Oberkante der Badflüssigkeit sich auf jeden Fall unterhalb des Flüssigkeitsspiegels im Kolben befindet! (*Warum? Welchen Fehler machen Sie, wenn Sie diesen Hinweis nicht beachten?*).

Wenn die Mischung im Kolben aufsiedet, geben Sie durch den Kühler weiteres Lösungsmittel hinzu, bis Sie eine heiß gesättigte Lösung erhalten! 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 jedoch auf mögliche unlösliche Rückstände entsprechend dem Ergebnis Ihrer Vorproben! Von eventuell Ungelöstem wird heiß (Faltenfilter, Glasrichter vorher kurz in den Trockenschrank stellen) in einen Rundkolben abfiltriert.

Wenn Ihnen die Substanz dabei bereits im Trichter ausfällt, können Sie alternativ auch erst mit einer großen Lösungsmittelmenge auslaugen, normal filtrieren und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer den nunmehr von unlöslichen Rückständen befreiten Niederschlag umkristallisieren. Dieses Verfahren ist weniger fehlerträchtig und erfordert kaum mehr Zeit, dafür aber einen erheblich größeren Materialeinsatz.

Der Kolben mit der heiß gesättigten Lösung wird verschlossen und *langsam* (*Warum?*) auf Raumtemperatur abgekühlt. Je nach verwendetem Lösungsmittel wird die Kristallisation durch Einstellen ins Kühlfach oder Tiefkühlfach vervollständigt. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt (Verwenden Sie eine entsprechende Nutsche! Feuchten Sie das Filterpapier vorher mit Lösungsmittel an! Waschen Sie mit wenig vorgekühltem Lösungsmittel nach! Heben Sie die vereinigten Filtrate bis zur Ausbeutebestimmung auf!). Der erhaltene Feststoff wird über Nacht im evakuierten Exsikkator getrocknet (*Ist es sinnvoll, ein Trockenmittel zu verwenden? Wenn ja welches?*). Bestimmen Sie die Ausbeute des Produktes und dessen Schmelzpunkt!

Ausbeute: g Schmelzpunkt: °C

Falls die Ausbeute unbefriedigend ist: Ziehen Sie das Lösungsmittel der Mutterlauge am Rotationsverdampfer ab und kristallisieren Sie den Rückstand erneut um!

Ausbeute: g Schmelzpunkt: °C

Kontrollieren Sie die erhaltenen Fraktionen dünnenschichtchromatographisch auf Einheitlichkeit (DC-Karten als Beleg ins Protokoll abmalen! Ist dies der Fall und haben beide Fraktionen den gleichen Schmelzpunkt, so werden sie vereinigt. Sind die Substanzen nicht einheitlich, bzw. der Schmelzpunkt nicht scharf, so muss nochmals umkristallisiert werden.

2) Destillation

Hinweise:

Sie sollen sich bei dieser Aufgabe mit der Leistungsfähigkeit einer einfachen Destillationsapparatur bzw. mit der verbesserten Trennleistung einer *Vigreux*-Kolonnen vertraut machen. Sie sollen ferner Fehler bei einer falschen Durchführung erkennen lernen! Arbeiten Sie bei diesem Versuchsteil zu zweit, wobei je einer die nachfolgende Destillation mit, der andere ohne *Vigreux*-Kolonnen durchführen soll. Stellen Sie die entsprechend der nachfolgenden Anleitung anzufertigenden Siedekurven für die Destillation mit und ohne Kolonnen einander durch Auftragen in einem gemeinsamen Diagramm gegenüber! Ist bei einem anderen Praktikanten die Trennung wesentlich besser gelungen (*Woran erkennen Sie das?*), so zeichnen Sie dessen Kurve ebenfalls in das Diagramm ein und diskutieren Sie mögliche Fehler!

In einer kleinen Destillationsapparatur (NS 14.5) wahlweise mit oder ohne *Vigreux*-Kolonnen werden in einem 100-mL-Kolben 50 mL des Lösungsmittelgemisches vorgelegt. Bei eingebauter Kolonne wird diese mit Zellstoff und Alufolie (locker umwickeln!) gründlich isoliert. Verwenden Sie als Vorlage ausnahmsweise keinen Rundkolben sondern einen Messzylinder!

- Die Graduierung des Messzylinders Ihrer Grundausstattung beginnt üblicherweise erst ab 10 mL. Für diesen Versuch sollen Sie aber die Siedetemperatur gegen das Destillationsvolumen graphisch auftragen und müssen deshalb so früh wie möglich das Destillationsvolumen ermitteln. Extrapolieren Sie deshalb die Graduierung auf dem Messzylinder, indem Sie mit einem dünnen Filzstift äquidistant weitere Skalenstriche am unteren Ende anfügen!

Das Gemisch wird mit einem PEG-Bad unter Rühren (Schutz vor Siedeverzügen) erwärmt (Das Bad muss, falls erforderlich, rasch zu entfernen sein! Verwenden Sie zu diesem Zweck eine Hebebühne o.ä.). Der Siedebeginn liegt bei ca. 80 °C.

- Beobachten Sie vor allem den Siedebeginn! Sie werden dabei feststellen, dass der Dampf über dem Lösungsmittel allmählich hochsteigt bis in den Destillationsaufsatz hinein. Unterhalb der Dampfgrenze können Sie einen kräftigen Rücklauf bemerken, weil der heiße Dampf die Glaswände erst erwärmen muss und dabei zu einem erheblichen Teil wieder kondensiert.

- Fassen Sie die Apparatur ober- und unterhalb der Dampfgränze an: Das Glas ist unterhalb heiß und direkt darüber noch völlig kalt. Erreicht der Dampf das Thermometer, so zeigt dies einen Temperatursprung von Raumtemperatur auf den Siedebeginn. Einen Augenblick später werden Sie den ersten Destillationstropfen in den Messzylinder fallen sehen.
- Wichtig: Das Trennergebnis Ihrer Destillation hängt entscheidend davon ab, dass Sie ganz langsam destillieren!! Überwachen Sie die Badtemperatur und „schleichen“ Sie sich an die erforderliche Temperatur (Faustregel: ca. 10 °C über der Siedetemperatur) langsam heran! Die Destillationsgeschwindigkeit darf 1 Tropfen pro Sekunde nicht überschreiten!

Notieren Sie Ihre Destillationsgeschwindigkeit in mL/min! Läuft die Destillation zu schnell, so können Sie die zugeführte Wärmemenge augenblicklich durch Absenken des Heizbades reduzieren. Tragen Sie in einem Diagramm die Siedetemperatur gegen das Destillationsvolumen auf! Wechseln Sie die Vorlage, wenn Sie der Meinung sind, dass nur die höher siedende Substanz überdestilliert (Der Siedepunkt der 2. Substanz liegt ca. 30 °C höher. Bei welcher Temperatur sollten Sie die Vorlage wechseln?). Es schadet nicht, wenn Sie versehentlich zu früh gewechselt haben. Fraktionieren Sie ein weiteres Mal und vereinigen Sie Ihre Fraktion entsprechend nach einer Beurteilung Ihrer Siedepunkte und Brechungsindices!). Bestimmen Sie Ausbeute und Brechungsindex der beiden getrennten Komponenten und geben Sie den Siedepunkt (bzw. Siedebereich) an! Messen Sie den Brechungsindex exakt bei 20 °C (Thermometer am Refraktometer kontrollieren!)! Versuchen Sie nicht, den falsch bestimmten Wert mit „Näherungsformeln“ auf die richtige Temperatur umzurechnen!

	Ausbeute in mL	Siedebereich in °C	n_D^{20}	Anteil in %
Fraktion 1				
Fraktion 2				

Fragen vor Ausführung des Versuches:

1. Welche physikalische Stoffeigenschaft ist die wesentliche Ursache für die chromatographische Auftrennung eines Substanzgemisches auf einer Kieselgelplatte? Wie weit sollte ein Substanzgemisch laufen, damit der Trenneffekt optimal ist? Ist der Schluss zulässig, dass eine Substanz einheitlich ist, die im entwickelten Chromatogramm nur einen einzigen Substanzfleck am Startpunkt oder an der Laufmittelfront zeigt? (Antwort begründen!) Wie ist das Laufmittel zu ändern, um eine Substanz „höher“ laufen zu lassen?
2. Erläutern Sie das Prinzip des Nachweises dünnenschichtchromatographischer Substanzflecken durch Bestrahlen mit UV-Licht! Welche Substanzen können

durch diese Technik erkannt werden? Nennen Sie weitere Methoden zum Sichtbarmachen der Flecken!

3. Welche Eigenschaften muss ein Lösungsmittel für die Umkristallisation eines Stoffes haben? Argumentieren Sie mit Begriffen wie löslich/unlöslich in der Hitze/Kälte jeweils bezüglich Hauptprodukt und Verunreinigungen!
4. Warum muss eine Kolonne bei der Destillation gut isoliert werden?
5. Warum müssen Sie in diesem Versuch keine Ansatztafel anlegen?

Aufgaben nach Ausführung des Versuches:

6. Protokollieren Sie kurz die Versuchsdurchführung!
(Hierzu gehören u.a.: Angabe des Laufmittels für das DC, Auswertung des DC's, Ergebnisse der Vorproben zur Umkristallisation, Durchführung der Umkristallisation mit Angabe von Art und ungefähre Menge des Lösungsmittels, Ausbeute und Ergebnis der Reinheitskontrollen, Siedekurven der Destillation, Destillationsgeschwindigkeit, Angabe der Fraktionierungen, physikalische Daten der Fraktionen und ggfls. Vereinigungen, ferner alle notwendigen Angaben, um die Durchführung für den Leser nachvollziehbar zu machen).

Versuchsprotokolle werden grundsätzlich im Imperfekt erstellt! Es sind grammatikalisch vollständige Sätze (also nicht nur Stichworte) zu verwenden. Chemikalien sind mit ihren Namen und nicht mit ihrer Formel zu benennen.

7. Nehmen Sie ein IR-Spektrum des gereinigten Feststoffes auf! Versuchen Sie Schlussfolgerungen über die strukturelle Beschaffenheit des Stoffes!
8. Bestimmen Sie die Zusammensetzung der beiden Komponenten des Flüssigkeitsgemisches näherungsweise durch die Annahme einer linearen Abhängigkeit des Brechungsindex von der Substanzzusammensetzung. Verfahren Sie ebenso mit den beiden Komponenten Ihres „Destillationspartners“, stellen Sie die Wertepaare einander gegenüber und diskutieren Sie das Ergebnis im Zusammenhang mit den Siedekurven! Die Brechungsindices der beiden reinen Substanzen betragen (bei 20 °C):

$n_D^{20} = 1.4266$ für die niedriger siedende und

$n_D^{20} = 1.4961$ für die höher siedende Komponente

BITTE BEACHTEN SIE, DASS SIE BEI DIESER AUFGABE DAS GESAMTE DATENMATERIAL IHRES DESTILLATIONSPARTNERS MIT VERWENDEN, BZW. GRAPHISCH DARSTELLEN MÜSSEN!

9. Welches moderne analytische Verfahren ermöglicht die quantitative Bestimmung der Komponenten eines Flüssigkeitsgemisches?