

## 1-5 Trennung eines Mehrstoffgemisches durch Extraktion

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien: Mehrstoffgemisch (20 g), Diethylether (ca. 400 ml), Natriumhydrogencarbonat, Natronlauge (5 %ig; *selbst frisch herstellen*), Salzsäure

Wozu dieser Versuch gut ist

Die Trennung von Substanzgemischen durch Ausschütteln zählt zu den Basistechniken des präparativen Experimentierens! Bei diesem Versuch wird dabei die Wasserlöslichkeit bestimmter Komponenten durch die Einstellung eines geeigneten pH-Wertes des Wassers gesteuert. Solche „Kniffe“ kommen bei der präparativen Tätigkeit sehr häufig vor, weshalb Sie sich auch beim späteren Experimentieren immer wieder fragen sollten, ob sich durch pH-Wert-Steuerung Löslichkeiten beeinflussen lassen. Nicht immer muss man „alles durch eine HPLC“ jagen, zumal das Ausschütteln hinsichtlich des möglichen Mengendurchsatzes einer HPLC sogar überlegen ist.

Warnhinweise:

- Die Zündgefahr von Diethylether ist beträchtlich. Informationen finden Sie im Anhang des Sicherheitsskripts.
- Das *Substanzgemisch* ist hautreizend. Die Ätzwirkung von *Salzsäure* und *Natriumhydroxid* sollte Ihnen bereits bekannt sein.

Hinweise zur Arbeitshygiene:

- Schliffverbindungen sind nur dann völlig dicht, wenn sich dort keine Feststoffe befinden. Vor allem, wenn Sie einen Feststoff durch eine bereits gefettete Schlifföffnung füllen, bleibt dieser unweigerlich an den Schliffflächen kleben! Verwenden Sie einen Trichter! Kontrollieren Sie die Schliffflächen nach dem Einfüllen! Schaffen Sie sofort Abhilfe, wenn beim Ausschütteln mit dem Schütteltrichter Substanz austritt!
- Bei diesem Versuch werden relativ hoch konzentrierte Lösungen oft umgegossen. Jeder verkleckerte Tropfen hinterlässt deshalb deutliche Spuren. Ausbildungsziel ist hier u.a., sauberes Arbeiten zu lernen. Halten Sie etwas zum Reinigen der Arbeitsfläche bereit. Sie werden Ihren Arbeitsplatz oft zwischendurch reinigen müssen. Für die saubere und aufgeräumte Arbeitsfläche gibt es gute Noten vom Assistenten!

Hinweise zum Arbeiten mit dem Scheidetrichter:

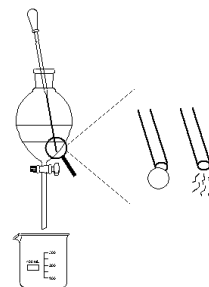
- Anfänger machen mit dem Schütteltrichter fast alles falsch: Er wird nicht richtig gehalten, statt zu schütteln wird ein bisschen geschaukelt, er wird falsch eingespannt oder hingelegt, so dass er zu Bruch geht oder es wird nicht auf mögliche Drucksteigerungen geachtet, wodurch sich der Schütteltrichter aus der Hand sprengt. Schauen Sie sich auf

[http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis\\_webinfos/scheidetrichter/](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_webinfos/scheidetrichter/)

an, wie man den Scheidetrichter beim Schütteln halten muss! Wenn Sie es sich nicht genau einprägen, werden Sie es falsch machen! Wenn Sie nicht richtig schütteln (Schauen Sie sich das kleine Movie auf der genannten WEB-Seite an!), wird Ihnen auch die Trennung nicht richtig gelingen. Das hat leider Konsequenzen bei der abschließenden Umkristallisation: Einige Fraktionen werden dann gar nicht oder nur unter großen Anstrengungen kristallisieren!

- Probleme kann es auch geben, wenn das Material nicht OK ist: Neigt das Küken zum Festfressen oder ist der Schliff nicht ausreichend gefettet (Fetten Sie keine Teflon-Küken!), fehlt die Hahnsicherung oder ist sie nicht richtig verbaut oder passt der Stopfen nicht richtig, kann es vorkommen, dass Sie Ihr Phasengemisch im Scheidetrichter haben, aber nicht wieder herausbekommen oder dass Ihnen vor allem beim Schütteln alles über die Finger läuft, die zu diesem Zweck übrigens unbedingt in Handschuhen stecken müssen. Wenn also alles in einer fürchterlichen Schweinerei auf Ihrer Arbeitsfläche ausartet, kann es natürlich sein, dass Sie noch etwas ungeschickt experimentieren, aber es kann eben auch sein, dass Ihre Gerätschaften nicht in Ordnung sind. Fragen Sie in diesem Fall Ihren Assistenten um Rat!
- Zum Ablassen der Phasen muss der Stopfen entfernt werden, weil die Flüssigkeit nur dann auslaufen kann, wenn oben Luft nachströmt.
- Unter einen Scheidetrichter gehört immer ein ausreichend dimensioniertes Auffanggefäß (Becherglas, Kolben) gestellt, falls der Hahn undicht werden sollte.

Bei jedem Ausschüttelungsvorgang haben Sie es mit einer wässrigen und einer organischen Phase zu tun und es ist Ihre Aufgabe, die Phasen zu identifizieren! Rechenoperationen unter Zuhilfenahme der jeweiligen spezifischen Dichten der Lösemittel sind ein Wagnis, weil alle gelösten Stoffe die Dichten dramatisch beeinflussen können. Die Phasen können dann genau umgekehrt vorliegen, als Sie sich das „ausgerechnet“ hatten - sie können sich sogar bei mehreren Waschvorgängen plötzlich vertauschen! Sie tun also gut daran, bei **jedem** Waschvorgang die



Phasen zu testen! Pipettieren Sie dazu etwas Wasser in die beiden Phasen und beobachten Sie dabei sorgfältig die Pipettenspitze. Tritt eine Wasserblase aus? Dann handelt es sich definitiv um die organische Phase. Schwieriger verhält es sich mit der wässrigen Phase, denn auch hier sehen Sie meistens etwas: Schlierenbildung, weil gelöste Stoffe eben auch die optische Dichte beeinflussen. Wichtig ist, dass sich das herausgedrückte Wasser eben doch mit der Phase mischt.<sup>1</sup>

- Testen Sie die Phasen bei jedem Waschvorgang. Testen Sie immer beide Phasen! Verwerfen Sie die nicht mehr benötigte

<sup>1</sup> Schauen Sie sich dazu die Bilder auf

[http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis\\_webinfos/scheidetrichter/phasen\\_detektieren.html](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_webinfos/scheidetrichter/phasen_detektieren.html) an

Phase erst dann, wenn Sie deren Identität sicher festgestellt haben!

#### Hinweise zum Umkristallisieren

Auch wenn Ihnen die Trennung gut gelungen ist: Die Substanzen kristallisieren leider nicht immer spontan, sondern neigen zum Ausölen. Das ist kein ungewöhnliches Problem und deshalb ist es ein zu lösendes Problem. Halten Sie sich an die Hilfen, die Sie unter

[http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis\\_webinfo/s/umkristallisieren/](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_webinfo/s/umkristallisieren/)

finden.

#### Ausführung:

Das Stoffgemisch (20 g) wird in Diethylether (ca. 150 ml) gelöst. Die Lösung wird der Reihe nach mit den folgenden Lösungen extrahiert:

- Drei Mal mit je 50 ml einer Lösung von 17 g Natriumhydrogencarbonat in Wasser (200 ml). (*Denken Sie an das richtige Schütteln!*) Prüfen Sie nach der letzten Extraktion den pH-Wert der wässrigen Phase! Er sollte sich gegenüber dem pH-Wert der eingesetzten wässrigen Phase nicht wesentlich verändert haben. (*Warum?*) Die erhaltenen wässrigen Extrakte werden vereinigt.
- Drei Mal mit je 50 ml einer 5 %igen wässrigen Natronlauge (*frisch ansetzen! pH-Wert-Kontrolle bei der letzten Extraktion!*). Die erhaltenen Extrakte werden ebenfalls vereinigt.

Verdampfungsverluste des Diethylethers können Sie mit weiterem Lösemittel ergänzen. Die beiden erhaltenen wässrigen, sowie die etherische Phase werden wie folgt aufgearbeitet:

#### **Die Natriumhydrogencarbonatlösung**

wird in einem 500-ml-Gefäß (*am besten ein Becherglas*) sehr vorsichtig (*Warum?*) mit Salzsäure angesäuert. Dabei fällt ein voluminöser Niederschlag aus. (*Geben Sie eine Erklärung!*) Die erhaltene Mischung wird mit zwei Mal mit Diethylether (je 40 ml) extrahiert<sup>2</sup>. Die wässrige Phase wird verworfen (*Ausgussbecken*) und die organische Phase noch zwei Mal mit Wasser gewaschen<sup>3</sup>. Trennen Sie nach dem letzten Waschen die wässrige Phase besonders sorgfältig ab (*warum?*), lassen Sie die organische Phase in einen Rundkolben ab und versetzen Sie zum Trocknen mit etwas Natriumsulfat! (*Woran erkennen Sie, dass die zugegebene Menge an Trockenmittel ausreichend ist? Warum ist es nicht sinnvoll "zur Sicherheit" einfach mit einem großen*

<sup>2</sup> Geben Sie für die erste Extraktion den Ether direkt in die Feststoff/Wasser-Suspension. Sie werde feststellen, dass der Niederschlag sich auflöst (*Warum?*). Die nunmehr 2-phasige flüssig-flüssig-Mischung überführen Sie in den Scheidetrichter.

<sup>3</sup> Wenn Sie irgendeine Phase mit einer anderen „waschen“ sollen, ohne dass dabei Mengen angegeben sind, nehmen Sie in der Regel eine Menge, die ungefähr der Phase entspricht, die „gewaschen“ werden soll. Sie sollten also im Scheidetrichter 2 Phasen von ungefähr gleichem Volumen haben. In bestimmten Situationen ist es nicht ratsam, zu viel Waschflüssigkeit zu nehmen, z.B. wenn der Verteilungskoeffizient Ihres Produkts ungünstig ist. In der Regel werden Sie in solchen Fällen in der Vorschrift lesen: „...wird mit **wenig** xxx gewaschen.“

*Überschuss an Trockenmittel zu versetzen? Warum muss die etherische Lösung überhaupt noch getrocknet werden?)*

#### **Der Natronlaugeextrakt**

wird in gleicher Weise angesäuert und aufgearbeitet.

Die bei der Trennung des Stoffgemisches zurückbleibende **etherische Phase**

wird dagegen lediglich mit Wasser zwei Mal gewaschen und nach sorgfältiger Abtrennung des letzten Waschwassers mit Natriumsulfat versetzt.

Von jeder der drei insgesamt erhaltenen etherischen Lösungen wird das Trockenmittel durch ein Faltenfilter abfiltriert (*Warum nicht abgesaugt?*) und mit etwas Diethylether nachgewaschen. Das zurückbleibende Natriumsulfat lässt man bis zur Trockne im Abzug ablüften. In der Regel kann es mit etwas Wasser aufgelöst ins Ausgussbecken entsorgt werden. Ist es stärker verunreinigt, wird als Betriebsmittelabfall entsorgt<sup>4</sup>.

Das jeweils erhaltene klare Filtrat wird in einem tarierten Kolben im Rotationsverdampfer bis zur Trockne abgedampft und die erhaltene Rohausbeute bestimmt. (*Destillieren Sie bei ca. 800 mbar und einer Heizbadtemperatur von etwa 40 °C! Entnehmen Sie näheres der ausliegenden Anleitung!*<sup>5</sup>)

Notieren Sie die Rohausbeuten aller drei Fraktionen

Die erhaltenen Rohprodukte werden zur Reinigung umkristallisiert. Verwenden Sie für den Hydrogencarbonatextrakt und für den Natronlaugeextrakt Wasser zum Umkristallisieren, dem Sie ein paar Tropfen Ethanol zufügen, um es zu entspannen. (Achten Sie auf das Fließverhalten an der Kolbenwand) Sofern zur Auflösung notwendig, können Sie die Ethanolkonzentration vorsichtig weiter erhöhen. Der etherische Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert! Rechnen Sie vor allem bei dem Stoff des etherischen Rückstandes damit, dass er beim Umkristallisieren ausölt und beachten Sie die dazu angegebene Anleitung! Induzieren Sie die Kristallisation, indem sie auch beim Auskühlen lassen der Mischung fortgesetzt kräftig rühren.

Bestimmen Sie die Reinausbeuten und Schmelzpunkte aller drei Fraktionen!

#### Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie eine Erklärung für die Auftrennung der Substanzen! Welche Eigenschaften erwarten Sie von den drei zu isolierenden Stoffen? Erläutern Sie auch das Löslichkeitsverhalten dieser Stoffe bei den Aufarbeitungsschritten! Geben Sie Beispiele für funktionelle Gruppen, die die erforderlichen Eigenschaften besitzen! Welche funktionellen Gruppen (Beispiele!) müsste eine Substanz haben, die beim Ausschütteln von Diethylether mit **Säure** von der organischen in die wässrige Phase übertritt?

<sup>4</sup> „Verunreinigung“ bedeutet in diesem Fall, dass Ihr Produkt noch am Trockenmittel klebt und Sie besser intensiver hätten nachwaschen sollen.

<sup>5</sup> Diese Werte sind Richtwerte! Hocken Sie nicht stundenlang traurig vor dem Rotationsverdampfer, wenn bei diesen Werten nichts passiert, sondern unternehmen Sie etwas!

2. Sie haben es bei den zu isolierenden Komponenten z.T. mit Stoffen zu tun, die sehr niedrige Schmelzpunkte haben. Welche Probleme erwarten Sie, wenn Sie einen solchen Stoff aus einem Lösemittel umkristallisieren, welches deutlich oberhalb des Schmelzpunktes siedet? Welche zusätzlichen Probleme treten auf, wenn die Trennung der Komponenten nicht vollständig gelungen ist? Welche Strategien schlagen Sie vor, um diese Probleme in den Griff zu bekommen?

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Fassen Sie das Ergebnis Ihrer Trennung übersichtlich zusammen. Geeignet ist hierzu zum Beispiel ein durch ein paar Sätze kommentiertes Flussdiagramm<sup>6</sup>.
4. Fertigen Sie von allen isolierten Komponenten Dünnschichtchromatogramme an und diskutieren Sie anhand der Chromatogramme, ob die Trennung gelungen ist oder nicht. Sie können die Flecken bei Bedarf mit einem Indikator anfärben. Lösen Sie dazu 40 mg Bromkresolgrün (erhältlich in Raum 31.05) in 100 ml Ethanol und geben Sie tropfenweise 0,1 n Natronlauge hinzu, bis die Lösung sich gerade blau färbt. Tauchen Sie die DC-Karte nach dem Entwickeln kurz in diese Lösung (Becherglas) und streifen Sie überschüssige Flüssigkeit am Glasrand des Becherglases ab. Mit welchen Färbungen ist bei welchen Substanzen zu rechnen? Die Farblösung ist längere Zeit haltbar, kann also zum Beispiel auch noch von anderen Praktikanten benutzt werden.
5. Bei den von Ihnen isolierten Komponenten kann es sich um die folgenden Stoffe handeln:

Benzoessäure  
p-Toluolsulfonsäure  
2-Naphthol  
Hydrochinondimethylether  
Naphthalin  
8-Hydroxychinolin  
Acetanilid

Geben Sie Strukturformel und Schmelzpunkt der genannten Verbindungen an! Ordnen Sie die von Ihnen isolierten Verbindungen durch Schmelzpunktbestimmung, Handversuche und/oder Spektren diesen Substanzen zu! Kommentieren Sie, ob Ihre Erwartungen gemäß Frage 1 zutreffen! Geben Sie die ungefähre prozentuale Zusammensetzung des Gemisches an!

Weiterführende Aufgabe:

6. Die Software des IR-Spektrometers verfügt zu Werbezwecken über kleine Demo-Spektrenbibliotheken verschiedener Anbieter. Nehmen Sie IR-Spektren Ihrer Komponenten auf und recherchieren Sie, ob die gesuchte Verbindung in den Bibliotheken gefunden wird. Mit ‚richtigen‘ Datenbanken können auf diese Weise sehr schnell unbekannte Verbindungen bestimmt werden. Glücklicherweise sind in den Demo-Bibliotheken einige IR-Spektren der in diesem Versuch verwendeten Stoffe enthalten.

---

<sup>6</sup> Das können Sie auch mit einem guten Textprogramm, z.B. WORD machen. Öffnen Sie die Hilfe und suchen Sie dort nach dem Begriff „Flussdiagramm“ oder „Autoformen“.