

Teil
A

Allgemeine Betriebsanweisung

Die Betriebsanweisung regelt Tätigkeiten und Verhaltensweisen im Labor und gilt als Laborordnung

Art der Tätigkeit: Arbeiten mit festen, flüssigen und gasförmigen Gefahrstoffen und Stoffen unbekannter Gefährlichkeit



Essen, Trinken, Rauchen, das Zubereiten von Speisen sowie der Gebrauch von offenem Feuer sind verboten.

Bei experimentellen Arbeiten sind geeignete Arbeits(ausreichend langer Labormantel) - und Schutzkleidung, Schutzbrille mit Seitenschutz sowie trittsicheres Schuhwerk zu tragen. Werden gefährliche Arbeiten alleine ausgeführt, so ist eine Überwachung sicherzustellen. Gefährliche Arbeiten können sein: Arbeiten mit Autoklaven, Druckgasflaschen, brennbaren Flüssigkeiten, etc.



Arbeiten mit Gefahrstoffen mit hohem Dampfdruck, mit gas- oder staubförmigen Gefahrstoffen sind grundsätzlich im Abzug durchzuführen. Die Frontschieber der Abzüge sind prinzipiell geschlossen zu halten; die Funktion ist laufend zu überprüfen (Windrad, Streifen o.ä.). Defekte Abzüge dürfen nicht benutzt werden.



Körper- und Augenduschen sind einmal monatlich auf Funktionsfähigkeit zu überprüfen.

Elektroanschlußleitungen und Schläuche müssen regelmäßig kontrolliert werden.

Druckgasflaschen müssen fest mit dafür vorgesehenen Haltern an der Wand befestigt werden (Beschaffung über Technische Dienste).



Merken Sie sich für den Gefahrenfall die mit grünen Hinweisschildern gekennzeichneten Fluchtwege und Erste-Hilfe-Schränke sowie die Standorte von Feuerlöscher und Feuerlöschdecke. Achten Sie zu Ihrer eigenen Sicherheit darauf, daß diese nicht verstellt und damit unbenutzbar werden.

Die Erste-Hilfe-Schränke müssen regelmäßig auf Vollständigkeit überprüft werden. Ergänzungsmaterial ist bei der Dienststelle Arbeitsschutz.

Gefahrstoffe dürfen nicht mit dem Mund pipettiert werden. Es sind geeignete Pipettierhilfen zu benutzen.

Nicht laufend benötigte Geräte und Chemikalien sind zu entfernen! Gefahrstoffe dürfen nicht in Behältern aufbewahrt oder gelagert werden, die zu Verwechslungen mit Lebensmitteln führen können. Sehr giftige und giftige Stoffe sind unter Verschuß zu halten.

Chemikalienbehälter sind unverwechselbar zu beschriften und mit Gefahrensymbolen (siehe unten) und Warnhinweisen zu versehen.



Explosiv



Extrem entzündbar/
Leicht entzündbar/
Entzündbar/
Selbstentzündlich



Oxidationsmittel



Lebensgefahr /
Giftig



Ätzend/Korrosiv)



CMR-Stoff Kat. 1/
CMR-Stoff Kat. 2/
Schädigt die
Organe/
Kann Organe
schädigen/
Aspiration
lebensgefährlich/
Allergisierend bei
Einatmen



Reizend/
Gesundheitsschädlich/
Betäubend/
Allergisierend bei
Hautkontakt

Im Gefahrenfall:	<p>Ruhe bewahren und überstürztes Handeln vermeiden!</p> <p>1. gefährdete Personen warnen</p> <p>2. geeignete Maßnahmen zur Begrenzung der Gefahr einleiten:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Löschsand, Löschdecken oder Feuerlöscher einsetzen; <i>spezielle Löschmaßnahmen (laut Gruppen- oder Einzelbetriebsanweisung) beachten,</i> • Notabspernung für Gas, Wasser und Strom betätigen, • Personen in Sicherheit bringen, • Kleiderbrände löschen, • Notduschen bzw. Augendusche verwenden, • kontaminierte Kleidung reinigen oder ablegen, • Blutungen stillen, • evtl. Feuerwehr, Ersthelfer, Krankenwagen, Hauptpforte, Assistent, Institutsleiter etc. benachrichtigen. <u>Notrufnummern</u> siehe unten und auf dem Notrufblatt neben jedem Telefon. 																								
Im Katastrophenfall:	<p><i>Bei Großbrand, Giftalarm o.ä. ist sofort das Gebäude zu verlassen.</i></p> <p>Sammelplatz für die Arbeitsgruppe: Sammelstelle 7</p>																								
Entsorgung:	<p><i>Die Richtlinien für die Sammlung und Entsorgung von Sonderabfällen im Bereich des Campus der Universität sind Bestandteil dieser Betriebsanweisung.</i></p> <p>Bei Fragen jeweils an den/die Abfallbeauftragte/n wenden (Namen u. Telefon s.u.)</p>																								
Weitere Arbeitsschutzvorschriften:	<p><i>Sofern vorhanden sind die Gruppenbetriebsanweisungen für Gefahrstoffe sowie Betriebsanweisungen für gefährliche Arbeiten für einzelne Gefahrstoffe Bestandteil dieser Betriebsanweisung</i></p> <p>Außerdem sind u.a. folgende Vorschriften verbindlich:</p> <p>Allgemeine Laborordnung Brandschutzordnung der Universität Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz beim Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich (GUV-SR 2005) Technische Regeln Druckgase (TRG 280) Richtlinien für Laboratorien (GUV-I-850-0 bzw. TRGS 526)</p>																								
Wichtige Telefonnummern	<table border="0"> <tr> <td>Rettungswagen</td> <td>0-112 oder 92</td> </tr> <tr> <td>Feuerwehr</td> <td>0-112 oder 92 oder Feuermelder</td> </tr> <tr> <td>Giftnotzentrale</td> <td>0-19240 oder 0-232466</td> </tr> <tr> <td>Hauptpforte (<i>wichtig für Feuerwehr, Notarzt</i>)</td> <td>92 oder 22325 (Händi: 06131 39 22325)</td> </tr> <tr> <td>Dienststelle Arbeitsschutz</td> <td>20616</td> </tr> <tr> <td>Dienststelle Umweltschutz</td> <td>24142</td> </tr> <tr> <td>Störungsstelle Techn. Dienste</td> <td>23456 in Notfällen 25888</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> </td> </tr> <tr> <td>Sicherheitsbeauftragte/r:</td> <td>Dr. Manfred Müller 23221</td> </tr> <tr> <td>Abfallbeauftragte/r:</td> <td>Dr. Manfred Müller 23221</td> </tr> <tr> <td>Ersthelfer</td> <td>Annette Oehlhof 25711</td> </tr> <tr> <td>Ersthelfer</td> <td>Alexander Lehr 24441</td> </tr> </table>	Rettungswagen	0-112 oder 92	Feuerwehr	0-112 oder 92 oder Feuermelder	Giftnotzentrale	0-19240 oder 0-232466	Hauptpforte (<i>wichtig für Feuerwehr, Notarzt</i>)	92 oder 22325 (Händi: 06131 39 22325)	Dienststelle Arbeitsschutz	20616	Dienststelle Umweltschutz	24142	Störungsstelle Techn. Dienste	23456 in Notfällen 25888			Sicherheitsbeauftragte/r:	Dr. Manfred Müller 23221	Abfallbeauftragte/r:	Dr. Manfred Müller 23221	Ersthelfer	Annette Oehlhof 25711	Ersthelfer	Alexander Lehr 24441
Rettungswagen	0-112 oder 92																								
Feuerwehr	0-112 oder 92 oder Feuermelder																								
Giftnotzentrale	0-19240 oder 0-232466																								
Hauptpforte (<i>wichtig für Feuerwehr, Notarzt</i>)	92 oder 22325 (Händi: 06131 39 22325)																								
Dienststelle Arbeitsschutz	20616																								
Dienststelle Umweltschutz	24142																								
Störungsstelle Techn. Dienste	23456 in Notfällen 25888																								
Sicherheitsbeauftragte/r:	Dr. Manfred Müller 23221																								
Abfallbeauftragte/r:	Dr. Manfred Müller 23221																								
Ersthelfer	Annette Oehlhof 25711																								
Ersthelfer	Alexander Lehr 24441																								

In Kraft gesetzt von:Prof. Dr. DS. R. Waldvogel..... am:Mai 2016.....
(Unterschrift des Laborleiters/Arbeitskreisleiters)

Laborrichtlinien:

- 1) Das Betreten des Labors ist nur mit geeigneter Schutzbrille und Labormantel erlaubt.
- 2) Arbeitsplatz und Abzüge müssen in einem ordentlichen und sauberen Zustand gehalten werden. Verschmutzte Arbeitsplätze sind sofort zu reinigen, um eine Gefährdung der Kommilitonen auszuschließen. Zum Arbeitsplatz gehört auch der Fußboden.
- 3) Essen, Trinken, Rauchen sowie das Benutzen von Handys oder Notebooks ist im Labor strikt untersagt. Dasselbe gilt auch für das Essen, Trinken und Rauchen, wenn es im Labormantel geschieht.

Das Tragen von Labormänteln ist ausschließlich auf Räume beschränkt, in denen mit Chemikalien gearbeitet wird.

- 4) Handschuhe dürfen nur im Zusammenhang mit dafür vorgesehenen Tätigkeiten getragen werden und sind unmittelbar danach wieder auszuziehen. Insbesondere dürfen keine Geräte, Türklinken, Protokollhefte etc. mit Handschuhen angefasst werden. Man sollte Handschuhe auch mal reinigen und vor allem in regelmäßigen Abständen durch neue ersetzen.

- 5) Jedes Gefäß, in dem sich Chemikalien befinden, muss mit einem vollständig und gut lesbar beschrifteten Etikett versehen sein. Das Überkleben von alten Etiketten ist verboten. Im Kühlschrank gelagerte Chemikalien müssen außerdem in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, d. h. das z. B. das Abdecken mit Uhrgläsern oder Alufolie nicht zulässig ist.

- 6) Vor Inbetriebnahme der Rotationsverdampfer muss eine Eintragung in das Benutzerbuch erfolgen (Name, Datum, Lösungsmittel). Die Vorlage ist nach Benutzung zu leeren. Folgende Lösungsmittel dürfen nicht am Rotationsverdampfer abdestilliert werden:

Säuren (z.B. Eisessig) und korrodierende Substanzen wie beispielsweise Thionylchlorid oder Brom. Benzol ähnlich toxische Lösungsmittel dürfen nur an Rotationsverdampfern, die in Abzügen stehen, abdestilliert werden.

- 7) Alle Gemeinschaftsgeräte (Rotationsverdampfer, Waagen, Refraktometer, IR) sind in ordentlichem Zustand zu hinterlassen.
- 8) Das Refraktometer darf nicht mit harten Gegenständen berührt werden, da sonst das Prisma zerkratzt wird.
- 9) Verletzungen aller Art müssen aus versicherungsrechtlichen Gründen in das Verbandsbuch eingetragen werden.
- 10) Laufende Apparaturen müssen beschriftet sein, auch wenn der Betreiber anwesend ist. Die Beschriftung ist außen an der Abzugsscheibe eindeutig anzubringen (d.h. sie darf nicht zwischen anderem Geschmiere untergehen).
- 11) Alle Glasteile einer Reaktionsapparatur müssen ordnungsgemäß gesichert sein. Insbesondere dürfen Kolben nicht "freischwebend" in der Luft hängen, sondern müssen mittels Korkring o.ä. abgestützt werden.
- 12) Für Kühlwasserkreisläufe ist der Strömungsanzeiger zu verwenden.
- 13) Bei Verwendung der Membranpumpen muss die Schranktür offen gelassen sowie das Kühlwasser eingeschaltet werden.
- 14) Richtlinien zur Benutzung der Ölpumpen liegen im Labor aus.
- 15) Die Herstellung oder Verwendung übel riechender Substanzen soll soweit irgend möglich nicht zur Belästigung anderer Studenten/Assistenten führen. Über fachmännische Arbeitsweise beim Umgang mit Thiolen usw. informiere man sich vorher.
- 16) Arbeiten im Dauerversuchslabor nur nach Ausfüllen/Anbringen der ausliegenden Formulare. Erhitzen über Nacht nur mit Kontaktthermometer. Das Dauerversuchslabor ist kein Stinkraum.
- 17) Abzuschalten sind abends: alle Pumpen und alle weiteren elektrischen Geräte (mit Ausnahme der Eismaschine und selbstverständlich der Kühlschränke). Die Netzstecker sind hierbei herauszuziehen. Weiterhin müssen alle Wasserhähne geschlossen werden.

Bei Verstößen gegen die Laborrichtlinien können Maßnahmen gegen den betreffenden Studenten ergriffen werden. Diese reichen von kleinen Spenden (ab 2 Euro) für die abschließende Praktikumsfeier bis zum zeitweisen oder permanenten Arbeitsverbot.

Diese Hinweise dienen zu Ihrer Information und zur Gewährleistung eines geordneten und möglichst zügigen Praktikumsverlaufes.

Sie berühren die Gültigkeit der Laborordnung (incl. Richtlinien für Laboratorien, Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz..., Feuerschutzbestimmungen, Regeln für den Umgang mit Chemikalien etc) **in keiner Weise.**

Die Laborordnung ist bindend.

Verstöße gegen die Laborordnung können mit kleinen Bußgeldern oder Zeitstrafen belegt werden, bei schwereren Verstößen oder Wiederholungen werden Gespräche mit der Praktikumsleitung, Ausarbeitungen über z. B. sicherheitsrelevante Themen bis zum Ausschluß vom Praktikum verhängt.

Ausführliche Beschreibungen **allgemeiner Arbeitsmethoden** in der Organischen Chemie finden Sie: im Organikum; im „Gattermann-Wieland“, im „Hünig, Märkl, Sauer“ in den ersten Bänden des „Houben-Weyl“. Ein e-book ist der : Hünig, Kreitmeier, Märkl, Sauer: Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie, zu finden unter: <http://www.ioc-praktikum.de/methoden/skript/Arbeitsmethoden.pdf>

Laboraüstung Der Laborplatz mit zugehörigen Schlüsseln wird dem/der Studierenden leihweise zur Verfügung gestellt und zum Praktikumsende vollständig wieder übergeben. Fehlende und defekte Geräte sind zu ersetzen. Für die Zeit der Ausleihe besteht eine erhöhte Sorgfaltspflicht für die Laborausstattung. Gleiches gilt für Geräte, die aus dem Glaslager entliehen werden.

Kostenbeitrag zum Grundpraktikum im Semester

Die Zahlung der Gebühr (40 Euro) und des Verbrauchsmaterials (36 Euro) soll in der ersten Semesterwoche zu den Öffnungszeiten des Chemikalienlagers dort erfolgen. Bitte stellen Sie sicher, dass Ihre „Mensakarte“ mindestens ein Guthaben von 76 Euro aufweist.

Herr Stopra oder Herr Schütte werden Ihre Zahlungen auf der Teilnehmerliste des Praktikums vermerken (bitte kontrollieren, Quittungen aufheben)

Ohne die Zahlung der Beiträge zu diesen Lernmitteln können keine Chemikalien ausgegeben werden.

Haftpflichtversicherung Es ist sehr sinnvoll eine Haftpflichtversicherung für das Praktikum abzuschließen bzw. mit der eignen Haftpflichtversicherung die Situation zu klären. Dieses gilt insbesondere für die OCF-Praktika. Herr Stopra oder Herr Schütte werden Ihre Zahlungen auf der Teilnehmerliste des Praktikums vermerken (bitte kontrollieren, Quittungen aufheben) Ohne die Zahlung der Unkostenbeiträge zu diesen Lernmitteln können keine Chemikalien ausgegeben werden.

Öffnungszeiten:

Praktikumsräume:	Mo – Fr: 09.00 – 18.00
Chemikalienausgabe	Mo – Fr: 09.00 - 11.00 und Mo – Do: 13.00 – 15.00
Tank mit fl. Stickstoff	Mo – Do: 09.00 – 15.00 und Mo – Do: 09.00 – 13.00
Werkstatt	Mo – Fr: 10.00 - 12.00 und Mo – Do: 13.00 – 15.00
Glas- und Geräteausleihe	Mo – Fr: 10.30 – 10.45 – bei Bedarf länger
Praktikumsbüro:	Mo – Fr: 9-11 und 13 - 15 (häufig)
PMC	Mo – Fr: 08.00 – 20.00

Protokollführung:

Zu jedem Präparat gehört vor Beginn des Experimentes ein **Vorprotokoll**, welches in einem gebundenen Heft neben der Reaktionsgleichung, den molaren Massen, der Ansatzgröße und notwendigen Bedingungen (Druck, Temperatur, UV-Strahlung ..) insbesondere die Zusammenstellung der Gefahrenhinweise und Sicherheitsvorschriften in Textform enthält (H- und P-Sätze). Darüber hinaus sind Vorgehensweisen für die Entsorgung von Resten und bei Bruch der Apparatur bzw. Verschütten von Edukten oder Reaktionsmischung vorzuschlagen. Ohne ein vom persönlichen Assistenten als akzeptabel angenommenes und unterzeichnetes Vorprotokoll werden weder Chemikalien ausgegeben noch darf das Experiment begonnen werden. Ein Präparat gilt erst dann als angenommen, wenn Präparat, Spektrendiskussion und Protokoll vom Assistenten begutachtet und akzeptiert sind. Protokolle, die erst zwei Wochen nach dem Präparat abgegeben werden, können leider

nicht mehr akzeptiert werden und das Präparat muß wiederholt werden. Betrugsversuche wie Präparatesharing etc werden durch ein Ersatzpräparat gleicher Stufenzahl und ein Zusatzpräparat belohnt. Auch beim vorsätzlichen „Entsorgen“ nicht gereinigter Fraktionen kann die Wiederholung des Präparates auferlegt werden.

Auftragspräparate: Zu deren Durchführung setze sich der Praktikant möglichst frühzeitig mit dem Auftraggeber in Verbindung. Benötigte Chemikalien werden vom Auftraggeber ausgegeben. Nach Beendigung der Präparation und Annahme durch den Auftraggeber erhält der Assistent eine Kopie des Protokolls. Probleme mit Auftragspräparaten bitte melden. Falls Präparate misslingen: **Zweitansätze** müssen vom Studenten bezahlt werden. Gelbe Bestellzettel müssen vom Assistenten unterzeichnet werden.

Laborverhalten und Arbeitsschutz:

Das **Vorprotokoll** zu einem Experiment ist unerlässlich. Ohne angenommenes Vorprotokoll (Unterschrift des Assistenten) können keine Chemikalien bestellt werden (beachte die Reihenfolge!) Im Vorprotokoll sind neben der Reaktionsgleichung auch die molaren Massen der Reaktionspartner, die Ansatzgröße (in g bzw. ml, und die Molzahl) und die Literatur zu vermerken. Von herausragender Bedeutung sind weiterhin die Daten zum Gefährdungspotential der Verbindungen (Edukte, Zwischenprodukte, Produkte, Lösemittel, Hilfsreagenzien etc). Dazu sind zum einen die R- und S-Sätze der Verbindungen herauszusuchen und zu protokollieren, zum zweiten ist wichtig, daß Maßnahmen zur Beseitigung von Abfällen (auch unumgesetzter Reagenzien und z.B. damit kontaminierter Lösemittel etc) und zur Reinigung der Geräte vorgeschlagen werden, und eventuelle Reagenzien (z.B. Eisensulfatlösung (pH?) oder Thiosulfatlösung) bereitstehen (überprüfen) bzw. mitbestellt werden. Ach für den Fall eines Unfalles, z.B. Bruch der Apparatur, ist Vorsorge zu tragen.

Die **Protokolle** sind Teil des Experimentes. Bei Ihrer Abfassung ist, neben den formalen Dingen wie Name, Reaktionsgleichung, Charakterisierung uvm. Besondere Aufmerksamkeit auf die Beschreibung der Beobachtungen zu legen. Welche Farb- oder Temperaturänderungen traten auf, wann setzte eine Gasentwicklung ein etc. Dabei ist es wichtig, eigene Variationen der Vorschrift – oder die Ausführung sehr knapp gehaltener Literaturvorschriften – minutiös aufzuführen. Die analytischen Ergebnisse wie IR- und NMR-Spektren sind, zusammen mit ihrer Interpretation, Teil des Protokolls. Ein Präparat gilt erst dann als beendet, wenn die Analytik durchgeführt wurde, der Assistent das Präparat erhalten und angenommen hat und das Protokoll akzeptiert wurde. Die Abgabe des Protokolls hat binnen zwei Wochen zu erfolgen. Die Präparate sind in Schraubgefäßen mit vollständiger Beschriftung dem Assistenten zu geben.

Die „**methodische Arbeit**“ ist eine freie Arbeit zu einem gegebenen Thema über das ein Vortrag im Praktikantenseminar gehalten wird und zu dem eine schriftliche Ausarbeitung angefertigt wird. Literatur zu vielen dieser Themen findet man in Übersichtsartikeln sowie Organic Reactions, Houben-Weyl, Topics in Current Chemistry etc .Für die Wahl der Präparate (meist 4 – 6 Stufen) sollten folgende Randbedingungen beachtet werden: es ist sinnvoll die Präparationen möglichst dicht am Thema zu wählen (d. h. keine Vielzahl von Vorstufen); die notwendigen Chemikalien sollten möglichst auf der Chemikalienliste des Lagers vorhanden sein und die praktische Durchführung und Reinigung sollte vernünftig möglich sein (also keine Reaktionen bei 5 kbar, unter gamma- Bestrahlung oder exzessiven Reaktionsdauern, keine Reinigung durch präparative Gaschromatographie oder Elektrophorese etc). Bei Wünschen zu Chemikalien, die nicht im Chemikalienlager vorhanden sind empfiehlt es sich, den Praktikumsleiter zu konsultieren: oft gibt es die gesuchte Verbindung in Arbeitskreisen oder kann in besonderen Fällen bestellt werden.

Die Benutzung von **Unterhaltungselektronik** (Radio, MP3-player etc), Mobiltelefonen und Laptops ist im Labor aus Gründen der Sicherheit und der Konzentration grundsätzlich **untersagt**.

Im Praktikum darf nur unter **Aufsicht eines Saalassistenten** gearbeitet werden.

Es gibt Studenten, die sich **Sicherheitskolloquien** verdienen wollen. Für Aktionen, die die Sicherheit und Unversehrtheit der Studenten und des Labors beeinträchtigen können, können – je nach Grad des Verschuldens (Unüberlegt, fahrlässig, grob fahrlässig oder gar vorsätzlich) – Beitragszahlungen in die Laborkasse, Kolloquien, Ausarbeitungen, Sonderdienste und notfalls temporäre bis endgültige Laborverweise erteilt werden.

Der **Saaldienst** ist eine Aufgabe, die Sie ernst nehmen sollen: Ohne eine intakte Infrastruktur kann das Praktikum nicht funktionieren. Melden Sie Mängel sofort, erledigen Sie die dem Saaldienst auferlegten Pflichten und folgen Sie den Anweisungen der Assistenten. Dazu gehört insbesondere das Ausschalten aller Elektrogeräte, Schließen der Gas- und Wasserhähne am Ende des Praktikumstages.

Defekte Geräte der allgemeinen Laborausstattung (Pumpen, Manometer, Kühlfallen) Refraktometer, Eismaschine, Waagen, Wasserdampfentwickler, IR-Spektrometer und Zubehör etc sind unverzüglich zu **melden**.

Bei Experimenten mit giftigen Gasen sind **Atemschutzmasken mit passendem Filter vor** Beginn des Experiments bei Dr. M. Müller auszuleihen. Dieses gilt auch für Arbeiten, bei denen z.B. Blausäure oder ähnliche niedrig siedende oder gasförmige toxische Verbindungen entstehen können.

Zu den für die Arbeit im Organischen Praktikum besonders wichtigen Werken der **Chemischen Literatur** gehören, neben dem Organikum und einem Buch über Spektroskopische Methoden, auch „Handbücher“, z.B. das „Handbook of Chemistry and Physics“ in dem einige tausend organische Verbindungen mit physikalischen Daten und Angaben über die Löslichkeit sowie Hinweise zur Nomenklatur, Azeotropen, Tabellen zur Spektroskopie uvm. aufgelistet sind, der „Houben-Weyl“, der mit seinen ca 100 Bänden ein Standard-Referenzwerk zur Herstellung und Umwandlung von Verbindungsklassen ist, „Organic Reactions“, eine Reihe, die einzelne Reaktionen, ihre Anwendbarkeit und deren Grenzen ausführlich darstellt, der „Fieser, Fieser“, der in ca 20 Bänden die Herstellung, Prüfung und Anwendung von Reagenzien beschreibt, „Ullmanns Enzyklopädie“ in der technische Anwendungen und Verfahren beschrieben werden und „Topics in Current Chemistry“, eine Reihe die je Band thematisch zusammengehörige Aufsätze zu unterschiedlichen Themengebieten der Chemie liefert. Des weiteren sind „Comprehensive Organic Chemistry“ und „Comprehensive Heterocyclic Chemistry“ von allgemeinem Wert. Es wird gebeten, solche „Handbücher“ nicht auszuleihen, da sie als allgemeine Referenzorgane für alle Studierenden und Forschenden in der Organischen Chemie stets verfügbar sein sollen. Das „Handbook“, ein Tabellenwerk zur organischen Analytik, ein IR- und ein NMRSpektrenkatalog liegen im Praktikum aus, viele Spektren von Referenzverbindungen können über die SDBS-Datenbank online bezogen werden. Eine Reihe an Informationen über den Bibliotheksbestand und z. B. die Inhalte der Bände des Houben-Weyl finden Sie unter: <http://www.chemie.uni-mainz.de/IVS>

Abfall

Papier-Küchentücher „Zewa“ sind für das Entfetten von Schliffen, Abwischen von Öl z. B. von Kolben etc. ungemein nützlich. Auch wenn die Beschaffungskosten gering sind, wird ausdrücklich gebeten, sparsam damit umzugehen, um die Abfallmengen zu reduzieren. Das hat, neben der finanziellen Seite für den Praktikanten auch Folgen für die Kosten der Abfallentsorgung und die Umwelt. Selten ist mehr als 1Blatt pro Reinigungsschritt notwendig,

diese Blätter können auch in Untereinheiten wie 1/2 oder 1/10 genutzt werden und erfüllen dann oft den beabsichtigten Zweck.

Bei der Entsorgung der Küchentücher, Handschuhe etc. ist auf eine sinnvolle Trennung des Mülls zu achten (Solche mit gefährlichen und stinkenden Chemikalienanhaftungen in die Feststoffabfalltonne, solche mit harmlosen Verschmutzungen (Fett, Öl, Reinigungsmittel) in den Hausmüll. Glasreste (Pipetten, Scherben, Flaschen etc) ohne anhaftende Chemikalienreste in die Glasabfalltonne, nur wenn Scherben nicht ohne eigene Gefährdung von Chemikalienresten befreit werden können in die Feststoffabfalltonne geben.

Korrosive und giftige Gase, insbesondere HCl und HBr, die z.B. bei Gaseinleitungen aus Reaktionsgefäßen austreten, dürfen nicht in den Abzugsschacht geleitet werden sondern müssen absorbiert und vernichtet werden. Hierzu eignet sich ein genügend großer Trichter, auf dessen Auslaufrohr der Schlauch von der Apparatur angebracht ist und der mit seiner Öffnung ca 1 cm in eine Absorptionsflüssigkeit (Wasser, wäbr. NaOH,) eintaucht. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass die Absorptionsflüssigkeit nicht in das Reaktionsgefäß eingesaugt werden kann. Als Absorptionsgefäß sind große Bechergläser oder Plastikeimer geeignet. Auch Lösungen dieser Gase können, wenn Sie erhitzt werden, diese Gase in größeren Mengen freisetzen – hier ist gleichfalls Vorsorge für Ihre Sicherheit, die Ihrer Kommilitonen und die Installationen zu tragen.

Für die **Neutralisation saurer oder alkalischer Abfälle** sind 3 Randbedingungen zu beachten: 1. Die Lösungs- und Neutralisationsenthalpie: Es ist streng untersagt, starke Lösungen von Säuren oder Alkalien mit festem NaOH oder konz. Schwefelsäure zu Neutralisieren – Dieses garantiert Überhitzung und Siedeverzüge. 2. trotz 1) ist das Volumen der Mischung klein zu halten (Kostengründe bei der Abfallentsorgung) 3. Für die Neutralisation solcher Lösungen sind technische Salzsäure oder technisches NaOH vollkommen ausreichend. Der Einsatz von Neutralisationsmitteln mit p.a.-Qualität ist Verschwendung. Aus Kostengründen darf Kaliumhydroxid nicht zur Neutralisation saurer Flüssigkeiten und Gase verwendet werden.

Chemikalien:

Die **Bestellung von Chemikalien** für die Experimente wird vom Assistenten unterzeichnet. Ausgegeben werden nur Chemikalien, die –in entsprechender Menge- auf dem Ansatzplan stehen. Eventuelle Abweichungen davon sind nur nach Diskussion des Assistenten mit den Praktikumsleitern möglich. Die Chemikalien werden nur einmal auf Kosten des Instituts ausgegeben. Die Kosten für Zweitansätze (gelbe Bestellzettel, Unterschrift des Assistenten, 6 € / Stufe) sind vom Studenten zu tragen. Zur Bestellung gehören 1. die sorgfältige und leserliche Auflistung auf dem Bestellzettel, 2. die fünfstellige „Artikelnummer“ entsprechend der ausliegenden Liste, evtl. 3. die CAS-Nummer,. Die Artikelnummer muß, wie der Name der Verbindung, auf Bestellzettel und Flaschenetikett vermerkt sein. 4. ein geeignetes Gefäß entsprechender Größe (z.B. für 100g Pulver ist eine 100ml- *Enghals*-Flasche oft doppelt *ungeeignet*) auf dem 5. der Name des Praktikanten 6. der Name und die gewünschte Menge der Verbindung 7. die Artikelnummer und 8. die Gefahrstoffetiketten in 9. Leserlicher Schrift auf einem 10. fest haftenden Etikett (z.B. mit Tesa überkleben) angebracht sind. Die Flaschen sollen leer und trocken sein (Vorsicht bei mit Wasser gespülten Deckeln von Schraubgläsern, hier kann sich Wasser zwischen dem PE-Innendeckel und dem schwarzen Schraubdeckel befinden. Die Flaschen sind am Praktikumstag nach der Bestellung vom Wagen abzuholen. Toxische und sehr toxische Verbindungen sind – unter Mitnahme eines geeigneten Tragegefäßes – selbst beim Chemikalielager abzuholen.

Es ist strikt untersagt Chemikalien aus der Universität mitzunehmen oder Chemikalien von außerhalb an die Universität mitzubringen. Dieses gilt auch für Lösemittel die zur Reinigen verwendet werden sollen

Für die **Etikettierung** von Flaschen und Kolben (niemals unbeschriftete Flaschen oder Kolben herumstehenlassen) sind dauerhaft haltbare Beschriftungen nötig. Diese beinhalten Name des

Präparates, Name des Studenten, Platznummer und die Gefahrensymbole. Dauerhaft lesbar sind Bleistift-Beschriftungen, ein Überkleben des Etikettes mit Tesafilm o-ä. schützt das Etikett vor Verschmutzung und Korrosion. Für Kolben, die z. B. zur Kristallisation in Kühlschränke gestellt werden, kann z.B. ein Etikett gelocht werden und mit einem Gummiband am Gefäß befestigt werden.

Gefäße dürfen in die **Kühlschränke** nur gestellt werden, wenn sie fest verschlossen sind (Uhrgläser, Aluminiumfolie oder gar „Parafilm“ sind keine „Verschlüsse“) (Stopfen und Klammer) und einen festen Stand haben (z.B. Rundkolben in passenden! Korkringen oder besser in einem Becherglas). Das Gefäß muß lesbar beschriftet (Name, Platznummer, Inhalt, Datum) und mit entsprechenden Warnhinweisen versehen sein. Gefäße, die dieser Regel nicht entsprechen, können ohne weitere Vorwarnung eingezogen und der Inhalt dem Chemikalienabfall zugeführt werden.

Alkalimetalle sind unter Schutzflüssigkeiten zu lagern, zu schneiden und zu transportieren. Lithium darf nicht ohne Schutzflüssigkeit unter Stickstoff gelagert werden, Kalium keinesfalls ohne Schutzflüssigkeit schneiden. Alkalimetallreste an Pinzetten, Schneidgeräten oder im Presswerkzeug können sich, spätestens bei Wasserzutritt, entzünden. Eine sofortige, ordnungsgemäße Vernichtung solcher Reste ist zwingend notwendig. Die **Natriumpresse** darf ausschließlich für Natrium verwendet werden. Für ihre Benutzung ist neben der richtigen Zusammensetzung des Presswerkzeugs auch der feste Halt am Stativ unbedingt zu überprüfen und sicherzustellen. Der Natriumdraht soll nicht an der Luft bleiben und darf nicht in reaktive Flüssigkeiten (z. B. Alkohole oder gar halogenierte Verbindungen) etc. gepresst werden, er soll entweder direkt in den Kolben mit zu trocknendem, inerten Lösemittel oder in ein Gefäß mit einer inerten Schutzflüssigkeit gepresst werden. Das Presswerkzeug der Natriumpresse besteht aus: der Kartusche, der Siebplatte, der Überwurfmutter die die Siebplatte hält, der Überwurfmutter, mit der die Kartusche an der Presse befestigt wird und dem Stempel. Dieses auf einer Seite ausgefräste Metallstück wird mit der glatten Seite zum Natrium hin in die Kartusche gesetzt, die Bohrung fasst den Metallstab der Presse. Keinesfalls darf ohne diesen Stempel gepresst werden. Für das **Aushämmern von Lithiumdraht** kann ein Hammer und eine geeignete Unterlage ausgeliehen werden.

Gase in Druckflaschen („Bomben“, mit Wasserstoff, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Ethen, Acetylen, Ammoniak, Sauerstoff, Chlor und Chlorwasserstoff) können im Chemikalienlager ausgeliehen werden. Sie benötigen dafür einen Chemikalienbestellschein und einen „Bombenwagen“. Die Bombe wird vorher gewogen und Gewicht und Bombennummer in die ausliegende Liste eingetragen. Bomben dürfen nie ohne Schutzkappe transportiert werden! Bomben (auch: flüssiger Stickstoff!) dürfen nicht zusammen mit Personen in Aufzügen transportiert werden. Die Bombe soll nach Gebrauch sofort zurückgegeben werden und das aktuelle Gewicht in der Liste vermerkt werden. Für die Bomben benötigen Sie je nach Art des Gases spezielle Druckminderer oder Nadelventile (Glasausleihe). Beim Öffnen der Ventile ist zuerst – bei geschlossenem Regulierventil- vorsichtig das Hauptventil etwas (ca 1/2 Drehung) zu öffnen, dann erst das Regulierventil. Dichtigkeit der Apparatur incl. der Verschraubung soll mit Seifenschaum (inerte und brennbare Gase), Ammoniak bzw HCl für HCl bzw Ammoniak überprüft werden. Ventile mit Druckminderer dürfen nicht über den maximal erlaubten Druck (typisch 10 bar) belastet werden. Bomben mit giftigen Gasen sind im Abzug aufzubauen und, wie alle Gasbomben, zu sichern!. Die Ventile sind nach Gebrauch sofort zu spülen und zu trocknen und zurückzugeben. Insbesondere gilt dieses für die Chlor- und Chlorwasserstoffventile.

Bei Arbeiten mit korrosiven Gasen ist auf eine Minimierung der Zeiten zwischen Experiment (Gaseinleiten) und Reinigung großen Wert zu legen. Zur Reinigung der Nadelventile (SO₂, H₂S, HCl, Cl₂, NH₃) werden die Ventile ausgiebig mit Methanol gespült und dabei auch mehrfach geöffnet und geschlossen. Danach wird mit Wasser gespült, dann mit Methanol, Aceton und schließlich mit Druckluft trocken geblasen und im Exsikkator getrocknet. Die Bomben sind nach

Beendigung des Experimentes (bei geschlossenem Chemikalienlager am Folgetag) wieder zurückzubringen und zu wiegen. Für den Aufbau der Gaseinleitungsapparatur ist darauf zu achten, dass keinesfalls eine Waschflüssigkeit oder das Reaktionsgemisch oder die Absorptionsflüssigkeit in ein anderes Gefäß mit Chemikalien oder gar in die Bombe gesaugt oder gedrückt werden kann. Die Sicherheitsgefäße sind dementsprechend einzubauen und in Ihrer Größe dem Ansatz entsprechend!

Atemschutzmasken mit passendem Filter sind vor Beginn des Experiments bei Dr. M. Müller auszuleihen. Dieses gilt auch für Arbeiten, bei denen z.B. Blausäure oder ähnliche niedrig siedende oder gasförmige toxische Verbindungen entstehen können.

Operationen im Organisch-chemischen Laboratorium

Rühren gehört zu den immer wiederkehrenden Aktionen im Organischen Praktikum. Typischerweise werden hier die größten Fehler gemacht. Rühren dient dreierlei Zwecken: Insbesondere der Vermischung verschiedener Substanzen, vor allem, wenn diese in zwei unterschiedlichen Phasen vorliegen; dem geregelten Wärmetransport und der Vermeidung von Temperaturgradienten im Reaktionsgefäß und häufig der Vermeidung von Siedeverzügen. Der letzte Punkt wird von Magnetrührkernen i.a. hervorragend erfüllt. Der erste Punkt auch - wenn das zu rührende Gemisch weder sehr viskos ist noch sehr starke Dichteunterschiede ausweist und nur eine kleine Menge ist.

Häufig endet die Effizienz einer Rührung mit dem Magnetrührer bei ca 200 ml – oder schon deutlich früher (s.o.) Die Verwendung sogenannter Hanteln ist meist nur von kurzzeitigem Gewinn, das Ausweichen der Hantel aus der zentralen Rührbewegung in Sinuskurven entlang der Kolbenwand ist häufig nur ein Vorspiel zu deren Weg durch die Kolbenwand. Weitaus besser – und teurer – sind die Baseball-förmigen Rühr-Eier. Effektives Durchmischen größerer Mengen und mehrerer Phasen ist mit Hilfe von KPG-Rührern zu erreichen. Der Aufbau solcher Apparaturen ist Tagesroutine, achten Sie auf geraden Sitz der gesamten Rührverbindung und die Fixierung der Rührhülse in den Kolben (leichtes Andrücken). Fetten ist wichtig, Bedenken dabei ebenfalls: Glycerin ist für stark lipophile, unter Rückfluß kochende Lösemittel geeignet, aber für BuLi und Grignard vollkommen ungeeignet.... Bei sehr hochtourigem Rühren kann auch eine kühlbare Rührhülse verwendet werden. Im geschliffenen Teil der Rührhülse sollte nur das kerngezogene Präzisionsteil des KPG-Rührers sein, andernfalls ist eine andere Rührerlänge zu wählen. Die Größe des Rührblattes kann von ausschlaggebender Bedeutung sein, es gibt in der Glasausleihe verschiedene Typen, auch aus Glas, Teflon, Edelstahl oder Porzellan. Der „normale“ Rührer (Typ „Golfschläger“ – mittlerweile meist durch Rührer mit beweglichem Teflonblatt ersetzt) Ihrer Ausrüstung ist für größere Ansätze häufig weniger geeignet. Wenn Sie sich beim Aufbau solcher Apparaturen noch nicht sehr sicher sind, denken Sie daran, dass die ungebremste vertikale Bewegung des Rührers durch die Hülse leicht zu großen Glasbruchrechnungen führt – besonders eindrucksvoll ist es, wenn schon ein Dreihalskolben darunter angebracht ist.

Kühlen ist fast immer ein Teil der präparativen Arbeit. Je nach Siedepunkt und Reaktionsenthalpie kann man Luftkühler, Liebigkühler Dimroth-kühler oder Intensivkühler verwenden (in Reihenfolge steigender Wirksamkeit). Für Reaktionen und Trocknen von Lösemitteln, bei denen elementare Alkalimetalle oder Hydride miterhitzt werden sind Metallkühler zu verwenden.

Trockeneiskühler dienen der Kondensation von Gasen deren Siedepunkt unterhalb von 15°C liegt. Sie werden mit Trockeneis und Aceton oder Methanol als Wärmeleiter befüllt. (Erst Trockeneis einfüllen, dann vorsichtig das Lösemittel zugeben spart Zeit).

Kühlbäder (meist in isolierten Gefäßen) stellt man aus Eis mit wenig Wasser (0°C), aus Eis und Kochsalz (2/1; gut durchmischen, bis – 20°C, kein Wasserzusatz!!), Aceton-Trockeneis (bis – 77°C) oder gar mit flüssigem Stickstoff her. Insbesondere auf die richtige Wahl des

Kühlbades ist zu achten – ein Einfrieren einer Reaktion kann explosionsartige Umsetzungen beim Auftauen zur Folge haben.

Längerfristige (z. B. über Nacht) Temperierungen können mit Hilfe elektrisch betriebener Umlauf- oder Eintauchkühler durchgeführt werden.

Heizen von Apparaturen kann mit Hilfe des Magnetrührers durchgeführt werden, die Heizleistung ist jedoch (durch die Leistung der Heizplatte und die Stabilität des Mediums) begrenzt. Große Gefäße und/oder höhere Temperaturen sind mit Heizpilzen oder normalen „Heizplatten“ und passendem Topf (Glasausleihe) erreichbar. Heizpilze haben 3 Zonen, die jeweils ihre maximale Leistung abgeben – eine Regulierung durch einen „Elektrohahn“ = „Isopad“ ist hier oft nötig. Mit Hilfe von Sandbädern oder speziellen Ölbädern (Glasausleihe) können auch Temperaturen über 200° erreicht werden, eine Abschirmung der Apparatur von der Zugluft (Abzug) ist oft unerlässlich für das Erreichen hoher Temperaturen. Eine schonende Erwärmung kann durch „IR-Strahler“ (Glasausleihe) erreicht werden, notwendig z.B. bei Reaktionen, die unter gleichzeitiger Belichtung durchgeführt werden.

Schläuche bzw. Gummistopfen und Glasrohre stellen ein hohes Gefährdungspotential dar. Glasrohre sollen nur in durchbohrte Gummistopfen bzw. Schläuche eingeschoben werden, deren Bohrung nur wenig enger ist als die äußere Weite des Glasrohres. Das Glasrohr ist dabei mit einem Netzmittel (Wasser, Glycerin o.ä.) anzufeuchten und möglichst kurz anzufassen (Hebelgesetz!). Die Hände können durch die Benutzung eines Handtuches o.ä. geschützt werden. Schlauchverbindungen, bei denen der Schlauch eine größere lichte Weite hat als das Glasrohr werden auch durch Schlauchschellen nicht abgedichtet werden können – evtl einen anderen Schlauch benutzen. Auch Schläuche können mit Reagenzien kontaminiert sein und müssen gespült werden. Beachte: Wasser u.ä. in Schlauchverbindungen kann der Reaktion schädlich sein.

Das **Abbrechen einer Reaktion**, weil die in der Literatur angegebene Zeit „gekocht wurde“ führt gelegentlich zu stark erniedrigten Ausbeuten oder gar zum Misslingen des Experiments. Eine Kontrolle des Reaktionsumsatzes kann z. B. durch Dünnschichtchromatographie, Ende einer Gasentwicklung, Entfärbung, chemische Reaktionen, IR-Spektren, pH-Wert, Ozonpapier, GC uvm. durchgeführt werden. Sofern die Vorschrift hier keine Angaben macht, sollen sich Studenten eigene Gedanken machen und mit dem Assistenten diskutieren. Bedenken Sie: Die Isolierung des Produktes gelingt leichter, wenn a) das Produkt in größeren Anteilen vorliegt und b) nicht unumgesetztes Edukt abgetrennt werden muß. Im allgemeinen ist die Isolierung und Reinigung des Produktes der aufwendigste Teil des Experimentes.

Apparaturen die auf **tiefe Temperaturen** ($T < \text{Raumtemperatur}$) gekühlt werden, neigen dazu, Kondenswasser anzusammeln. Bei Reaktionen, bei denen dieses schädlich ist (z.B. Arbeiten mit Grignard-Reagenzien, Butyllithium etc) soll die Apparatur erst gekühlt werden, wenn der Aufbau fertig ist und Maßnahmen getroffen wurden, dass keine **Kondensation von Wasser** mehr eintritt (Trockenrohre, Inertgasatmosphäre und **Trockenmaus**, usw). Auch in einem Rückflusskühler kann Wasser kondensieren, insbesondere, wenn hygroskopische Gase entwickelt werden.

Das „**Einfrieren**“ einer Reaktion, d.h. Kühlen des Reaktionsgemisches auf Temperaturen, bei denen die beabsichtigte Reaktion nicht mehr (oder nur sehr langsam) stattfindet ist eine stetige **Gefahrenquelle**. Insbesondere die Verwendung von Trockeneisbädern statt Eis-Kochsalz-Mischung oder flüssiger Stickstoff statt CO_2 können fatale Auswirkungen haben. Die Temperatur der Reaktionsmischung ist durch ein Innen-(Tiefemperatur)- Thermometer zu kontrollieren und entsprechend der Vorschrift einzustellen.

Giftige Gase (z.B. HBr , HCl , Cl_2 , (Di-)Methyl- und Ethylamin, COS etc) dürfen nicht frei abgeleitet werden. Eine Vorrichtung zum Auffangen der Gase z. B. Absorption in Wasser, evtl Kühlfalle) ist in die Apparatur einzubauen („umgekehrter Trichter“). Die

Absorptionsflüssigkeit muß über eine geeignete Schaltung von Gaswaschflaschen entsprechender Größe vom Reaktionsgefäß getrennt werden. Schutz gegen Wasserdampf und Luftfeuchtigkeit kann z.B. durch eine in den Abbläschlauch eingebaute **Trockenmaus** erreicht werden. **Atemschutzmaske wenn nötig vorher besorgen!**

Trockenrohre, Calciumchloridrohre, sind an den Enden durch Wattestopfen lose (gegen das Herausfallen des Trockenmittels, dieses muß körnig sein, keinesfalls feine Pulver verwenden!) zu verschließen. Meist genügt eine Füllung von ca. 5 cm. Trockenrohre sind nach Benutzung entweder zu Entleeren und zu Spülen oder im Exsikkator aufzubewahren. Das Lagern gefüllter Trockenrohre in der Schublade o.ä. kann hohe Kosten nach sich ziehen. Zum einen ist CaCl_2 hygroskopisch und verbackt zu einem festen, undurchlässigen Stopfen der eine Apparatur fest verschließt und letztendlich (z. B. beim Erhitzen auf Rückfluß oder Gasentwicklung..) zu einer Explosion führen kann (Grundsätzlich sind Trockenrohre vor Benutzung auf **Durchlässigkeit** zu prüfen) Weiterhin bildet sich nach einiger Zeit eine gesättigte Lösung von CaCl_2 die austritt und das Material der Schublade zersetzt. CaCl_2 ist nicht in allen Fällen als Trockenmittel geeignet (z.B. nicht für Ammoniak etc). Zum Trocknen von Gasen (Ammoniak, Methyl- und Dimethylamin, etc) mit körnigen Trockenmitteln (Natronkalk, KOH) gibt es **Trockentürme**.

Das **Kühlwasser** ist in einem geschlossenen Kreislauf der künstlich zentral gekühlt und umgepumpt wird. Zur Vermeidung von Überschwemmungen durch (ab-)geplatzte Schläuche gilt: 1. das Kühlwasser nur soweit aufdrehen, dass sich das Rädchen im Strömungsanzeiger langsam aber deutlich bewegt (Einige wenige Experimente verlangen Ausnahmen –Welche?) 2. alle Kühlwasserschlauchverbindungen sind mit Schlauchschellen zu sichern. 3. Keine Apparatur mit Heizung und/oder Kühlung darf im Praktikumssaal über Nacht laufen – das gilt für individuelle Apparaturen ebenso wie für **Rotationsverdampfer**, Trockenschränke und die **Refraktometer**. Apparaturen im Dauerversuchsraum müssen vom Assistenten abgenommen sein.

Stickstoff als Schutzgas kann individuell am Platz genommen werden. Es ist von ausgezeichneter Bedeutung, dass die Ventile nach dem Experiment geschlossen werden. Dieses ist die Aufgabe des Experimentators und wird durch den Saaldienst stichprobenartig kontrolliert. Flüssiger Stickstoff für Kühlfallen kann zu den Öffnungszeiten des Chemikalienlagers am Tank abgefüllt werden. Die Gefährdung durch dieses Kältemittel ist zu beachten. Weiterhin dürfen z.B. Kühlfallen nur im geschlossenen Zustand (z.B. in einer Vakuumapparatur mit laufender Pumpe) gekühlt werden. Beim Öffnen der Apparatur sind die Kühlfallen aus der Kühlflüssigkeit herauszuheben (Gefahr der Kondensation von Sauerstoff). Eine Ölpumpe ist immer gegen eine geschlossene Apparatur laufen zu lassen, niemals gegen Normaldruck! (Herausschleudern des Öls, Verharzung etc.) Grundsätzlich ist es empfehlenswert, Reaktionen unter Stickstoff durchzuführen. Dieses kann sich in deutlichen Ausbeutesteigerungen (durch verminderte Oxidation) und einer erhöhten Sicherheit (geringe Gefahr der Entzündung von Lösemitteln) bemerkbar machen.

Küken in Hähnen sind nur sehr bedingt austauschbar. Grundsätzlich gehören Teflonküken nur in polierte Hülsen (klar und glänzend, auch wenn die Hülse entfettet ist!) während in geschliffene Hülsen nur geschliffene Küken gehören. Teflonküken sind (im Verhältnis zum Glas) sehr weich und erleiden viel stärkeren Abrieb, was zu Riefen und damit Undichtigkeit führt. Auch Glasküken sind nicht frei austauschbar. Verschiedene Firmen haben leicht unterschiedliche Öffnungswinkel, Schliffängen und Positionen der Bohrung. Glasküken sind grundsätzlich zu fetten. Die Verschraubung eines Küken soll die freie Drehbarkeit und den festen Sitz des Kükens in der Hülse gewährleisten, sie besteht aus 3 Teilen: einer Unterlegscheibe, die i.a. durch ihre unsymmetrische Form der Bewegung des Kükens (und damit den anderen zwei Teilen der Verschraubung) folgt, einem Gummiring (der zum aufrechterhalten der Spannung dient, weil er die Unterlegscheibe auf die Hülse drückt) und einer Schraube. Diese muß leicht angezogen werden. Es ist darauf zu achten, daß das Küken

leicht drehbar ist, aber nicht wackelt (weder in der Achse des Schliffes noch senkrecht dazu). Geräte, bei denen Sie den Verdacht haben, dass das Küken nicht passt, zeigen Sie bitte Ihren Assistenten.

Die Verwendung von Küken als Stopfen ist strikt untersagt und kostet 2 Euro.

Bitte achten Sie darauf daß die Küken auch beim Spülen keinesfalls vertauscht werden.

Crigée-Apparaturen sind recht teuer (ca 75 Euro). Sie sind ungemein nützliche und Aufwand sparende Geräte die insbesondere für die Destillation kleinerer Mengen mit relativ hohen Siedepunkten geeignet sind. Ungeeignet sind sie, aufgrund der geringen Kühlfläche, für Destillationen bei niedrigen Temperaturen. Hier sind die Aufbauten mit Liebig-Kühler und Claisen-Aufsatz vorzuziehen.

Ein **Quickfit** ist eine Kombination aus Verschraubung und Kernschliff. Der Dichtung kommt dabei eine zentrale Bedeutung zu. Sie besteht aus zwei Teilen, einem Silicongummi und einer Teflonscheibe. Die Dichtung wird so eingebaut, dass die inerte Teflonscheibe nach innen zeigt und das empfindlichere Silicongummi vor den Inhalt der Apparatur (Korrosive Gase, Lösemittel etc) schützt. Es ist darauf zu achten, dass eine entsprechende Abdichtung möglich ist – d.h. der Dichtring muß in einem passablen Erhaltungszustand sein und das durchzuführende Glasrohr, Thermometer etc muß in seinem Durchmesser der Bohrung im Dichtring angepasst sein. Bei Benutzung von Thermometern ist darauf zu achten, dass der benötigte Skalenbereich nicht durch die Verschraubung verdeckt wird.

Tropftrichter gibt es in den Größen 50 ml – 1 l (kleinere und größere in den Arbeitskreisen) und mit Schliffgrößen 14,5 und 29. Tropftrichter können mit Druckausgleichsrohr und auch mit einem Dreiwegehahn im Druckausgleichsrohr ausgestattet sein, so dass das Arbeiten unter Schutzgas stark erleichtert wird. Die Zutropfgeschwindigkeit kann im Laufe der Zeit variieren, zum einen durch die Änderung des hydrostatischen Druckes, zum anderen durch Vibrationen der Apparatur, die zu einer Verstellung des Kückens führen können – Eine Beaufsichtigung ist notwendig! Tropftrichter, deren Auslaufrohr **in** die Reaktionsmischung eintauchen soll, sind für wenige Kolbengrößen vorrätig, können aber durch einen Quickfit und einen Tropftrichter mit langem Auslaufrohr aber ohne Kernschliff oder durch ein zusätzliches Rohr mit Hülse und Tropftrichter, für alle anderen Kolbengrößen angepasst werden. Darüber hinaus gibt es Tropftrichter, die von einem Kühlmantel umgeben sind, so daß das zutropfende Gut gekühlt bzw. erwärmt werden kann. **Feindosiertrichter** sind Tropftrichter, die ein gläsernes Nadelventil (empfindlich) haben und eine gleichmäßige Dosierung ermöglichen. Für die Zugabe von Feststoffen zu Reaktionsmischungen unter Vakuum oder Schutzgas gibt es **Feststoffdosiertrichter** in der Glasausleihe.

Die typische Kolonne zur Destillation ist die **Vigreux-Kolonne**. Diese ist in Ihrer Platzausstattung vorhanden (2*) und in verschiedenen Längen und lichten Weiten in der Glasausleihe erhältlich, bei geringem Betriebsinhalt hat sie eine passable Trennstufenhöhe. Da die Kolonne von der Verdampfungsenthalpie des Destillats geheizt wird, ist eine Isolierung der Kolonne (locker umwickelt mit Al-Folie) oft unumgänglich. Bei längeren Kolonnen mit geringem Querschnitt (14,5) kommt es leicht zur Bildung von „Flüssigkeitsstopfen“ – und damit zur Abnahme der Trennqualität. Größerer Querschnitt oder bessere Isolierung, evtl kürzere Kolonne sind Auswege. Höhere Trennleistung (bei größerem Betriebsinhalt) gewähren Widmer-Kolonnen (Arbeitskreise), Füllkörperkolonnen (Glasausleihe). Für Spezialzwecke gibt es Spaltrohr- und Drehbandkolonnen.

Exsikkatoren und Woulfesche Flaschen sind vor einem Evakuieren auf eventuelle Sprünge oder Defekte zu kontrollieren und mit breitem Klebeband sorgfältig zu umwickeln. Grundsätzlich sind evakuierte Gefäße (auch Saugflaschen, Destillationsapparaturen, Kühlfallen, Rotationsverdampfer....) als gefährliche Objekte zu betrachten die a) nur aus kontrolliert intakten Geräten zusammengebaut werden dürfen, b) nicht gestoßen, geschoben oder

herumgetragen werden dürfen und zwischen die und den Operateur eine Schutzscheibe zu bringen ist.

Es gibt eine Reihe von Apparaturen, die Ihnen –und vielleicht sogar ihrem Assistenten noch unbekannt sind. Einige dieser Apparaturen können in der **Glasausleihe** ausgeliehen werden, manche gibt es in den Arbeitskreisen der Organischen Chemie. Wenn Sie Apparaturen ausleihen wollen, sollten Sie sich möglichst Gedanken über die Größe der Apparatur, Schliffverbindungen, entsprechende Länge von KPG-Rührern und Thermometern, notwendige Kühler (Metall-, Schlangen-, Intensiv- oder Trockeneiskühler) Dichte von Flüssigkeiten etc gemacht haben. Gleiches gilt für die Möglichkeit der Beheizung/Kühlung der Apparatur. Da die Glasausleihe nur täglich von 10.30 – 11.00 geöffnet ist, ist die Zeit zur Diskussion der Apparatur dort sehr stark begrenzt. Die Geräte sollen sauber, unversehrt und vollständig entfettet zurückgegeben werden.

Extraktoren für die kontinuierliche fest-flüssig-Extraktion gibt es in der Glasausleihe.

Bevorzugter Typ ist der des **Soxhlet-Extraktors** (Größe 50 ml bis max 2 l), hier tropft das kondensierte Lösemittel auf das Extraktionsgut und wird nach Befüllen des Gerätes automatisch abgehert. Bei **Heißextraktoren** steht die Hülse im Lösemitteldampf. Die Extraktionshülsen gibt es ebenfalls in der Glasausleihe. Als Kühler sind hier Dimroth- Kühler zu verwenden, damit das Kondensat direkt auf das Extraktionsgut tropft, Intensivkühler sind nicht geeignet. **Perforatoren** sind kontinuierlich arbeitende flüssig-flüssig-Extraktoren (100 ml – 2 l) entweder für spezifisch leichtere Lösemittel („**Kutscher-Steudel**“) oder für spezifisch schwerere Lösemittel („inverser Extraktor“). Die notwendige Lösemittelmenge im Verdampferkolben hängt von der Menge und der Löslichkeit des zu extrahierenden Stoffes ab. Rotationsextraktoren sind Spezialanfertigungen, ihr Vorteil liegt in einer Verlängerung der Verweildauer eines Lösemitteltröpfens in der wässrigen Phase.

Der **Hahn-Aufsatz** (Dephlegmator) dient dazu, zwei Lösemittel unterschiedlichen Siedepunktes zu trennen. Ein Verdampferrohr (Mit Lösemittel A und Siedestein befüllt, darauf ein Rückflusskühler) ragt ca. 15 cm in den Dampfraum einer Destillierapparatur hinein. Aufsteigender Lösemitteldampf (B + C) erwärmt das Verdampferrohr bis maximal zum Siedepunkt von A: Siedet Komponente B niedriger und C höher als A, so kann B abdestilliert werden während C am Verdampferrohr kondensiert.

Der **Wittsche Topf** ist eine andere Form der Saugflasche. Durch die Form als Topf mit Planschliffdeckel kann z.B. das Filtrat direkt in ein in den Topf eingestelltes Gefäß (Rundkolben, Erlenmeyer,..) gesaugt werden.

Büchnertrichter gibt es in der Glasausleihe in den Größen 40 mm bis ca 30 cm Durchmesser. Problematisch ist gelegentlich deren Reinigung, insbesondere im Inneren. Vor Benutzung teste man, ob mit Aceton und mit dem abzufiltrierenden Lösemittel Reste von Vorgänger-Verbindungen herausgelöst werden. Büchnertrichter gibt es auch mit einem Temperiermantel. In Kombination mit einem Thermostaten mit Umwälzpumpe können so auch Lösungen bei tieferen oder höheren Temperaturen abgesaugt werden (um so ein vorzeitiges Schmelzen der Verbindung bzw. Auskristallisieren zu verhindern. Grundsätzlich ist empfehlenswert, beim Absaugen ein Uhrglas auf den Büchnertrichter zu legen und den Filterkuchen durch Zusammendrücken mit dem glatten Ende eines (29-er) Glas-Stopfen zu komprimieren.

Dewar-Gefäße gehören ebenfalls zu den kostenträchtigen Glasgeräten. Eine sichere Methode, sie zu zerstören ist das Hineinfallenlassen von Kühlfallen oder ähnlichen Geräten. Auch beim Ausgießen kann der Glaskörper aus dem Gefäß herausrutschen. Es darf keinesfalls in Dewargefäßen gerührt werden (z.B. um die Kältemischung zu homogenisieren). Da Dewar-Gefäße evakuiert sind, müssen sie mit den gleichen Vorsichtsmaßnahmen wie andere evakuierte Apparaturen (Vakuumdestillationen, Saugflaschen etc) behandelt werden.

Großvolumige Dewargefäße, z.B. für 2- bis 4-l- Kolben können gelegentlich durch die Verwendung gut isolierter Plastikschüsseln ersetzt werden.

Schlenk-linien, -kolben, -rohre, Umkehrfritten und einige Sonderanfertigungen zum Arbeiten unter Schutzgas gibt es – in beschränkter Auswahl und Menge- in der Glasausleihe. „**Grignard-Kolben**“ sind Dreihalskolben mit einem Hahn und Schliff am Boden. Letzterer erlaubt die Verwendung des Reaktionskolbens als Tropftrichter, unumgesetzte Späne können durch vorher eingebrachte Glaswolle zurückgehalten werden. Beheizt werden solche Geräte durch IRStrahler. Reaktionen bei tiefen Temperaturen, wie Lithierungen, sind ebenfalls möglich, dann wird der untere Schliff durch einen kleinen Kolben verschlossen und ein genügend großes Dewar-Gefäß verwendet..

Verdünnungsapparaturen die das Zudosieren von Reagenzien oder Substraten zu einem siedenden Reaktionsgemisch unter Hochverdünnungsbedingungen erlauben (insbesondere für die Herstellung mittlerer oder großer Ringe) sind in der Glasausleihe in beschränkter Auswahl vorhanden, können aber evtl. aus einzelnen Arbeitskreisen ausgeliehen werden. Es gibt Verdünnungsapparaturen mit einem, zwei oder drei Ansätzen für Tropftrichter. Sinnvoll ist in solchen Fällen die Verwendung von Feindosiertrichtern.

Einige **Keck-Klemmen** sind in Ihrer Ausrüstung vorhanden. Die Vorteile dieser Klemmen sind ihre hübsche Farbe und, i.a., ein recht guter Halt auf fast allen Schliffverbindungen (Also: vor dem Loslassen z. B. der Spinne auf festen Sitz testen!). Nachteilig ist 1) der relativ hohe Preis (ca. 2,50 Euro/Stück) 2) die begrenzte thermische Stabilität (Verformungen treten ab ca 160° auf (Heizpistole!!)) und 3. ihre hohe Empfindlichkeit gegen Säuren, insbesondere HCl und HBr – auch als Gas! Solche Klammern können dann den gesamten Halt verlieren (Bruch der Apparatur) und zur Platzübergabe muß eine gebrochene Klammer ersetzt werden.

Empfehlenswert ist die Anschaffung einiger Drahtklemmen (“HWS-Klemmen“), die diese Nachteile nicht aufweisen. Beim Klammern von Stopfen mit Drahtklammern ist darauf zu achten, dass der Bügel der Klammer nicht den Stopfen anhebt. Manche Schliffverbindungen bieten für Drahtklammern nicht genügend Halt – bitte vorher testen. Dieses gilt insbesondere für die Verbindung Kolben-Dampfrohr am Rotationsverdampfer.

Die **Rotationsverdampfer** dienen zum Abdestillieren großer Lösemittelmengen. Giftige Lösemittel (Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Methanol) dürfen aufgrund Ihrer Toxizität und der Gefährdung anderer dort nicht abdestilliert werden. Dichlormethan zerstört den Simmerring binnen kurzer Zeit – welches zum Ausfall des Gerätes führt. Ether darf aufgrund des Explosionspotentials der Etherdämpfe (unvollständige Kondensation, abtropfende und verschüttete Restmengen) ebenfalls nicht am Rotationsverdampfer abdestilliert werden. Für die Destillation von Lösemitteln wie Xylol, Wasser, Butanol etc ist zu prüfen, ob eine höhere Badtemperatur als 40°C gewählt werden kann – das kann zu einer starken Verkürzung der Destillationsdauer führen. Die Badtemperatur ist danach wieder auf die 40°C-Norm einzustellen. Natürlich ist vor jeder Benutzung eines Rotationsverdampfers Badtemperatur, Zieldruck, Druckdifferenz und der feste Halt des Kolben zu prüfen.

Das **Fetten von Schliffen** ist notwendig, um a) ein Verbacken und Verkanten der Schliffe zu Verhindern oder zumindest zu reduzieren, b) um die Schliffverbindungen vor unnötigem (insbesondere ungleichmäßigem) Abrieb zu schützen und um eine Dichtung (z.B. für Vakuum-Apparaturen) zu schaffen. Grundsätzlich ist Schliiffett nur als kapillarer Film zwischen Kern und Hülse abdichtend, weitere Mengen führen nur zu schmierigen Apparaturteilen und zur Verunreinigung des Produktes. Letzteres macht sich zunächst in einer stark erniedrigten Kristallisationsfreude Ihrer Produkte bemerkbar (kann Wochen kosten), es erniedrigt Schmelzpunkte und im NMR-Spektrum zeigt es sich –je nach Art des Fettes – bei ca 0.05 ppm oder 1.3 – 0.7 ppm.

Die Verwendung von Silicon-Schliffetten („Baysilon“ u.Ä.) ist im Organischen Praktikum untersagt. Ein optimal gefetteter Schliff ist klar, die Verbindung lässt sich ohne merklichen Widerstand drehen und es sind keine Wülste überschüssigen Fettes auf der Ober- oder Unterseite der Schliffverbindung zu sehen. Insbesondere für Vakuumapparaturen sollte das Fett in den Schliffverbindungen durch mehrere Drehungen homogen verteilt werden. Die Entfernung von Schliff fett gelingt am besten durch zunächst trockenes Zewa, dann mit etwas **Petroläther**-getränktem Zewa. Das Ausgießen von Kolbeninhalten kann, bei nicht entfetteten Schliffen, zur Kontamination der Lösung oder des Produktes führen. Beim Kochen von **Alkalien** (z.B. alkalische Verseifungen) ist auf sehr gutes Fetten der Schliffe zu achten.

Teflon-Küken werden nicht gefettet, sie werden nur in Geräten mit polierten Hülsen verwendet. Teflonküken sind leider sehr empfindlich gegen mechanischen Abrieb. Die Benutzung von Teflon-Küken in geschliffenen Hülsen führt zum einen zu undichten Apparaturen, zum zweiten durch Abrasion zur Verletzung der Oberfläche des Kükens und letztlich zu undichten Verbindungen auch in polierten Hülsen.

PVC-Schläuche und einige weitere weiche Kunststoffartikel können hohe Gehalte an **Weichmachern** aufweisen. Als niedermolekulare Verbindungen können diese bei Kontakt mit Lösemitteln herausgelöst werden und ihr Produkt sehr stark verunreinigen. Ebenso wie durch Schliff fett kann durch Weichmacher eine Kristallisation des Produktes unterdrückt werden. Insbesondere Parafilm ist als Abdeckung organischer Flüssigkeiten und Lösungen vollständig ungeeignet.

Thermometer gehören zu den am häufigsten zerstörten Laborgeräten von höherem Wert. Insbesondere Schliffthermometer stellen einen bedeutenden Kostenfaktor in Glasbruchrechnungen dar. Die Plastikhülsen haben nur bedingt festsitzende Endkappen – beim Herausnehmen eines Thermometers aus der Schublade das Thermometer anfassen, nicht die Hülse. Beim Bruch eines Thermometers kann Quecksilber auslaufen. Dieses ist **SOFORT** mit Hilfe 1. der Quecksilberzange 2. mit Hilfe des Hg- Aufsaugschwammes aufzusammeln. Anschließend sind die Reste (z.B. Scherben) sorgfältig zusammenzukehren – Auf dem Boden z.B. unter Zuhilfenahme eines Handfegers. Dabei sind kleine Fegebewegungen durchzuführen (damit nicht evtl übersehenes Quecksilber durch das Labor geschossen wird) und insbesondere die Fugen zwischen den Kacheln und die Kanten zu Tischen und Wänden mit großer Sorgfalt zu reinigen. Diese Stellen sind es auch, die dann mit einer dünnen Schicht Jodkohle bestreut werden. Durch Anbringen eines Informationszettels wird auch die Reinigungskraft am nächsten Morgen gegen voreiliges Entfernen der Jodkohle informiert.

Tiefemperaturthermometer sind sehr empfindlich gegen falsche Lagerung und vor allem gegen höhere Temperaturen (> 30°C, insbesondere Fön, Heißluftpistole..). Ein Riß in der Flüssigkeitssäule ist nur in ca 1/5 aller Fälle reparabel.

Die **Vakuummessgeräte** haben einen Sensor der gegen Verschmutzung und Korrosion sehr empfindlich ist. Auch die Pumpen (Membran- und Drehschieberölpumpen) werden durch korrosive Verbindungen beschädigt oder gar zerstört. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass **VOR** einer Destillation im Vakuum die Verbindungen säurefrei gewaschen wurden, Thionylchlorid, Acetylchlorid, Phosphortrichlorid etc abdestilliert wurden. Durch Einbau einer Kühlfalle können Reste dieser Verbindungen effektiv kondensiert werden. Man achte auch darauf, dass sich in Kühlfällen, bei größeren Mengen an Kondensat bzw engen Rohren! feste Stopfen gefrorenen Kondensats bilden könne, die den Gasweg unterbrechen. So kann es eintreten, dass trotz eines Hervorragenden Vakuums an der Pumpe in der Apparatur ein Überdruck erzeugt wird, der z.B. zum Bersten dieser führen kann – mit allen denkbaren Folgen.

Evakuiert werden dürfen nur Rundkolben, geeignete Destillationsapparaturen, Kühlfallen, Sublimationsapparaturen, Exsikkatoren und Saugflaschen. Bei allen evakuierten Gefäßen

(auch Dewar-Gefäße) besteht die Gefahr der **Implosion** und somit die Gefahr der schweren Verletzung durch umher fliegende Glasscherben. Alle evakuierten Gefäße sind durch Klebefolien und/oder Schutzscheiben zu sichern. Keinesfalls dürfen evakuierte Geräte durch das Labor getragen werden (Ausnahme: Dewars in Metall-Schutzhüllen). Niemals dürfen Erlenmeyerkolben oder andere dünnwandige Gefäße mit flachem Boden evakuiert werden.

Bücher (auch eigene) sind kein Ersatz für **Hebebühnen** („Laborboys“). Die Hebebühnen (die es für größere Apparaturen auch mit größeren Formaten gibt) bestehen aus mehreren beweglichen Teilen. Neben der Schraube für die Auf- und Abbewegung sollte den 4 seitlichen Feststellschrauben eine gewisse Aufmerksamkeit gezollt werden. Sie dienen dazu, eine eingestellte Höhe zu stabilisieren (Festziehen gegen Wackeln), müssen aber gelockert werden, wenn die Höhe geändert werden soll. Das Hantieren unter heißen Ölbädern, insbesondere mit sehr wackligen Aufbauten, sollte vermieden werden. Im Notfall ist für einen genügenden Schutz der Hände (Arbeitshandschuhe) vor der direkten Wirkung eventuell herausschwappenden Öls Sorge zu tragen. Wackelige Hebebühnen können in der Werkstatt repariert oder getauscht werden.

Destillationen gehören zu den täglichen Herausforderungen. Neben der einfachen Destillation, z. B. zum Trocknen und Reinigen von Lösemitteln werden auch Produkte so gereinigt. Bei Destillationen ist grundsätzlich auf die Abwesenheit explosiver Substanzen zu achten, dies gilt besonders für Peroxide, z. B. in Ethern. Weiterhin ist das Vermeiden von Siedeverzügen unerlässlich, geeignete Maßnahmen sind z. B. Rühren, Siedesteine oder die klassische Siedekapillare (letztere erlaubt auch Vakuum-Destillationen unter Schutzgas!) Eine Crigee-Apparatur ist für die Destillation niedrig siedender Verbindungen wenig geeignet (z.B. Petroläther im Vakuum). Die Kondensation ist nur unvollständig, der Ablauf des Destillats in die Vorlage wird durch gegenströmenden Dampf blockiert – Destillat und Dampf gelangen über die Vakuumverbindung durch die Woulfesche Flasche (hier sammelt sich kaum ein flüchtiges Kondensat) in die Pumpe – mit der Folge der Verdreckung derselben und einem Zusammenbrechen des Vakuums für die Zeit bis zur nächsten Wartung (oder darüber hinaus!) Die Destillation kleiner Mengen kann an sogenannten „Mikro-Destillen“ durchgeführt werden, diese haben oft den Nachteil, dass die Vakuumverbindungen noch enger sind und – entscheidend- daß die benetzte Fläche nur wenig kleiner ist. Die Crigee-Apparatur ist hier oft besser geeignet, bei genügend kleinem Ölbad kann auch problemlos eine Spinne eingebaut werden (nachteilig ist hier – bei niedrigen Siedepunkten und hohen Destillationsgeschwindigkeiten – die geringe Kühlfläche. Empfehlung: kleine Kühlfalle = Blasenähler (z.B. mit CO₂-Kältemischung) zwischen Crigee und Vakuum einbauen).

Für die Messung der Siedetemperatur soll die Quecksilberkugel des Thermometers vollständig vom Dampf umspült werden. Das Thermometer soll mit seiner Hg-Kugel in gleicher Höhe und direkt neben dem Destillat-Ablauf sitzen, bei Claisen-Aufsätzen und Crigée-Apparaturen in dem „zweiten“ Schliff (der „erste“, senkrecht über der Siedeblase, dient zur Aufnahme einer „Siedekapillare“). Die Thermometer der Ausrüstung haben i.A. eine Stocklänge von 70 mm, einige Crigee-Apparaturen haben dafür ungeeignete Längen der Ansätze – sie können in der Glasausleihe entweder ein passendes Thermometer ausleihen, oder besser die Crigée tauschen.

Für kleine Mengen geeignet, insbesondere aber für thermisch sehr empfindliche Verbindungen ist die **Kugelrohrdestillation**.

Feststoffe und Verbindungen mit Schmelzpunkten über der Temperatur des Kühlwassers können bei der Destillation den Kühler verstopfen! Das führt zum Verlust des Vakuums in der Siedeblase und, nach genügender Überhitzung letzterer, zur Zersetzung der Verbindung, eventuell zum Platzen der Apparatur („fliegende Thermometer“). Verbindungen mit engen lichten Weiten (Vakuumvorstöße!) sollten vermieden werden, gelegentlich hilft das Herunterregulieren des Kühlwasserflusses, evtl sogar kontrolliertes, kurzzeitiges Abstellen des Kühlwassers (und dessen Erwärmung durch eine Trockenpistole), erstarrtes Destillat wieder

aufzuschmelzen. Eine apparative Lösung besteht in der Verwendung des Luftkühlers (so der Siedepunkt hoch genug ist) und des Zweihalskolbens als Vorlage (hier Anschluß für Vakuum möglich), ein Säbelkolben kann ebenfalls genutzt werden.

Vakuumdestillationen erfordern besondere Sorgfalt. Zum einen ist darauf zu achten, dass die verwendeten Glasgeräte frei von Sternchen, Sprüngen etc sind, die evakuierte Apparatur ist grundsätzlich als implisionsgefährdet anzusehen. Vakuumdestillationen benötigen immer ein Auffanggefäß zwischen Apparatur und Pumpe – an der Membranpumpe genügt oft die Wouffesche Flasche, bei Ölpumpen müssen unbedingt zwei Kühlfallen zwischengeschaltet werden. Dieses gilt auch für die Destillation korrosiver Substanzen an der Membranpumpe. Werden größere Mengen Kondensat in der Kühlfalle erwartet, ist darauf zu achten, dass die Kühlfalle nicht durch erstarrtes Kondensat verstopft wird! Zur Erzielung guter Vakua sind die Schlauchverbindungen und Gummistopfen zu kontrollieren, die Schlißverbindungen sind zu fetten und das Fett durch Drehen der Schliße gleichmäßig zu verteilen (häufigster Fehler beim Aufbau einer Vakuumdestillation). Natürlich ist vorher darauf zu achten, dass die Stativklammern zwar die Apparatur halten, nicht jedoch Schlißverbindungen auseinanderziehen.

Die **Regelung des Endvakuums** kann z. T. über die Zuschaltung des Gasballastes an der Ölpumpe, durch Verengen der lichten Weite des Schlauches (Schraub-quetschhahn) oder durch ein kontrollierbares Leck in der Leitung (Nadelventil, Perforation des Schlauchs) erreicht werden.

Siedeverzüge können eine immense Gefahr für die Gesundheit des Praktikanten und seiner Umgebung darstellen sowie große materielle Schäden anrichten. Daher sollen alle Destillationen und jedes Erhitzen von Flüssigkeiten immer unter Rühren oder nach Zusatz von Siedesteinen durchgeführt werden. Keinesfalls darf in eine heiße Flüssigkeit ein Rührkern, Siedestein oder ähnliches gegeben werden. Aktivkohle wirkt ebenfalls wie Siedesteine, Zugabe von Aktivkohle zu heißen Lösungen nur, wenn 1) die Flüssigkeit deutlich unter den Siedepunkt abgekühlt ist und 2) wenn kein Zündfunke die Dämpfe entzünden kann (kurzzeitiges Abschalten von Heiz- und Rührmotoren kann notwendig sein).

Die **Chromatographie** ist eine der am häufigsten angewendeten Reinigungsmethoden der präparativen organischen Chemie. Ihre Vorzüge liegen insbesondere in der Reinigung wenig flüchtiger oder thermisch empfindlicher Verbindungen und solchen, die nur schwer oder nicht kristallisieren. Nachteilig ist der verhältnismäßig große Materialaufwand: Kieselgel und Laufmittel. Zeitersparnis gegenüber einer Destillation oder Kristallisation ist oft nicht gegeben. Für größere Mengen (z. B. > 3 g) sollte überlegt werden ob die anderen Methoden nicht sinnvoller sind. Große Mengen Substanz sollten nach Möglichkeit nicht chromatographiert werden.

Zunächst erfolgt die Such nach dem geeigneten Laufmittel mittels DC. Typische Laufmittel sind (in ansteigender Polarität) Petroläther, Toluol, Essigester und Methanol – sowie die Gemische PE/Tol, PE/EE, Tol/EE, EE/MeOH. Andere Laufmittel (Benzol, Chloroform, Ether, THF, Ethanol, Dichlormethan) sind nur in begründeten Ausnahmefällen nach Rücksprache erlaubt. Die Polaritätsunterschiede der Komponenten eines Eluenten sollten möglichst gering sein. Niedrigsiedende Eluenten lassen sich zwar bequem abdestillieren, führen aber sehr oft zu einem „Reißen“ der Säule und schlechter Trennleistung! Nur bei sehr niedrig siedenden Verbindungen sind Ether, Pentan oder Methylenchlorid sinnvoll. Das Laufmittel wird beim Abotieren gesammelt und kann wieder der Chromatographie zugeführt werden. Bei der Chromatographie basischer oder saurer Verbindungen ist oft ein Zusatz von ca 2- 5% Triethylamin oder Eisessig hilfreich um das „Schmier“ auf der DC und der Säule zu unterdrücken.

Zwei Grenzfälle sollen betrachtet werden: a) mehrere bis alle Substanzen laufen in einem gewählten Laufmittel: das gesuchte Produkt sollte etwa den R_f -Wert 0,3 haben und möglichst isoliert von den anderen Flecken sein. Dann erfolgt eine Säulenchromatographie mit der Faustregel Substanz: Kieselgel:Laufmittel = 1 : 100:

1000. b) nur das Produkt (b1) oder nur die Verunreinigungen (b2) laufen in dem gewählten Gemisch (besonders günstiger Fall). Dann kann weniger Kieselgel verwendet werden und entweder das vorauslaufende Produkt (b1) oder die Verunreinigungen (b2) mit dem Laufmittel eluiert werden. Sind die Verunreinigungen (b2) eluiert, kann vorsichtig das Laufmittel polarer gemacht werden und das Produkt wird eluiert (vorher mit DC getestet).

Die zu wählende Größe der Chromatographiesäule richtet sich nach der Menge Kieselgel und dem Schwierigkeitsgrad der Trennung. Einfache Trennungen (große R_f -Wertdifferenzen) können mit kurzen, breiten Säulen gut gelingen, schwierigere Trennungen benötigen längere, dünnere Säulen. Große Mengen können oft nur chargenweise chromatographiert werden. Je weniger Substanz (insb. Verunreinigungen) vorhanden sind umso höher sind die Erfolgchancen! Die Packung der Säule erfolgt so dass zunächst das Kieselgel im Laufmittel aufgeschlemmt wird. Die Säule wird mit einem KLEINEN Wattepropf innen verschlossen, darauf kommt eine ca 2cm dicke Schicht Sand und ca 10 cm Laufmittel. Dann wird die Aufschlemmung vorsichtig zugegeben, das Laufmittel abgelassen ohne daß das Kieselgel trockenläuft und die Packung durch Klopfen der Säule mit Korkring oder Vakuumschlauch verdichtet. Auf die Säule wird die möglichst konzentrierte Lösung der Substanz in dem gewählten Laufmittel aufgegeben. Man lässt einsickern, gibt etwas Laufmittel dazu, lässt einsickern, gibt wieder Laufmittel, dann Sand (2 cm) und einen Wattebausch, anschließend Laufmittel hinzu und eluiert die Verbindung. Dabei ist darauf zu achten, dass die Säule nicht trockenläuft, die Gefäße der Fraktionen nicht überlaufen und dass die Gefäßgröße dem Trennproblem angepasst ist. Je schwieriger die Trennung und je weniger Substanz umso kleiner die Fraktionen. Einfache Trennungen können z. B. in 100ml-Fraktionen aufgefangen werden, schwierigere in 5-10 ml-Fraktionen. Das Ergebnis der Chromatographie wird durch DC kontrolliert, ca 7 – 9 Spots können auf einer DC-Karte nebeneinander laufen (Kapillaren durch Ausziehen von Pasteurpipetten herstellen). Einheitliche Fraktionen werden vereinigt und einrotiert, Gemische ebenfalls, diese können in einer zweiten Chromatographie zerlegt werden. Müssen große Mengen an Substanz chromatographisch gereinigt werden ist häufig folgendes Verfahren anzuwenden: Mit Hilfe einer **breiten, kurzen Säule** wird eine grobe Chromatographie durchgeführt die zur 5 Fraktionsgruppen führt: schneller laufende Verunreinigungen – Verunreinigungen + Produkt, Produkt, Produkt+langsamer laufende Verunreinigungen, langsamer laufende Verunreinigungen. 1 und 5 werden verworfen, 3 als Produkt aufgehoben und 2 und 4 entweder separat in einer zweiten Chromatographie oder vereinigt in einer zweiten Chromatographie gereinigt. Da dann die zu bearbeitende Menge deutlich geringer ist kann meist eine engere (weniger Substanz) und längere (bessere Trennung) Säule verwendet werden. Diese Trennung auf kurzen, dicken Säulen kann oft durch Anwendung einer „Gradientenelution“ stark verbessert werden: Schneller laufende Verunreinigungen können oft mit einem Eluenten eluiert werden, bei dem die gewünschte Substanz nicht oder fast nicht läuft. Ist diese Substanz eluiert kann die Polarität des Laufmittels durch sukzessive Zugabe der polarerer Komponente erhöht werden so dass die gesuchte Substanz durch die Säule wandert – langsamere Verunreinigungen jedoch noch an der Startlinie verweilen.

Für **Hydrierungen** gilt, dass der aktive Katalysator nur mit Wasserstoff in Berührung gebracht werden darf, wenn die Luft vorher durch Stickstoff verdrängt wurde – für das Öffnen einer Apparatur gilt, dass erst der Wasserstoff durch Stickstoff zu verdrängen ist, bevor Luft Zutreten darf (Gefahr der Knallgasexplosion).

Einige Hydrierungen erfordern einen intensiveren Kontakt des Katalysators mit dem Wasserstoff, als er durch Rühren ermöglicht wird. Zu diesem Zwecke können in der Glasausleihe Schüttelenten und eine Schüttelmaschine ausgeliehen werden. Für eine quantitative Verfolgung einer Hydrierung (z.B. bei partiellen Hydrierungen) ist die Verwendung einer Gasbürette notwendig (Auch hier: vor Befüllen mit Wasserstoff ist ein Spülen mit Stickstoff notwendig). Katalysatorgifte sind insbesondere Schwefel-, Selen- und Bleiverbindungen. In einigen Fällen kann durch eine Zugabe einer zweiten Charge frischen Katalysators die Reaktion initiiert werden. Die Alterung von Katalysatoren senkt gelegentlich deren Aktivität, bei Skelettkatalysatoren wie Raney-Nickel ist die Aktivität sehr stark vom pH-

Wert der Umgebung abhängig. Gerade Raney-Nickel ist pyrophor, Reste dürfen niemals unbeobachtet bleiben und müssen fachgerecht deaktiviert und dem Schwermetallabfall zugeführt werden.

Photochemische Reaktionen wie radikalische Bromierungen können z. T. durch Belichtung von außen mit lichtstarken Lampen durchgeführt werden (200 – 500 W). Die Lampe soll dabei noch einen Abstand zum Kolben aufweisen. Häufig ist es sinnvoll, z. B. durch vorher locker angebrachte Aluminiumfolie, das emittierte Licht auf den Kolben zu lenken und die Augen von intensiver Bestrahlung zu schützen. Die Lampen erzeugen immense Mengen Wärme - für deren Abfuhr eventuell Sorge getragen werden muß. Ein zusätzliches Heizen solcher Apparaturen kann durch die Verwendung von IR-Strahlern (Abstand!) durchgeführt werden.

Bei der Verwendung von Quecksilber-Tauchlampen ist die Wärmezufuhr ein besonders kritischer Punkt. Es gibt die Möglichkeit, die Lampe in einem Kühlmantel in das Reaktionsgefäß zu bringen (Rücksprache mit dem Assistenten zwingend erforderlich). Keinesfalls darf ohne spezielle Schutzbrillen und Abschirmung gearbeitet werden, da die UV-Strahlung die Haut und insbesondere die Netzhaut im Auge bis hin zur Erblindung schädigen kann. Außerdem stellen solche Lampen eine Explosionsgefahr dar – Schutzscheibe!

Das Arbeiten mit **explosionsgefährlichen Stoffen** (höher nitrierte Verbindungen, Azide, Diazoverbindungen, Peroxide, organische Hypochlorite, Tetrazole uva) muß vorher mit den Assistenten und Nachbarn besprochen werden. Unbedingt notwendig sind zusätzliche Schutzscheiben. Splitterschutzgitter, Lederhandschuhe und -schürze, Gesichtsschutz können ausgeliehen werden.

Reaktionen unter Druck sind apparativ nur begrenzt und nur nach Rücksprache mit den Assistenten möglich.

Reaktionen, die einer **Gasphasenpyrolyse** bedürfen, können -nur nach Rücksprache- in der Arbeitsgruppe Detert durchgeführt werden.

Analytische Geräte und Methoden:

Die **Abbe-Refraktometer** sind empfindliche optische Spezialgeräte. Das Prisma darf weder mit Glas- noch mit Metallgeräten berührt werden und muß nach Benutzung sofort mit Aceton und Zewa gereinigt werden. Brechungsindices von leicht polymerisierenden Verbindungen (insb. Cyanacrylaten und andere sehr reaktive Monomere oder Organosiliziumchloride –alkoholate, -ester, hydrolysierende Titan- oder Zinnverbindungen und ähnliche dürfen hier nicht bestimmt werden. Auch bei z.B. Epoxiden ist Vorsicht geboten – Reste von Aminen können eine Polymerisation auslösen, die die Prismen miteinander verklebt..

Die **Maßanalyse** ist auch in der Organischen Chemie von Nutzen. Insbesondere für die Konzentrationsbestimmung zersetzlicher Reagenzien wie Hydrazinhydrat, Hypochlorit, Hypobromit, Wasserstoffperoxid und anderen Peroxiden, der Gehaltes wässriger oder alkoholischer Lösungen von Chlorwasserstoff, Ammoniak oder Schwefeldioxid uva. Darüber hinaus kann sie zur Bestimmung des Umsetzungsgrades genutzt werden. Entsprechende Geräte (Büretten, Messkolben, Pipetten) können in der Glasausleihe geliehen werden, Reagenzien und Indikatoren nach Rücksprache.

Für die Aufnahme von **IR-Spektren** sind folgende **Probenpräparationsmöglichkeiten** gegeben: Flüssigkeiten mit Siedepunkten über ca 60°C: als kapillarer Film zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-Preßling (ca 1 mg Substanz in ca 100 mg KBr mörsern und zu einer Tablette pressen) sowie die Nujol-Verreibung. Bei letzterer werden ca 5 mg der Verbindung mit einem kleinen Tropfen Paraffinöl zu einem Brei verrieben und dieser zwischen den NaCl-Platten vermessen. Der Brei muß homogen und ohne gröbere Teilchen sein.

NaCl-Platten sind aus Einkristallen geschnitten und entsprechend teuer. Sie sind äußerst spröde und empfindlich gegen Kratzen (Glaspipetten sind strikt verboten) und gegen Wasser (auch zweiphasige Gemische sind niemals auf NaCl-Platten zu geben) Die Probenaufgabe erfolgt immer am Rand der Platte, meist ist ein Mikrospatel das geeignete Werkzeug. Die Verteilung der Probe erfolgt durch Aufsetzen und Verschieben der zweiten NaCl-Platte. Dieses Sandwich wird dann vorsichtig in den Probenhalter eingesetzt. Grundsätzlich sind alle

Operationen mit NaCl-Platten mit trockenen Fingern und in geringer Höhe über der mit etwas Zewa belegten Laborbank durchzuführen. Letzteres gilt ebenso für die Handhabung der Achatmörser.

Gelegentlich sitzen die Stempel im **KBr-Preßwerkzeug** fest. Ein Hämmern auf der Laborbank oder Wiedereinspannen in die Presse mit Einlegen eines „Distanzringes“ ist strikt verboten. Gelöst werden kann diese mechanische Verbindung durch kräftiges Klopfen auf eine **hölzerne** Unterlage, diese weist genügend Elastizität auf, um das Presswerkzeug zu schützen und außerdem senkt es die Gefahr des Zerbrechens des Preßlings.

Weitere Probenpräparationen sind Flüssigkeitsküvetten (für niedrig siedende Flüssigkeiten oder Lösungen) sowie Gasküvetten. Für beide ist Rücksprache mit dem Assistenten notwendig.

Ein **Kapillar-Gaschromatograph** steht demnächst für das Praktikum zur Verfügung. Die Benutzung geschieht nur nach Einweisung durch einen Assistenten. In begründeten Fällen können GC-Analysen in Arbeitskreisen durchgeführt werden.

Polarimetrische Untersuchungen sind für die Bestimmung der optischen Reinheit chiraler Verbindungen unerlässlich.

UV-Vis-spektrometrische Untersuchungen sind derzeit noch nicht im Praktikum möglich, können aber in den Arbeitsgruppen Frey, Kunz, Zentel und Detert auf Anfrage durchgeführt werden, bei den beiden letzteren ist auch **Fluoreszenzspektroskopie** möglich.

NMR-Spektren (H-, in begründeten Sonderfällen C-NMR) sollen von den Endprodukten gemessen werden. Von den Zwischenstufen nur dann, wenn die sonstige Analytik (mp, nb, IR, DC) kein eindeutiges Ergebnis liefert. Grundsätzlich sollen von den Zwischenstufen je ca 100 mg aufbewahrt werden, um DC-Kontrolle einer Reaktion zu ermöglichen oder, z.B. bei Misserfolgen der Folgestufe, die Identität des Materials und seine Reinheit prüfen zu können. NMR-Meßaufträge werden nur durch den Assistenten ausgefüllt. Verbrennungsanalyse und Massenspektrometrie sind nur in begründeten Fällen möglich.

Titration von Butyllithium, Naphthalin-Lithium etc: a) einfache Variante: Hydrolyse und Bestimmung des freigesetzten Alkali mit Salzsäure gegen Phenolphthalein (Nachteil: durch Zersetzung von BuLi entstandenes LiOH und LiH wird mit erfaßt. b) Doppeltitration: 1. Bestimmung des Gesamt-Alkali wie oben, dann Umsetzung eines Aliquots BuLi mit 1,2-Dibromethan, Hydrolyse und Bestimmung des Rest-Alkali und Bildung der Differenz. (Gilman, JACS 66 1944 1515; J. Organomet. Chem. 2 1964 447; insbesondere Gilman in Organic Reactions ca Band 6)

Reinigung von Laboren und Laborgeräten

Das wichtigste Reinigungssystem der Organischen Chemie besteht aus dem klassischen Dreiklang: Bürste, viel **Scheuerpulver** mit wenig Wasser und ausgiebig Muskelkraft. Ein vorheriges Entfernen Organischer Verbindungen und Schliff fett mit wenig Lösemittel ist oftmals sehr hilfreich.

Das exzessive Verwenden aller Lösemittel, Säuren und Basen ist ein Zeichen mangelnden ökonomischen und ökologischen Bewußtseins, oder, deutlicher, von Dummheit, Ignoranz und Faulheit. Zahlungen in die Laborkasse sind gerne gesehen. Die **Entfernung von Schliff fett** gelingt am besten durch zunächst trockenes Zewa, dann mit etwas **Petroläther**-getränktem Zewa. (Zewa-Menge: ca 0,156452 Blatt..)

Plastikteile sind häufig in **Aceton, Chloroform oder Toluol** löslich - daraus folgt, daß das Putzen oder betröpfeln solcher Teile zu deren Zerstörung führen kann. Dieses ist vielleicht bei einem Laptop unerheblich, aber bei Vakuummeßgeräten und ähnlichen Teilen der Laborausstattung kostenpflichtig. Nebenbei, nicht alles transparente in Scheibenform ist Glas. Makrolonscheiben oder Displayabdeckungen z. B. an Waagen sind ebenfalls sehr empfindlich gegenüber Lösemitteln.

Quecksilber: siehe Thermometer

Beim **Spülen von Laborgeräten** ist darauf zu achten, dass anhaftende Reste von Reagenzien und Lösemitteln zunächst mit z.B. Aceton aufgelöst werden und diese Lösung in den Lösemittelabfall gegeben wird. Schwermetallabfälle werden gesondert entsorgt, anhaftende Reste evtl. mit Säure aufgelöst und **mehrfach** mit WENIG Wasser nachgespült.

Beim Reinigen von Geräten, in denen sich **tränenreizende** Verbindungen befunden haben (können) ist darauf zu achten, dass diese vorher vollständig entfernt wurden. (z. B. Benzylhalogenide, α -Halogenketone oder -ester,.. etc) Nach dem Ausspülen mit einem Lösemittel wie Aceton oder Methanol (in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Reaktionspartner und -produkte) bewirkt ein Einlegen der Geräte in wässrige Ammoniaklösung (über Nacht) i.a. eine vollständige Zerstörung dieser reaktiven Reagenzien. Entsprechendes gilt für Arbeiten mit **Alkylierungsmitteln** wie Dimethylsulfat oder Iodmethan. Sollte am nächsten morgen die Lösung nicht mehr alkalisch sein wird weiterer Salmiakgeist zugegeben. Stinkende Verunreinigungen wie Buttersäure sind ebenfalls durch Einlegen in alkalische Bäder zu beseitigen. Bei Thiophenol, Mercaptanen oder Thioethern ist das Bad mit kleinen Portionen Wasserstoffperoxid zu versetzen (evtl. mehrfach)

Apparaturen im **Dauerversuchsraum** sind mit einem entsprechenden Schild zu kennzeichnen (Name, Reaktion, Gefährdungspotential, etc). Weitere, unerlässliche Beiträge zur Sicherheit sind die Sicherung von Schläuchen, Rührern, Druckflaschen und Kontaktthermometer. Der Abzug hat nach Ende des Experiments unverzüglich geräumt und gereinigt zu werden.

Ein letzter Hinweis: Ein „mislungenes“ Experiment kann, bei sorgfältiger Analyse der Arbeitsweise und des Ergebnisses, eine fruchtbare Quelle der Erkenntnis sein, die den Gewinn bei einem gelungenen Experiment weit übersteigt.