

# Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik

Von

**Dr. Konrad Bernhauer**

Privatdozent an der deutschen Universität in Prag  
Leiter der biochemischen Abteilung des chemischen Laboratoriums

Mit 50 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung  
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1934 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1934

ISBN 978-3-662-01852-1 ISBN 978-3-662-02147-7 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-02147-7

## Vorwort.

Für die Abfassung der vorliegenden Arbeit und die Auswahl des Stoffes waren folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Es gelangen nur gut bewährte Arbeitsmethoden und Apparate der präparativen organischen Chemie zur Darstellung, die vielseitig erprobt sind und dem heutigen Stand entsprechen. Auf die Darlegung der historischen Entwicklung von Arbeitsmethoden und Apparaten wird daher völlig verzichtet.

2. Der behandelte Stoff geht über den Rahmen einer ersten Einführung (wie sie in praktikumartigen Lehrbüchern geboten wird<sup>1</sup>) wesentlich hinaus; das Büchlein soll daher auch dem weiter Fortgeschrittenen dienlich sein.

3. Während in den großen Handbüchern der organisch-chemischen Arbeitsmethoden<sup>2</sup> eine für den Anfänger verwirrende Fülle von Tatsachen geboten wird und der junge Chemiker noch nicht über die ausreichende Erfahrung und Kritik verfügt, die für einen bestimmten Zweck in Betracht kommenden Methoden und Apparate auszuwählen, ist die vorliegende Darstellung so gehalten, daß die jeweils zweckdienlichen Methoden und Apparaturen ersichtlich werden.

4. Falls bei bestimmten Gerätschaften eine größere Anzahl von Konstruktionen vorliegt, wird in erster Linie auf die zweckmäßigste Form hingewiesen. In diesem Zusammenhang wurden stets die selbst gemachten Erfahrungen verwertet; es wird daher auch eine Anzahl von eigenen Konstruktionen sowie Verbesserungen von Apparaten behandelt.

5. Besonderer Wert ist auch auf die Darstellung der präparativen Halbmikro- und Mikromethoden gelegt, da dieselben

---

<sup>1</sup> Vgl. GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co.

<sup>2</sup> HOUBEN-WEYL: Die Methoden der organischen Chemie, I. Bd., Leipzig: Thieme 1925. — H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen, Berlin: Julius Springer 1922 (in der letzten Neuauflage [1931] sind jene Abschnitte, welche die Laboratoriumstechnik und allgemeine organisch-chemische Operationen betreffen, zum überwiegenden Teil fortgelassen). — LASSAR-COHN: Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, I. Bd., Leipzig: Voss 1923; in vielem veraltet.

Hand in Hand mit den betreffenden analytischen Methoden in jüngster Zeit von größter Bedeutung für die Entwicklung der organisch-chemischen Forschung geworden sind. Außerdem haben dieselben auch noch keine eingehendere Behandlung vom Gesichtspunkt der Laboratoriumstechnik aus erfahren und finden sich vielfach nur im Rahmen von anderen Arbeiten vor (und sind daher häufig nur schwer auffindbar).

6. Bei der Besprechung der verschiedenen Operationen ist überall auf eine Reihe von Beispielen aus der Originalliteratur hingewiesen, aus denen man sich über die Anwendung gewisser Apparaturen und Durchführung verschiedener Methoden und Operationen in schwierigeren oder besonderen Fällen orientieren kann.

Die vorliegende Schrift verfolgt folgende Zwecke:

1. Sie ist als Einführung gedacht und daher insbesondere für den Praktikanten im organisch-chemischen Laboratorium bestimmt. Sie soll in geschlossener Form einen Überblick über die zur Verfügung stehenden präparativen Arbeitsmethoden der organischen Chemie bieten, und zwar vom Gesichtspunkt der Laboratoriumstechnik aus; sie soll also den Chemiepraktikanten mit den wichtigsten Gerätschaften, Apparaturen und sonstigen Hilfsmitteln und deren Handhabung vertraut machen.

2. Dem jungen Chemiker soll zum Bewußtsein gebracht werden, daß für ihn das Erlernen der organisch-chemischen Experimentierkunst und die Beherrschung der mannigfaltigen diesbezüglichen Arbeitsmethoden von entscheidender Bedeutung ist und daß er daher möglichst bald die Scheu vor komplizierteren Apparaten oder scheinbar schwierigeren Operationen zu überwinden hat (z. B. eine Vakuumdestillation soll für den organischen Chemiker möglichst frühzeitig eine selbstverständliche und einfache Operation werden). Die im folgenden gegebenen Anleitungen sollen daher auch in diesem Sinne von Nutzen sein.

3. Das vorliegende Büchlein soll einen Übergang vom reinen Praktikumbetrieb zum wissenschaftlichen Arbeiten vermitteln helfen und sodann auch bei diesem dienlich sein.

4. Dasselbe soll auch den Laboratoriumsassistenten entlasten helfen, indem die Anleitungen so gehalten sind, daß ein organischer Chemiker, der die grundlegenden Methoden bereits beherrscht, sich leicht allein weiter zurecht finden wird.

5. Das Büchlein verfolgt ferner den Zweck, das Verständnis für chemische Apparaturen anzuregen und zu fördern, um so den

Chemiker in Stand zu setzen, eine Apparatur für einen bestimmten Zweck selbständig sinngemäß zu konstruieren oder zu verbessern.

6. Die vorliegende Arbeit soll daher nicht gewissermaßen eine Erweiterung der „allgemeinen Arbeitsregeln“ des GATTERMANN-WIELAND oder ein Auszug aus dem HOUBEN-WEYL sein, sondern sie soll gemäß dem Gesagten etwas prinzipiell Neues vorstellen.

In einem **einleitenden Kapitel** werden vor allem Bedeutung und Ziel des organisch-chemischen Arbeitens erläutert, um so den Anfänger gleich von vornherein mit dem Sinn und Zweck seiner Arbeit vertraut zu machen. Ferner wird der Anfänger weder aus den großen Handbüchern der chemischen Arbeitsmethoden, noch aus den Originalarbeiten die wesentlichen Grund- und Leitgedanken für die Durchführung einer wissenschaftlichen organisch-chemischen Untersuchung herausfinden, und daher soll ihm hier auch in dieser Hinsicht eine Vorstellung vermittelt und ein Leitfaden geboten werden. Jene Gedanken, die für denjenigen, der sich bereits eine zeitlang mit wissenschaftlichen organisch-chemischen Arbeiten beschäftigt hat, als selbstverständlich erscheinen, sollen hier dem Anfänger in Kürze auseinandergesetzt und dargeboten werden.

Im **ersten Hauptteil** werden die wichtigsten organisch-chemischen Operationen im allgemeinen behandelt, indem das Prinzipielle über ihre Bedeutung und Art der Durchführung dargelegt wird. Es werden hier die verschiedenen Erhitzungs- und Kühlmethode und die dabei erforderlichen Apparaturen und Gerätschaften besprochen. Sodann wird hier die allgemeine Vakuumtechnik behandelt und in diesem Rahmen insbesondere auch auf die Ausgestaltung zweckmäßiger Vakuum- und Hochvakuumanlagen eingegangen. Anhangsweise wird die allgemeine Technik beim Arbeiten mit Gasen geschildert.

Der **zweite Hauptteil** enthält die Methoden zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen, wobei das Augenmerk (sinngemäß dem Zweck und Inhalt des Büchleins entsprechend) nur auf die dabei einzuhaltende Technik und die erforderlichen Apparaturen gerichtet wird. Zur Besprechung gelangt dabei die Durchführung von Reaktionen in homogenen sowie inhomogenen Systemen (unter Schütteln und Rühren), ferner bei erhöhtem Druck sowie mit gasförmigen Stoffen.

Im **dritten Hauptteil** gelangen die Methoden und Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen zur Darstellung, also die Destillation und Sublimation unter Atmo-

sphärendruck sowie im Vakuum, unter Berücksichtigung der wichtigsten Spezialmethoden, die Extraktion von festen Körpern und von Flüssigkeiten, ferner die Methoden zur Reinigung organischer Substanzen durch Krystallisation und schließlich die Reinigung und Trennung organischer Körper durch Adsorption, eine Methode, die erst in jüngster Zeit richtig gewürdigt worden ist und der in Zukunft noch eine große Bedeutung zukommen dürfte. Überall werden dabei einerseits die entsprechenden Apparaturen geschildert und andererseits wird eine kurze Anleitung zu deren Benützung gegeben, sowie Methoden und Maßnahmen angeführt, die auch in schwierigeren Fällen zum Ziele führen können.

**Anhangsweise** wird sodann noch auf verschiedene chemische Geräte und Hilfsmittel im allgemeinen eingegangen, so auf die Behandlung von Kork und Kautschuk, auf die Herstellung verschiedener Kitten und Dichtungsmittel usw. In einem zweiten Anhang wird auf die Handhabung ätzender, giftiger, explosibler und leicht brennbarer Stoffe hingewiesen. In einem dritten Anhang werden allgemeine Laboratoriumseinrichtungen und -Anordnungen beschrieben, die für die Organisation des Laboratoriumsbetriebes von Wichtigkeit erscheinen. Schließlich werden noch in einem vierten Anhang einige Leitlinien für die Protokollführung und Veröffentlichung wissenschaftlicher Arbeiten entwickelt. Ich folgte dabei gern einer Anregung des Verlages, da insbesondere heute das Bestreben, eine möglichste Verbilligung der chemischen (und auch sonstigen naturwissenschaftlichen) Zeitschriften zu erzielen eine unbedingte Förderung verdient und damit eine bestimmte, präzise Art der Abfassung wissenschaftlicher Arbeiten notwendig erscheinen läßt. Dies gilt vor allem für den Anfänger, an den sich das vorliegende Büchlein in erster Linie wendet.

Herrn Professor Dr. W. GRASSMANN danke ich insbesondere für die Anregung zur Mitberücksichtigung der Adsorptionsmethode zur Enzymreinigung. — Den Herren Dr. K. IRRGANG, Dr. H. SCHMID und Dr. E. WOLDAN danke ich für ihre eifrige Mitwirkung bei der Konstruktion sowie Verbesserung verschiedener in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Apparate.

Prag, im Juni 1934.

**K. BERNHAUER.**

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung: Charakteristik der organisch-chemischen Reaktionen und Operationen.	
A. Die organisch-chemischen Reaktionen (Bedeutung und Ziel derselben) . . . . .	1
1. Prinzipien der organischen Synthese . . . . .	1
a) Die Kondensation als synthetisches Hauptprinzip . . . . .	1
b) Die Darstellung von Derivaten . . . . .	1
2. Leitlinien der Konstitutionsermittlung organischer Substanzen . . . . .	5
a) Allgemeine Methoden . . . . .	5
b) Beispiele für die Konstitutionsermittlung organischer Substanzen. . . . .	6
c) Beispiele für die Konstitutionsermittlung durch Synthese . . . . .	7
B. Isolierung und Reinigung organischer Substanzen . .	7
1. Isolierung und präparative Trennung organischer Substanzen . . . . .	7
a) Trennung auf Grund verschiedener chemischer Eigenschaften . . . . .	9
b) Trennung auf Grund verschiedener physikalischer Eigenschaften . . . . .	9
2. Reinigung von Rohprodukten . . . . .	9
C. Die Charakterisierung und Identifizierung organischer Substanzen. . . . .	12
1. Bestimmung der physikalischen Konstanten einer organischen Substanz . . . . .	12
2. Analyse organischer Substanzen . . . . .	13
I. Die chemischen Operationen im allgemeinen. (Prinzipielles über Bedeutung und Durchführung derselben).	13
A. Arbeiten bei erhöhter Temperatur (Erhitzungsmethoden)	13
1. Erhitzen in kolbenartigen Gefäßen . . . . .	13
2. Erhitzen in Röhren. . . . .	16
B. Arbeiten bei tieferen Temperaturen (Kühlungsmethoden)	16
1. Kühlung von Flüssigkeiten . . . . .	16
2. Kondensation gasförmiger Stoffe durch Kühlung . .	18
a) Kondensation des Dampfes siedender Flüssigkeiten . . . . .	18
b) Kondensation von Gasen in engerem Sinne . .	20

## VIII

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
C. Allgemeine Vakuumtechnik . . . . .	21
1. Art der Evakuierung . . . . .	21
a) Vakuumpumpen . . . . .	21
b) Adsorptions- und Kondensationsmethoden zur Hochvakuumherzeugung . . . . .	23
2. Vakuummessung . . . . .	24
3. Prinzipielles über Vakuumanlagen . . . . .	25
a) Anlagen für Wasserstrahlpumpenvakuum . . . . .	26
b) Hochvakuumanlagen . . . . .	27
4. Allgemeine Richtlinien für die Handhabung der Vakuumtechnik . . . . .	28
D. Anhang: Arbeiten mit Gasen. (Darstellung und Reinigung derselben) . . . . .	29
II. Methoden zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen. . . . .	32
A. Durchführung von Reaktionen in homogenen Systemen. . . . .	33
1. Durchführung von Reaktionen bei relativ niedrigen Temperaturen (bis zum Siedepunkt). . . . .	34
a) Allgemeine Reaktionsmethoden . . . . .	34
b) Spezielle Reaktionsmethoden . . . . .	35
2. Überhitzungsmethoden . . . . .	36
a) Überhitzung in Röhren. . . . .	36
b) Überhitzung unter Rückflußkühlung. . . . .	37
3. Durchführung von Reaktionen unter erhöhtem Druck . . . . .	37
a) Einschmelzröhren und Druckflaschen . . . . .	38
b) Autoklaven . . . . .	39
B. Durchführung von Reaktionen unter Schütteln und Rühren (in inhomogenen Systemen) . . . . .	40
1. Schüttelmethode . . . . .	40
a) Verwendung von Schüttelmaschinen . . . . .	40
b) Verwendung von Schüttelöfen . . . . .	41
2. Rührvorrichtungen . . . . .	41
a) Für die Durchführung von Reaktionen unter Atmosphärendruck . . . . .	41
b) Für die Durchführung von Reaktionen unter erhöhtem Druck . . . . .	43
C. Durchführung von Reaktionen mit gasförmigen Stoffen. . . . .	43
1. Allgemeine Methoden zum Einleiten und Absorbieren von Gasen . . . . .	43
2. Hydrierungsapparate . . . . .	45
a) Hydrierung unter geringem Überdruck . . . . .	45
b) Hydrierung unter stärkerem Überdruck . . . . .	46
III. Methoden und Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen . . . . .	47
A. Destillation . . . . .	47
1. Die Destillation unter Atmosphärendruck. . . . .	48
a) Destillierapparate . . . . .	48
b) Destillationstechnik . . . . .	50

Inhaltsverzeichnis.

IX

	Seite
2. Vakuumdestillation . . . . .	53
a) Destillationsgefäße und Fraktionieraufsätze . . . . .	53
b) Destilliervorlagen und Kühler . . . . .	56
c) Technik der Vakuumdestillation . . . . .	60
3. Verdampfung . . . . .	62
a) Verdampfung bei Atmosphärendruck . . . . .	63
b) Verdampfung im Vakuum . . . . .	64
4. Wasserdampfdestillation . . . . .	67
a) Destillation mit gesättigtem Wasserdampf . . . . .	68
b) Destillation mit überhitztem Wasserdampf . . . . .	70
c) Technik der Wasserdampfdestillation . . . . .	70
B. Sublimation . . . . .	71
1. Sublimation unter Atmosphärendruck . . . . .	71
2. Vakuumsublimation . . . . .	72
3. Sublimationstechnik . . . . .	74
C. Extraktion . . . . .	74
1. Allgemeines über Extraktionsmittel und Extraktionstechnik . . . . .	75
a) Trennung organischer von anorganischen Substanzen durch Extraktion . . . . .	75
b) Auswahl der Extraktionsmittel . . . . .	76
c) Allgemeine Extraktionstechnik . . . . .	76
2. Extraktion fester Körper . . . . .	77
a) Extraktion durch Digerieren oder Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur . . . . .	77
b) Extraktion bei erhöhter Temperatur . . . . .	77
c) Extraktion in kontinuierlichen Extraktionsapparaten . . . . .	77
3. Extraktion von Flüssigkeiten . . . . .	79
a) Ausschütteln . . . . .	79
b) Kontinuierliche Flüssigkeitsextraktoren . . . . .	79
c) Anhang: Dialyse . . . . .	81
D. Reinigung organischer Substanzen durch Krystallisation . . . . .	82
1. Lösungsmittel und allgemeine Technik des Umkrystallisierens . . . . .	82
2. Die Einzeloperationen des Umkrystallisierens . . . . .	84
a) Allgemeine Reinigungsmethoden, Entfernung von Verunreinigungen, Entfärbungsmittel usw. . . . .	84
b) Lösen und Filtrieren . . . . .	86
c) Auskrystallisieren . . . . .	87
3. Trennung der festen Substanzen von der Mutterlauge . . . . .	91
a) Absaugen . . . . .	91
b) Zentrifugieren . . . . .	94
c) Abpressen . . . . .	95
d) Trocknen fester Substanzen . . . . .	96
4. Spezielle Krystallisationsmethoden . . . . .	97
a) Umkrystallisieren in indifferenten Gasatmosphäre . . . . .	97
b) Die fraktionierte Krystallisation . . . . .	98

	Seite
E. Reinigung und Trennung organischer Substanzen durch Adsorption . . . . .	99
1. Anwendung der Adsorptionsmethode für wohl definierte organische Substanzen . . . . .	100
a) Methodik . . . . .	100
b) Anwendbarkeit der Adsorptionsmethode . . . . .	103
2. Benützung der Adsorptionsmethode zur Enzymreinigung u. dgl. . . . .	104
a) Methodik . . . . .	105
b) Anwendbarkeit der Adsorptionsmethode . . . . .	107
Anhang I: Die chemischen Geräte und Hilfsmittel im allgemeinen . . . . .	108
1. Glasgeräte . . . . .	108
2. Porzellangeräte. . . . .	111
3. Behandlung von Kork und Kautschuk . . . . .	111
4. Metallgeräte . . . . .	112
5. Sonstiges . . . . .	113
Anhang II: Handhabung ätzender, giftiger und leicht brennbarer chemischer Stoffe usw. . . . .	113
1. Ätzende Substanzen . . . . .	113
2. Giftige Stoffe . . . . .	113
3. Explosible Stoffe und Arbeiten im Vakuum sowie unter Druck . . . . .	114
4. Leicht entzündliche Stoffe . . . . .	114
Anhang III: Allgemeine Laboratoriumseinrichtungen und -Anordnungen. (Organisatorisches zum Laboratoriumsbetrieb) . . . . .	115
1. Allgemeine Einrichtungen für die Durchführung von Reaktionen . . . . .	115
2. Allgemeine Einrichtungen für die Aufarbeitung von Versuchen und zur Reinigung von Substanzen . . . . .	116
3. Allgemeine analytische und physikalisch-chemische Einrichtungen . . . . .	116
Anhang IV: Leitlinien der Protokollführung und Veröffentlichung. . . . .	117
1. Protokollführung . . . . .	117
2. Publikationstechnik . . . . .	118
a) Allgemeines . . . . .	119
b) Art der Abfassung von Publikationen . . . . .	120
Sachverzeichnis . . . . .	124

# Einleitung.

## Charakteristik der organisch-chemischen Reaktionen und Operationen.

Die Arbeit im organisch-chemischen Laboratorium bzw. die dabei einzuhaltende prinzipielle Methodik ist durch eine Dreiteilung charakterisiert, nämlich: 1. Die Durchführung einer Reaktion zwecks Darstellung einer organischen Substanz aus einem bestimmten Ausgangsmaterial. 2. Die Isolierung und Reinigung des Reaktionsproduktes. 3. Die Charakterisierung und Identifizierung des Reaktionsproduktes. — Bei der Arbeit mit Naturprodukten fällt Punkt 1 fort.

### A. Die organisch-chemischen Reaktionen (Bedeutung und Ziel derselben).

Ziele der organisch-chemischen Reaktionen: Synthese bestimmter Verbindungen oder Konstitutionsermittlung organischer Substanzen durch Abbau; ferner: Charakterisierung organischer Verbindungen durch Derivate, eingehenderes Studium gewisser Reaktionen (zur Aufklärung des Chemismus derselben oder zwecks Ausarbeitung bestimmter Darstellungsverfahren, insbesondere von technischer Bedeutung) usw.

#### 1. Prinzipien der organischen Synthese.

a) Die Kondensation als synthetisches Hauptprinzip.

Bedeutung: Darstellung von Verbindungen mit neuen C-Bindungen; daher Gewinnung neuer Stammkörper. In den meisten Fällen Anwendung von Kondensationsmitteln erforderlich. Einige prinzipiell wichtige Kondensationsvorgänge sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

b) Die Darstellung von Derivaten.

Je nach der Art der Ausgangskörper handelt es sich um sehr verschiedene Methoden und Vorgänge. Prinzipiell können zwei Gruppen von Derivaten unterschieden werden, nämlich *Substitutionsderivate* und *funktionelle Derivate*. Im ersten Fall: Ersatz eines Atoms oder einer Atomgruppe durch andere, im zweiten Fall: Reaktionen bestimmter funktioneller Atomgruppen mit anderen organischen Verbindungen. Die funk-

Tabelle 1. Beispiele einiger Kondensationsreaktionen.

Abspaltung von	Kondensationsmittel	Ausgangskörper (Reaktionskomponenten)	Darstellbare Substanzen
Wasserstoff . . . . .	Pyrokondensation Kontaktsubstanzen (Metalle, Oxyde usw.) Milde Oxydationsmittel	insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe ausser Kohlenwasserstoffen auch andere Substanzen	höhere aromatische Kohlenwasserstoffe usw.
Halogen . . . . .	Silber, Kupfer; Natrium (WURTZ-FRIEDSCHE Reaktion); Magnesium usw.	halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, Säuren u. a. Substanzen	höhere Kohlenwasserstoffe, Säuren usw.
Halogenwasserstoff . . . . .	Aluminiumchlorid (FRIEDEL-CRAFTSCHE Reaktion) (Chlorzink, Eisenchlorid usw.)	aromatische Kohlenwasserstoffe u. a. Substanzen	alkylierte Kohlenwasserstoffe bzw. aromatische Ketone usw.
Wasser . . . . .	Säuren, Säureanhydride, Säurechloride, anorganische Basen (und basische Salze), organische N-Basen, anorganische Metallsalze (wie $ZnCl_2$ , $AlCl_3$ , $SnCl_4$ usw.) u. a.	Alkylchloride bzw. Säurechloride u. a.  Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ketone, Säuren	alkylierte Produkte, ungesättigte Körper, Ketone, u. v. a.

Tabelle 2. Beispiele einiger Substitutionsderivate.

Grundkörper	Darstellungsmethode	Einwirkung von	Reaktionsprodukte
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Säuren, Phenole usw.	Halogenierung des Kerns oder der Seitenkette	Chlor, Brom, Jod	halogenierte Produkte
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Säuren, Phenole usw.	Nitrierung (Einführung von Nitrogruppen)	Salpetersäure (eventuell in Gegenwart von Schwefelsäure)	Nitrokörper
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Säuren, Nitro-körper, Aminokörper usw.	Sulfurierung (Einführung von Sulfogruppen)	Schwefelsäure (eventuell Oleum)	Sulfosäuren

Tabelle 3. Beispiele einiger funktioneller Derivate.

Funktionelle Gruppen (Grundkörper)	Darstellungsmethode	Einwirkende Substanzen	Reaktionsprodukte
Hydroxygruppen (Alkohole, Phenole)	Verätherung (Alkylierung; Methylierung usw.) Veresterung (Azylierung; Azetylierung, Benzoylierung usw.)	Alkohole, Dimethylsulfat, Halogenalkyl Säuren, Säurechloride, Säureanhydride	Äther Ester
Carboxylgruppen (Carbonsäuren) und Sulfogruppen (Sulfonsäuren)	Halogenierung  Veresterung (Alkylierung)  Amidierung	Thionylchlorid, Phosphor- pentachlorid, Halogene mit rotem Phosphor Alkohole (auf die Säuren od. Säurechloride usw.) Ammoniak (oder Substitutions- produkte derselben) auf die Säure- chloride usw.	Säurehalogenide (Säure- chloride, -bromide usw.) Ester  Säureamide (Anilide usw.)
Carbonylgruppen (Aldehyde und Ketone)	Azetalisierung Kondensationsreaktionen mit N-haltigen Substanzen  Additionsreaktionen	Alkohole Semikarbazid, Hydrazine und deren Substitutions- produkte, Hydroxylamin Sulfite, Ammoniak usw.	Azetale Semikarbazone, Hydrazone, Oxime  Additionsprodukte
Aminogruppen (Amine)	Azylierung	Säuren, Säurechloride	Azylamine

tionellen Derivate dienen vielfach zur Identifizierung organischer Substanzen, indem so auf präparativem Wege der Beweis für das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen erbracht wird. In Tab. 2 und 3 einige Beispiele.

## 2. Leitlinien der Konstitutionsermittlung organischer Substanzen<sup>1</sup>.

Es handelt sich hier vor allem um *Abbaureaktionen*, wobei komplizierter zusammengesetzte Substanzen nach Möglichkeit in einfachere übergeführt werden, und zwar so, daß aus der Art und Konstitution der Abbauprodukte auf die Konstitution und Zusammensetzung des Ausgangskörpers geschlossen werden kann. Reaktionen sekundärer Natur sind möglichst zu vermeiden.

Über die Art der betreffenden Substanz gibt zunächst die Elementaranalyse und weiterhin der Nachweis und die Bestimmung der gegebenenfalls vorhandenen *Atomgruppen* (z. B. Hydroxyl-, Aldehyd-, Keto-, Carboxyl-Gruppen, Doppelbindungen usw.) sowie die Darstellung der entsprechenden funktionellen Derivate Auskunft. Bei Anwendung aggressiver Abbaumethoden sind empfindliche Atomgruppen zu schützen oder durch beständigere Gruppen zu ersetzen. So wird man z. B. Verbindungen mit Hydroxylgruppen zunächst veräthern (insbesondere methylieren) und dann erst z. B. einer Oxydation unterwerfen.

Neben der Konstitutionsermittlung auf analytischem Wege (Abbau usw.) ist die auf synthetischem Wege von größter Bedeutung; dieselbe verläuft je nach dem Einzelfall sehr verschieden.

### a) Allgemeine Methoden.

Es gelingt vor allem durch Oxydation und Reduktion aus organischen Verbindungen einfacher zusammengesetzte Körper zu erhalten, die einen Einblick in die Konstitution der Ausgangskörper ermöglichen.

#### Beispiele für den oxydativen Abbau:

*Hydroaromatische Verbindungen:* Dehydrierung zu den zugehörigen aromatischen Körpern.

*Aromatische Verbindungen mit Seitenketten:* Aboxydieren der Seitenketten. Umwandlung in Carbonsäuren (mittels Chromsäure, Kaliumpermanganat oder verdünnter Salpetersäure).

*Aromatische Verbindungen mit Halogen oder Sulfogruppen:* Überführung in die zugehörigen Phenole oder Ersatz von Halogen bzw. der Sulfogruppe durch die Cyan- oder Carboxylgruppe.

<sup>1</sup> Vgl. vor allem H. MEYER: *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, 5. Aufl., Berlin: Julius Springer 1931. — HOUBEN-WEYL: *Methoden der organischen Chemie*, Leipzig: Thieme 1925.

*Ungesättigte Verbindungen:* Oxydative Sprengung an der Stelle der Doppelbindung (insbesondere mittels  $\text{KMnO}_4$  oder Ozon) und Identifizierung der Spaltstücke.

*Aldehyde:* Oxydation zu den zugehörigen Carbonsäuren (insbesondere mittels Silberoxyd).

### Beispiele für den reduktiven Abbau:

*Ungesättigte Verbindungen* (insbesondere aliphatische): Hydrierung zu den zugehörigen gesättigten Stammkörpern.

*Hydroxylhaltige Verbindungen* (insbesondere aromatische): Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff, (die Hydroxylgruppe wird dabei meist zunächst durch Halogen und erst dieses durch Wasserstoff ersetzt).

*Aromatische Sulfosäuren:* Abspaltung der Sulfogruppe und Ersatz derselben durch Wasserstoff.

*Carbonsäuren:* Decarboxylierung, Ersatz der Carboxylgruppe durch Wasserstoff.

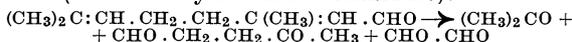
### b) Beispiele für die Konstitutionsermittlung organischer Substanzen.

Es ist zu unterscheiden, ob es sich um die Konstitutionsermittlung synthetischer Substanzen oder von Naturprodukten handelt. Im ersten Falle kann man in der Regel bereits aus der Art der Synthese vermuten, um was für eine Substanz es sich handelt, deren Konstitution zu ermitteln ist und danach den weiteren Weg der Konstitutionsaufklärung wählen, während im zweiten Falle der Weg vielfach erst durch mühsame Vorversuche zu ermitteln und klarzulegen sein wird.

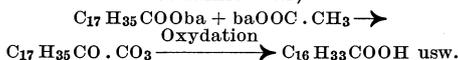
a) **Synthetische Substanzen,** Beispiele: *p-Toluolsulfosäure:* Die Kalischmelze gibt p-Kresol, dieses wird nach Methylierung der Hydroxylgruppe mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei der Methyläther der p-Oxybenzoesäure entsteht. Verseifung desselben und Identifizierung der p-Oxybenzoesäure durch Mischungsschmelzpunkt und Analyse.

*Cymol:* Oxydation mit Chromessigsäure gibt Methylacetophenon, dessen weitere Oxydation p-Toluylsäure und sodann weiter Terephthalsäure.

β) **Naturstoffe.** *Citral:* Ozonisierung und Zerfall des Ozonides ergibt Aceton, Lävulinaldehyd (weitere Oxydation zu Lävulinsäure) und Glyoxal (weitere Oxydation zu Oxalsäure):

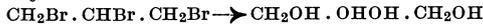


*Stearinsäure:* trockene Destillation des Ba-Salzes mit Ba-Acetat, Oxydation des betreffenden Methylketons zur nächst niedrigeren Säure und weiterer analoger systematischer Abbau (bis zur Caprinsäure, deren Konstitution bekannt war):

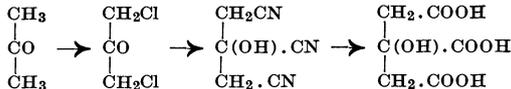


c) Beispiele für die Konstitutionsermittlung durch Synthese.

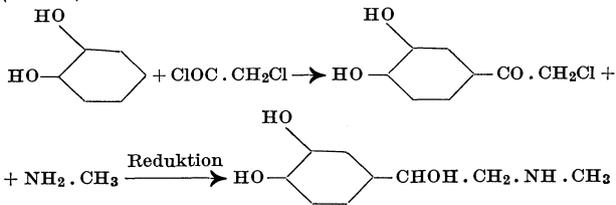
*Glycerin*: Ersatz der Halogenatome im 1, 2, 3-Tribrompropan durch Hydroxyle in üblicher Weise (FRIEDEL und SILVA):



*Citronensäure*: Synthese aus Aceton (in abgekürzter Form wiedergegeben):



*Adrenalin*: Synthese aus Brenzkatechin + Chloressigsäure + Methylamin (STOLZ):



**B. Isolierung und Reinigung organischer Substanzen.**

Verlauf organisch-chemischer Reaktionen: fast nie Bildung reiner einheitlicher Substanzen, sondern zumeist neben der gewünschten Substanz etwas unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden, ferner Neben- oder Zwischenprodukte, gefärbte Beimengungen, Verunreinigungen harzartiger Natur usw. Ebenso bei Naturprodukten. Daher eine sehr wichtige Aufgabe der präparativen Chemie, die Substanzen in einheitlicher Form zu isolieren und in analysenreinen Zustand zu bringen. Man nimmt die Operation zumeist in zwei Etappen vor, nämlich: Isolierung des Rohproduktes aus einem Substanzgemisch und sodann Reinigung des Rohproduktes selbst.

**1. Isolierung und präparative Trennung organischer Substanzen.**

Es sind zwei prinzipiell verschiedene Trennungsmethoden zu unterscheiden, nämlich auf Grund verschiedener chemischer oder physikalischer Eigenschaften. Der erste Fall wird im allgemeinen zu einer rascheren und gründlicheren Trennung führen und prinzipiell stets anzuwenden sein, sobald die Gelegenheit dazu gegeben ist; der zweite Fall insbesondere bei der Trennung chemisch gleichartiger Substanzen (z. B. bei verschiedenen Gliedern einer homologen Reihe usw.).

Tabelle 4.

Zu trennende Bestandteile		Bindung des Bestandteiles A		Abtrennung von B durch	Zerlegung von C (zwecks Gewinnung von A) durch
A	B	durch	als (C)		
Säuren	aliph. K.W., arom. K.W. u. deren Nitro- u. Halogen- derivate, Alkohole, Basen; Aldehyde, Ketone	Alkallilauge Bicarbonat	Salz	Dampfdestillation oder Extraktion	verdünnte Schwefel- säure oder Phosphor- säure
Säuren	Phenole, Ester	Alkalicarbonat oder Bicarbonat	Salz	Dampfdestillation oder Extraktion	verdünnte Schwefel- säure oder Phosphor- säure
Phenole	aliph. K.W., arom. K.W. u. deren Nitro- u. Halogen- derivate, Alkohole, Basen	Alkallilauge	Phenolate	Dampfdestillation oder Extraktion	verdünnte Schwefel- säure (Kohlensäure)
Alkohole (manche ali- phatische)	Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Ester	konz. Chlor- calciumlösung	CaCl <sub>2</sub> - Additions- produkte	Extraktion (Ausschütteln)	Säuren oder Alkalien
Aldehyde und Ketone	Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Phenole, Säuren	konz. Natrium- Bisulfatlösung	NaHSO <sub>3</sub> - Additions- produkte	Extraktion (Ausschütteln)	Sodalösung oder verd. Schwefelsäure
Basen	Kohlenwasserstoffe, arom. Halogen- u. Nitro- körper, Alkohole, Phenole, Ester, Säuren	Säuren (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Salze	Dampfdestillation oder Extraktion	Alkallilauge

a) Trennung auf Grund verschiedener chemischer Eigenschaften.

Prinzip: die eine Substanz wird in Form eines Salzes, Derivates, einer Anlagerungsverbindung in wäßrige Lösung (oder eine in organischen Lösungsmitteln unlösliche Form) übergeführt und sodann der zweite Bestandteil durch Dampfdestillation, Extraktion usw. entfernt<sup>1</sup>. Einige prinzipiell wichtige Fälle in Tabelle 4.

b) Trennung auf Grund verschiedener physikalischer Eigenschaften.

*Aggregatzustand*: Trennung der festen von flüssigen Substanzen durch Absaugen, Zentrifugieren usw.

*Siedetemperatur*: bei flüssigen oder auch festen Substanzen; fraktionierte Destillation: Gewinnung der Einzelfraktionen durch getrenntes Auffangen der Destillate.

*Sublimationstemperatur*: bei festen Substanzen, fraktionierte Sublimation, getrenntes Auffangen der einzelnen Bestandteile bei verschiedenen Temperaturen.

*Löslichkeit*: bei festen oder flüssigen Substanzen: Extraktion und zwar, entweder ist ein Bestandteil in einem Lösungsmittel schwer löslich und bleibt zurück, oder man verteilt die Substanzen zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln. Bei festen Substanzen: fraktionierte Krystallisation, indem beide Bestandteile gelöst werden und der schwerer lösliche zuerst auskrystallisiert.

*Adsorbierbarkeit*: zumeist bei festen (aber auch bei flüssigen) Substanzen, fraktionierte Adsorption mit mechanischer Trennung der Adsorbate und Elution. Meist bei gefärbten Substanzen anwendbar.

## 2. Reinigung von Rohprodukten.

Sobald ein Produkt im wesentlichen ein einziges chemisches Individuum vorstellt, muß dasselbe in analysenreinen Zustand gebracht werden. Je nach der Art der Substanz wird man verschiedene Methoden anzuwenden haben:

*Flüssige Substanzen*: Reinigung vor allem durch Destillation; bei empfindlichen Substanzen im Vakuum. In manchen Fällen auch Adsorption anwendbar.

*Feste Substanzen*: Reinigung durch Krystallisation oder Sublimation, in manchen Fällen auch durch Adsorption.

<sup>1</sup> Eine eingehende Beschreibung der Methoden und Wege zur Trennung organisch-chemischer Substanzgemische gibt STAUDINGER im Rahmen seiner „Anleitung zur organischen qualitativen Analyse“, 2. Aufl., Berlin: Julius Springer 1929.

Tabelle 5. Übersicht der wichtigsten organisch-analytischen Methoden.

Allgemeines Prinzip	Bestimmung von	Methode	Prinzip der Methode
1. Elementaranalyse: Verbrennung oder Zerstörung der Subst. auf trockenem oder nassem Wege und Überführung der Elemente in analytisch faßbare Form	Kohlenstoff und Wasserstoff	nach LIEBIG, Halbmikromethode nach SUCHARDA und BOBRANSKI, Mikromethode nach PREGL	Verbrennung der Subst. in einem Rohr im Luft- oder Sauerstoffstrom mit Hilfe von glühendem Kupferoxyd; Absorption von Wasser durch Chlorcalcium, von Kohlendioxyd durch Lauge oder Natronkalk und Wägung, N-Oxyde werden durch glühende Cu-Spirale in N <sub>2</sub> übergeführt, oder durch PbO <sub>2</sub> festgehalten; Schwefel durch Bleichromat als PbSO <sub>4</sub> ; Halogen mittels Bleichromat als Bleihalogenid oder mittels Silberwolle als Silberhalogenid.
	Stickstoff	nach DUMAS, Halbmikron. SUCHARDA-BOBRANSKI, Mikro nach PREGL nach KJELDAHL, Mikro nach PREGL	Verbrennung in einem Rohr mit Hilfe von glühendem CuO; Auffangen des N <sub>2</sub> im CO <sub>2</sub> -Strom über KOH und volumetrische Bestimmung desselben. N-Oxyde werden durch glühendes Kupfer zu N <sub>2</sub> reduziert. Zerstörung der Subst. mittels konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Oxydationsüberträgern (Hg). N geht in NH <sub>3</sub> über, das nach Zusatz von Lauge abdestilliert und titriert wird.
	Halogen	nach LIEBIG nach CARIUS	Aufschliessung der Subst. durch Erhitzen mit Kalk im Rohr; Best. als Halogensilber. Zerstörung der Subst. durch Erhitzen mit HNO <sub>3</sub> im Bombenrohr; Best. als Halogensilber.
	Schwefel	nach CARIUS nach GASPARINI, Mikro nach HELLER	Wie zuvor; Best. als BaSO <sub>4</sub> . Zerstörung und Oxydation der Subst. durch Elektrolyse in Gegenwart von HNO <sub>3</sub> ; Best. als BaSO <sub>4</sub> .

Allgemeines Prinzip	Bestimmung der	Methode	Prinzip der Methode
2. Gruppenbestimmungen: Abspaltung der betr. Gruppen, Überführung in charakteristische Produkte, Durchführung spezifischer Reaktionen	Methoxygruppe	nach ZEISEL (App. v. HANS MEYER), Mikro nach PREGL	Überführung der Methoxygruppe in $\text{CH}_3\text{J}$ durch siedende $\text{JH}$ , Eindestillieren im $\text{CO}_2$ -Strom in $\text{AgNO}_3$ -Lösung, Zerlegung der Doppelverbindung ( $\text{CH}_3\text{J}$ , $\text{AgNO}_3$ ) und Best. als $\text{AgJ}$ .
	Acetylgruppe	nach FREUDENBERG	Umesterung in Gegenwart von p-Toluolsulfosäure und Alkohol; Abdest. des Essigesters, Verseifung mittels gestellter Lauge und Rücktitration.
	Hydroxygruppe	nach TSCHUGAEFF-ZEREWITNOFF	Reaktion der OH-Gruppe mit Grignard-Reagens; volumetrische Best. des entwickelten Methans.
	Carboxylgruppe	Äquivalent-Gewichtsbestimmung durch Titration.	
	Aminogruppe	nach VAN SLYKE	Reaktion der Aminogruppe mit Nitritlösung und volumetrische Best. des entwickelten Stickstoffs.
	Methylamidgruppe	nach HERZIG-HANS MEYER	Anlagerung von $\text{HJ}$ an die Gruppe, Abspaltung von $\text{CH}_3\text{J}$ durch Erhitzen, im übrigen analog der Methoxybestimmung.
	Nitrogruppe	nach LAMPRIGHT	Reduktion zur $\text{NH}_2$ -Gruppe mit gestellter $\text{SnCl}_2$ -Lösung; Rücktitration.
3. Molekulargewichtsbestimmung:	Doppelbindung	{ Bromaddition: Titration Wasserstoffaddition: katalyt. Hydrierung.	Messung des $\text{H}_2$ -Verbrauches
	nach BECKMANN, Mikro nach RAST nach BECKMANN, Halbmikro nach SUCHARDA - BOBRANSKI, Mikro nach PREGL	Best. der Gefrierpunktserniedrigung. Best. der Schmelzpunktsdepression von Campher. Bestimmung der Siedepunktserniedrigung.	

### C. Die Charakterisierung und Identifizierung organischer Substanzen.

Sobald eine organische Substanz in reinem Zustand vorliegt: Ermittlung der physikalischen Konstanten, der empirischen Zusammensetzung sowie der eventuellen Atomgruppen.

#### 1. Bestimmung der physikalischen Konstanten einer organischen Substanz<sup>1</sup>.

Bei krystallisierten Substanzen ist vor allem der *Schmelzpunkt* ein Kriterium von größter Bedeutung. Derselbe ist meist so charakteristisch, daß vielfach schon geringe Verunreinigungen eine starke Depression desselben bewirken. Aus dieser Tatsache erhellt auch die Bedeutung des *Mischungsschmelzpunktes* für die Identifizierung einer krystallisierten organischen Substanz<sup>2</sup>.

Bei flüssigen Substanzen ist der *Siedepunkt* von Bedeutung, doch ist derselbe nicht so charakteristisch wie der Schmelzpunkt und manchmal hat man es auch mit konstant siedenden Gemischen zu tun.

Charakterisierung optisch aktiver Substanzen durch Bestimmung des *Drehungsvermögens*: *Polarisationsapparate*. Bei Flüssigkeiten vielfach von Wichtigkeit: Bestimmung der *Dichte* (in *Pyknometern*), sowie Ermittlung des *Brechungsvermögens* (in *Refraktometern*). Hierher gehört ferner die *Interferometrie*, bei der die refraktometrischen Messungen mit Hilfe der Interferenz des Lichtes ausgeführt werden (Flüssigkeitsinterferometer von LOEWÉ).

Für manche Zwecke leistet auch die *Colorimetrie* gute Dienste. Es kommen dabei entweder gefärbte Substanzen in gelöstem Zustand zur Untersuchung oder wird die Färbung bestimmt, die bei

---

<sup>1</sup> Fast alle hierher gehörigen Methoden werden beschrieben in HOUBEN-WEYL: Die Methoden der organischen Chemie, Bd. I (1925). Einzelne Kapitel auch in folgenden Büchern: H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb., 5. Aufl., Berlin: Julius Springer 1931; ROST und EISENLOHR: Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig: Veit 1911; Vergl. ferner LÖWE: Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, Dresden: Steinkopf 1925; LIFSCHITZ: Kurzer Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie, 2. Aufl., Leipzig: Barth 1927; SCHUMM: Die spektrometrische Analyse natürlicher Farbstoffe, 2. Aufl., Jena: G. Fischer 1927; FORMANEK: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl., Berlin: Julius Springer 1926/27.

<sup>2</sup> Der Mischungsschmelzpunkt ist allerdings nicht immer entscheidend; insbesondere bei nahe stehenden Substanzen ist Vorsicht geboten. Eine Schmelzpunktsdepression der Mischung beweist jedoch stets das Vorliegen verschiedener Substanzen.

gewissen Farbreaktionen auftritt. Lovibond-Tintometer (z. B. für Untersuchungen in der Carotinoidreihe), Stufenphotometer usw.

Als Wegweiser für die Konstitutionsermittlung organischer Substanzen hat auch die Ermittlung des *Absorptionsspektrums* Bedeutung erlangt. Photometer bzw. Spektralapparate, entweder mit direkter Beobachtung oder Einrichtung zur photographischen Aufnahme des Absorptionsspektrums; Einrichtungen zur Messung der Absorption im ultravioletten Licht (also insbesondere bei farblosen Substanzen) von Wichtigkeit. Aufnahme des Absorptionsspektrums auch bei bestimmten Farbreaktionen von Bedeutung.

Weiterhin ist auch die Aufnahme der *Röntgenspektren* vielfach von Wichtigkeit geworden.

## 2. Analyse organischer Substanzen<sup>1</sup>.

Die Ermittlung der Zusammensetzung einer organischen Substanz durch Analyse wird vor allem zwei Ziele haben, und zwar kann sie einerseits als Grundlage und Vorbereitung für die Konstitutionsermittlung einer Substanz dienen und andererseits als Beweis für die Einheitlichkeit und Reinheit einer bestimmten Verbindung. Je nachdem, welches Ziel man verfolgt, wird jeweils die Art der zu wählenden Analyse verschieden sein. In Tabelle 5 (S. 10/11) eine Übersicht der wichtigsten analytischen Methoden.

### I. Die chemischen Operationen im allgemeinen.

#### A. Arbeiten bei erhöhter Temperatur (Erhitzungsmethoden).

##### 1. Erhitzen in kolbenartigen Gefäßen.

*Direktes Erhitzen* der Gefäße. In der Regel mittels eines Gasbrenners. Schutz der Flamme gegen Luftströmungen mittels eines Turmes von Vorteil. Benützung von Drahtnetzen meist zu empfehlen. Verwendung von Sicherheitsbrennern oder von elektrischen Heizplatten beim Erhitzen leicht entzündlicher Flüssigkeiten.

<sup>1</sup> Vgl. vor allem H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 5. Aufl., Berlin: Julius Springer 1931. Ferner HOUBEN-WEYL: Die Methoden der organischen Chemie, I. Bd., Leipzig: Thieme 1925. — Die prinzipiell wichtigsten Methoden in: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter. — Mikromethoden: F. PREGL: Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., Berlin: Julius Springer 1930. — Halbmikromethoden: SUCHARDA und BOBRANSKI: Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen, Braunschweig: Vieweg & Sohn 1929 u. a.

**Luftbäder.** Verwendung für die verschiedensten Temperaturbereiche. Die bekannteste Form ist der BABOSCHE TRICHTER. Einstellung von konstanten Temperaturen durch gleichzeitige Verwendung von Blech- oder Asbestzylindern (Abb. 1). Diese An-

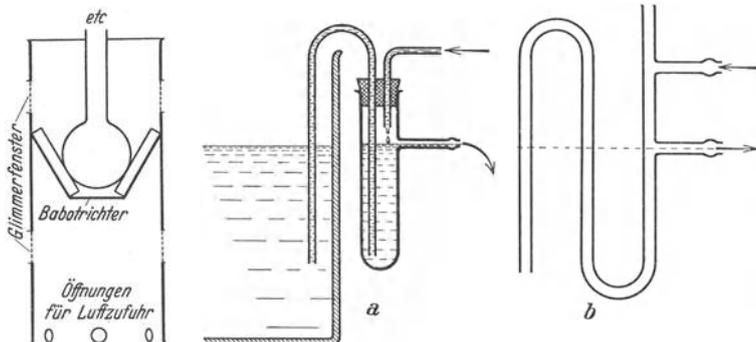


Abb. 1. Babotrichter in Metallzylinder. Abb. 2. Überlaufvorrichtungen für Wasserbäder: a nach FÖRSTER<sup>1</sup>, b nach EASTERFIELD<sup>2</sup>.

ordnung besonders zur Destillation hoch siedender Substanzen im Vakuum zu empfehlen. *Elektrische Heiztrichter*; Erzielung der jeweils gewünschten Temperatur durch Verwendung von Kohlenfadenlampen verschiedener Größe oder von Heizkörpern mit Widerstandsdraht. Anwendung: insbesondere zum Erhitzen (Abdestillieren usw.) von niedrig siedenden, leicht brennbaren Lösungsmitteln. Zur Vermeidung einer eventuellen Überhitzung (insbesondere beim Abdestillieren von Schwefelkohlenstoff) empfiehlt sich die Benützung einer Schale mit Wasser als Bad.

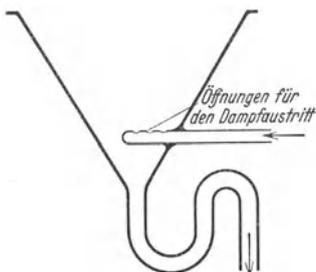


Abb. 3. Dampfbad.

**Bäder für relativ niedrige Temperaturen:** *Wasserbäder*; Anwendung zum Erhitzen „auf dem siedenden Wasserbade“ (also im Dampf) oder „im Wasserbade“. Überlaufvorrichtungen bei Verwendung einfacher Töpfe als Wasserbäder vgl. Abb. 2, *Dampfäder* im engeren

Sinne vgl. Abb. 3; auch hier befindet sich das zu erhitzende Gefäß entweder im Trichter eingesenkt oder auf den Ringen desselben. Hinsichtlich Dampfentwicklern für Laboratorien vgl. S. 69.

<sup>1</sup> FÖRSTER: Chem. Ztg. 14, 607 (1890); Fr. 30, 219 (1891).

<sup>2</sup> EASTERFIELD: Chem. News 60, 250 (1889).

**Bäder für mittlere Temperaturen:** insbesondere *Ölbäder*: Metallgefäße, die mit der betreffenden Badflüssigkeit gefüllt werden, in die das zu erhitzende Gefäß (insbesondere Kolben) eingesenkt wird. An Stelle der Metallgefäße empfiehlt sich bei Benützung durchsichtiger Badflüssigkeiten die Verwendung von Bechergläsern aus widerstandsfähigem Glas (Durax usw.). Als kleine Bäder haben sich insbesondere (unten ausgeblasene) Bechergläser aus Jenaer Glas mit einem angeschmolzenen Glasrohr zur Befestigung bestens bewährt. Anheizen der Bäder in der Regel durch Gasbrenner; auch geeignete elektrische Heizvorrichtungen benützbar.

*Badflüssigkeiten:* Glycerin, bis etwa 220°, darüber meist schon Acroleinbildung. Schwefelsäure: Verwendung bis etwa 250 (280)°, darüber beginnt dieselbe schon zu rauchen; wird in offenen Bädern selten benützt, häufig dagegen in Schmelzpunktapparaten; zur Verlangsamung des Dunkelwerdens eignet sich der Zusatz von etwas Salpeter. — Paraffinöl: bis etwa 250°, oberhalb raucht es bereits beträchtlich. Festes Paraffin vom Schmp. 30–60°; Verwendungsbereich bis gegen 300°, sodann auch schon starke Rauchentwicklung. Vakuumöle, bis etwa 300°, sind dunkel gefärbt und werden bei öfterem Gebrauch ganz schwarz und auch immer dickflüssiger. Alle Badflüssigkeiten müssen nach längerer Benützungsdauer erneuert werden. Bäder, bei denen die Erhitzung im Dampf der Badflüssigkeit erfolgt, dienen meist für spezielle Zwecke; daher jeweils am Orte der Besprechung der betreffenden Apparate zu behandeln.

**Bäder für hohe Temperaturen:** außer den Luftbädern insbesondere Sand- und Metallbäder. Als *Sandbäder* benützt man Metallschalen, die mit einer dünnen Sandschicht bedeckt sind, auf die das zu erhitzende Gefäß zu stehen kommt.

Anheizen mittels einer Gasflamme. Regulierung und Konstanthaltung der Temperatur mit Schwierigkeiten verbunden; ähnlich bei Graphitbädern. Vorzuziehen sind Badfüllungen wie Eisenfeile, Aluminiumspäne usw.

Dagegen gestatten die eigentlichen *Metallbäder*, bei denen geschmolzene Metallegierungen zur Badfüllung dienen, wegen der guten Wärmeleitung die Erzielung gleichmäßiger Temperaturen.

Man benützt Eisengefäße von geeigneter Form (meist schalen- oder halbkugelförmig). Die Badfüllung wird zunächst geschmolzen und der Kolben vor dem Eintauchen mittels der leuchtenden Flamme berußt<sup>1</sup>. Es ist zweckmäßig, den Kolben vor dem Wiedererstarren des Metalles aus dem Bad herauszunehmen. Als Füllungen für Metallbäder eignet sich vor allem die niedrig schmelzende Woodsche<sup>2</sup> (Schmp. 71°) oder Rosesche<sup>3</sup> Legierung (Schmp. 94°).

<sup>1</sup> Nach dem Vorschlage von SMITH und DAVIES: Soc. 1, 416 (1880).

<sup>2</sup> Zusammensetzung: 4 Teile Wismuth, 2 Teile Blei, 1 Teil Cadmium und 1 Teil Zinn.

<sup>3</sup> Zusammensetzung: 9 Teile Wismuth, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn.

## 2. Erhitzen in Röhren.

Von dieser Erhitzungsart wird einerseits bei organisch-analytischer Methoden (Elementaranalyse, N-Bestimmung nach DUMAS, Halogenbestimmung nach LIEBIG usw.) Gebrauch gemacht und andererseits insbesondere bei der Überhitzung organischer Substanzen (z. B. Durchleiten durch ein glühendes Rohr oder über Katalysatoren) oder zur Durchführung spezieller Reaktionen (Zinkstaubdestillation usw.). Die Erhitzung erfolgt mittels einer Flamme oder elektrisch.

*Erhitzung mittels der Gasflamme.* Benützung der bekannten Verbrennungsöfen.

*Elektrische Heizung* von Röhren: dieselben werden mit einer oder mehreren Lagen von Wicklungen aus Widerstandsdraht versehen. Zwecks Regulierung der Temperatur werden geeignete Widerstände eingeschaltet. An Stelle des Widerstandsdrahtes kann auch ein schmales Nickelband verwendet werden.

## B. Arbeiten bei tieferen Temperaturen (Kühlungsmethoden).

Anwendung tieferer Temperaturen: bei Reaktionen, die unter starker Wärmeentwicklung verlaufen, bei der Darstellung zersetzlicher Substanzen, ferner wenn durch starke Kühlung Kristallisation erzielt werden soll, oder zwecks Kondensation von gasförmigen Stoffen oder zur Sättigung von Flüssigkeiten mit einem Gas usw. Kühlungsmethoden sind daher sowohl bei der Durchführung chemischer Reaktionen, als auch bei der Reinigung organischer Substanzen von Wichtigkeit.

### 1. Kühlung von Flüssigkeiten.

Die in einem Gefäß (Kolben, Becherglas, Epruvette usw.) befindliche Substanz (zumeist Flüssigkeit) soll auf eine tiefere Temperatur gebracht werden.

*Durchführung der Kühlung:* das die Substanz enthaltende Gefäß wird in ein zweites Gefäß, das das betreffende Kühlmittel enthält (Schale, Topf, Becherglas usw.) eingesenkt. Bei länger währenden Operationen öftere Erneuerung des Kühlmittels erforderlich. Messung tiefer Temperaturen durch Thermometer, die nicht mit Quecksilber (Schmp.  $-39,4^{\circ}$ ), sondern mit angefärbtem Pentan gefüllt und bis unterhalb  $-120^{\circ}$  verwendbar sind.

*Kühlmittel:* zumeist Schnee oder fein zerstoßenes Eis, das gegebenenfalls mit etwas Wasser durchtränkt wird. Wünscht man eine Temperatur unterhalb  $0^{\circ}$ , so verwendet man *Kältemischungen* (vgl. Tab. 6).

Tabelle 6.

Wasser oder Schnee	Salz- oder Säurezusatz	Temperatur
100 Teile Wasser (von Zimmertemperatur)	250 Teile Calciumchlorid, kryst. . .	— 8°
	33 Teile Salmiak und	— 12°
	33 Teile Salpeter . . . . .	
	100 Teile Salmiak und	— 25°
100 Teile Salpeter . . . . .		
100 Gew.-Teile Schnee (od. fein zerkleinertes Eis)	33 Teile Natriumchlorid (Viehsalz) .	— 20°
	100 Teile techn. Kalisalz (Staßfurter Salz) . . . . .	— 30°
	100 Teile 66%ige Schwefelsäure . .	— 37°
	150 Teile Calciumchlorid, kryst. . .	— 49°

Für noch tiefere Temperaturen verwendet man *feste Kohlen- säure* (Schmp. —78,8°). Dieselbe ist in Form von Blöcken im Handel. Braucht man nur eine kleinere Menge fester Kohlen- säure, so wird dieselbe mittels einer flüssige Kohlen- säure enthaltenden Flasche bereitet.

Die Kohlen- säurebombe wird zu diesem Zwecke auf ein passendes Gestell schräg abwärts gelegt und die Kohlen- säure durch einen ein- fachen Schlauchansatz in einen Sack aus festem Leinen usw., der am Ventil gut befestigt ist, einströmen gelassen, unter gleichzeitigem kräftigen Schütteln bzw. „Melken“ desselben. Durch die rasche Ver- dunstung eines Teils der ausströmenden Kohlen- säure findet so starke Temperaturerniedrigung statt, daß die Kohlen- säure zu einem schneeartigen Pulver erstarrt, das aus dem Leinenbeutel bequem herausgeschüttelt werden kann.

Der Kohlen- säureschnee wird in ein DEWARDSches Gefäß gebracht, in dem die Kühlung vorgenommen werden kann. Meist fügt man noch organische Flüssigkeiten hinzu und erzielt auf diese Weise eine verschieden große Temperaturerniedrigung, und zwar mit Aceton —86° und mit Aether —90°. Ver- schiedene Temperaturstufen auch in der Weise erzielbar, daß in das in einem DEWARDSchen Gefäß befindliche Lösungsmittel feste Kohlen- säure eingeworfen wird, wodurch man die jeweils gewünschte Temperatur erreichen kann.

Zur Erzielung noch tieferer Temperaturen dient *flüssige Luft*. Temperatur derselben je nach ihrer Zusammensetzung (Stickstoff- bzw. Sauerstoffgehalt) etwa —180 bis —190°. Man wird beim organisch-chemischen Arbeiten jedoch relativ selten genötigt sein, derartig tiefe Temperaturen zu erzielen.

*Kühlschränke*; Verwendung, wenn eine Substanz längere Zeit bei tiefer Temperatur gehalten werden soll, also insbesondere zur Er-

zielung von Krystallisation; dieselben bieten große Vorteile, da erfahrungsgemäß organische Substanzen vielfach erst bei wochenlangem Verweilen bei Temperaturen von etwa  $-5$  bis  $-10^{\circ}$  zur Krystallisation gelangen (vgl. auch S. 90).

*Abkühlung durch Verdunstung eines Lösungsmittels.* Entweder wird das in einem äußeren Gefäß befindliche Kühlmittel zur Verdunstung gebracht und so die in einem inneren Gefäß befindliche Substanz gut abgekühlt oder wird das Kühlmittel als Lösungsmittel zu der abzukühlenden Substanz zugesetzt und verdunsten gelassen. Beschleunigung der Verdunstung des Kühlmittels: Durchleiten eines raschen Luftstromes oder Anwendung von Vakuum. Bei Verwendung von Äther sinkt die Temperatur bis gegen  $-20^{\circ}$ , bei Verwendung von Methylchlorid auf  $-53^{\circ}$ . Der Verlust der Lösungsmittel bildet natürlich einen wesentlichen Nachteil dieser Methode.

## 2. Kondensation gasförmiger Stoffe durch Kühlung.

Wir haben hier insbesondere zwei Möglichkeiten zu unterscheiden, nämlich einerseits die Kondensierung eines Dampfes, der beim Erhitzen einer Flüssigkeit entsteht, und andererseits die Kondensierung von Gasen im engeren Sinne, die bei einer chemischen Reaktion oder Operation gebildet werden.

### a) Kondensation des Dampfes siedender Flüssigkeiten.

Diese Operation findet sowohl bei der Durchführung einer chemischen Reaktion als auch bei der Reinigung organischer Substanzen Anwendung. Man benützt dabei vor allem *Kühler*, und zwar je nach dem beabsichtigten Zweck entweder Rückflußkühler, wenn der kondensierte Dampf wieder in flüssiger Form in das Siedegefaß zurückgeleitet werden soll, oder absteigende Kühler, wenn der kondensierte Dampf in einem anderen Gefäß aufgefangen wird (bei der Destillation).

**Rückflußkühlung.** Im einfachsten Fall Luftkühlung, indem ein gewöhnliches Glasrohr mit dem Siedekolben dicht verbunden wird. Anzuwenden insbesondere bei höher siedenden Substanzen (etwa über  $120^{\circ}$ ). Bei niedriger siedenden Substanzen Wasserkühlung; das Rückflußrohr wird mit einem Glasmantel versehen (mit Zu- und Ablauf) und durch denselben während der Operation Wasser hindurchgeleitet, wodurch die aufsteigenden Dämpfe zur Kondensation gelangen. Bei besonders tief siedenden Substanzen, die unter Rückflußkühlung erhitzt werden sollen (z. B. Acetaldehyd, Sdp.  $21^{\circ}$ ), genügt die Wasserkühlung nicht; man leitet dann

durch den Kühlmantel Flüssigkeiten von tieferer Temperatur (Chlorcalcium-Sole usw. vgl. S. 17, Tab. 6).

Es wurde eine große Anzahl von Rückflußkühlern konstruiert, von denen insbesondere die *Kugelkühler* und *Schlangenkühler* von Bedeutung sind. Im ersten Falle ist die Oberfläche des Kühlrohres durch einige kugel- oder birnenförmige Ausbuchtungen vergrößert (Abb. 4), im zweiten Falle wird dieses Ziel durch die Schlangenform des Kühlrohres erreicht.

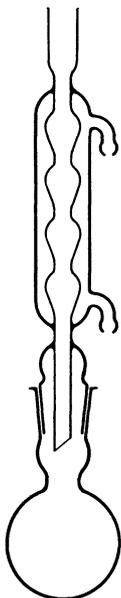


Abb. 4. Rückflußkühler mit Rundkolben.

Schlangenkühler vor allem für niedrig siedende Flüssigkeiten (wie Äther usw.) zu verwenden. Zweckmäßigerweise werden Zu- und Ablaufrohr der Rückflußkühler etwa rechtwinklig nach unten abgebogen, um das lästige Knicken der Kühlschläuche zu verhindern<sup>1</sup>. Zur Verbindung des Rückflußkühlers mit dem Siedekolben dienen meist durchbohrte Kork- oder Gummistöpsel. Gegenüber diesen bieten natürlich Glasschliffe (vor allem Normalschliffe) sehr wesentliche Vorteile.

Unter den zahlreichen sonstigen Konstruktionen von Rückflußkühlern sei noch auf die SOXHLETSCHEN *Kugelkühler* hingewiesen, die aus zwei oder drei konzentrisch angeordneten Kugeln bestehen und aus Glas oder Metall angefertigt werden. Auf die anderen Kühlerformen, wie die Expreßkühler, Rapidkühler, Schraubenkühler usw. kann hier nicht eingegangen werden<sup>2</sup>.

Zu erwähnen sind noch die *Einhängenkühler*, die beim Erhitzen kleinerer Substanzmengen (so insbesondere auch beim Umkrystallisieren von Substanzen) mit Vorteil verwendet werden können. Dieselben werden in den Hals des Siedekolbens eingehängt (vgl. Abb. 5); im einfachsten Fall benützt man eine mit Zuflußrohr versehene Saugprouvette.

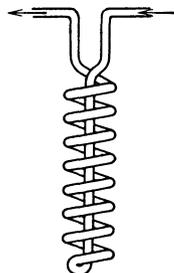


Abb. 5. Einhängenkühler.

**Absteigende Kühler** (*Destillierkühler*, *LIEBIG-Kühler*) verwendet man bei den verschiedenen Destillationsmethoden. Die Destillation dient vor allem zur Reinigung organischer Substanzen, doch

<sup>1</sup> Verfügt man gerade nur über Kühler, deren Zu- und Ablauf nicht abgelenkt ist, so wird über den Schlauch, an der Stelle, an der er mit dem Kühler verbunden wird, eine Spirale aus Kupferdraht geschoben, die den Schlauch in der gewünschten Lage hält und ein Knicken desselben verhindert. Insbesondere bei Benutzung alter Schläuche ist dies unbedingt notwendig.

<sup>2</sup> Vgl. BAUER in HOUBEN-WEYL: Meth. d. org. Chem. I, S. 349 ff., Leipzig: Thieme 1925.

wendet man dieselbe vielfach auch bei der Durchführung organisch-chemischer Reaktionen an (vgl. S. 35). Man benützt dabei entweder nur Luftkühlung, also ein einfaches Kühlrohr, das mit dem Destilliergefäß verbunden wird oder Wasserkühlung (bzw. Kühlung mit Flüssigkeiten von tieferer Temperatur), wenn niedrig siedende Substanzen kondensiert werden sollen. Je nach dem Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit benützt man dabei den bekannten LIEBIGSchen Kühler (vgl. in Abb. 36), der in schräger Lage befestigt wird (von Vorteil ist bei dessen Konstruktion ein weites Kühlrohr, die abgebogene Form des Ablaufrohres für das Kühlwasser und die abgebildete Form des Tulpen), oder die bereits erwähnten Schlangen- bzw. Spiralkühler (deren oberer Teil mit dem Destillierkolben verbunden wird).

Die letztgenannte Kühlerform ist naturgemäß wegen des verlängerten Kühlweges wesentlich wirksamer als der LIEBIG-Kühler; man benützt sie insbesondere bei der Destillation von Äther usw. — Während bei den Rückflußkühlern die heißen Dämpfe sogleich an die Eintrittsstelle des kalten Wassers gelangen, erfolgt bei den absteigenden Kühlern zunächst eine Vorkühlung und erst vor dem Austritt der bereits im wesentlichen kondensierten bzw. abgekühlten Flüssigkeit findet deren Berührung mit dem kältesten Teil des Kühlrohres statt.

### b) Kondensation von Gasen in engerem Sinne.

Bei manchen chemischen Reaktionen sowie auch bei gewissen Operationen (wie insbesondere bei der Vakuumdestillation) ent-

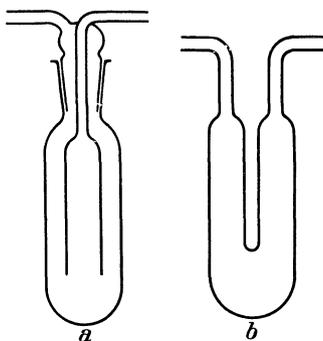


Abb. 6. Gaskondensationsgefäße.

weichen Gase, die nur durch starke Kühlung in flüssigen oder festen Zustand übergeführt werden können. Zu diesem Zweck dienen Gefäße, die in ein geeignetes Kühlmittel (vgl. S. 17) eintauchen, und durch die die betreffenden Gase hindurchgeleitet werden. (Die Gase können auch durch Absorption und Adsorption gewonnen werden (vgl. S. 27). Die Kühlgefäße sind ähnlich wie Waschflaschen (Abb. 6a) oder wie U-Röhren (Abb. 6b) konstruiert. Das kondensierte Gas scheidet sich in flüssiger oder fester Form am Gefäßboden ab.

Die Rohre müssen weit sein, da sie sonst bei Abscheidung fester Substanz leicht verstopft werden können. Wird das Gas nur verflüssigt, so kann mit Vorteil ein Einhängenkühler (Abb. 5), der unten eine Glaskugel besitzt, benützt werden; die Flüssigkeit sammelt

sich dann in dem kugelförmigen Teil an. In manchen Fällen wird man mehrere derartige Gefäße hintereinander schalten, oder auch je zwei mit Dreiweghähnen verbundene Gefäße nebeneinander, so daß stets ein Gefäß in Betrieb ist und eins entleert werden kann. Dies ist insbesondere bei Form a (Abb. 6) leicht zu bewerkstelligen, da dabei das Außengefäß mit einem Schliiff versehen und daher leicht entfernbar ist; beim Arbeiten im Vakuum wird noch ein Entlüftungshahn angebracht (vgl. Abb. 26).

### C. Allgemeine Vakuumtechnik.

Insbesondere bei der Isolierung und Reinigung organischer Substanzen (vor allem bei der Destillation und Sublimation) arbeitet man sehr häufig unter vermindertem Druck; aber auch für die Durchführung gewisser Reaktionen (insbesondere mit empfindlichen, leicht zersetzlichen Substanzen) wird man sich des Vakuums bedienen.

Im folgenden ist die prinzipielle Art der Vakuumerzeugung im Laboratorium sowie die Vakuummessung zu behandeln, und ferner die Ausgestaltung von Vakuumanlagen für die mannigfachsten Zwecke. Die speziellen Arbeitsmethoden, bei denen man sich des Vakuums bedient, werden sodann erst später in geeignetem Zusammenhang zur Besprechung gelangen. Hinsichtlich der für das Arbeiten im Vakuum geeigneten Gefäße sei noch vorausgeschickt, daß dünnwandige Glasgeräte wie Stehkolben, Erlenmeyerkolben, Proberöhrchen niemals evakuiert werden dürfen; dagegen sind Rundkolben auch von erheblicher Größe sowie zylindrische Röhren auch für Hochvakuum geeignet. Falls die Röhren relativ eng sind, können sie auch ziemlich dünnwandig sein.

#### 1. Art der Evakuierung.

Zur Erzeugung des Vakuums stehen zwei prinzipiell verschiedene Methoden zur Verfügung, indem die Evakuierung entweder mittels besonderer Vakuumpumpen erfolgt, oder in der Weise, daß ein die Vakuumapparatur ausfüllendes Gas durch Erzeugung tiefer Temperatur oder durch Adsorption entfernt und so der Druck vermindert wird.

##### a) Vakuumpumpen.

Man benützt verschiedene Pumpen, je nachdem bis zu welchem Vakuum man gelangen will. Zur Erzeugung eines relativ schwachen Unterdrucks bedient man sich der Wasserstrahlpumpen, während man zur Erzeugung des Hochvakuums Öl- oder Quecksilberpumpen verwendet.

**Wasserstrahlpumpen.** In jedem Laboratorium, in dem die Wasserleitung einen genügend starken Druck (2—3 Atmosphären)

besitzt, zur Vakuumerzeugung in Verwendung. Unter den zahlreichen Modifikationen ist vor allem die VOLMERpumpe zu empfehlen (Abb. 7), da diese bei richtiger Konstruktion einerseits besonders wirksam und andererseits am leichtesten zu reinigen ist<sup>1</sup>.

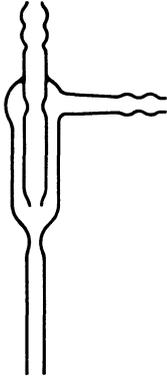


Abb. 7. Wasserstrahlpumpe nach VOLMER.

Mittels der Wasserstrahlpumpe erzielt man ein Vakuum von etwa 10–14 mm Quecksilber, entsprechend der Wasserdampfension je nach der Temperatur des Wassers.

Der Anschluß der Wasserstrahlpumpen an den Holländerverschluß der Wasserhähne geschieht mittels eines Stückchens Druckschlauch, der mit starken Kupferdrahtligaturen befestigt wird. Für größere (z. B. halbtechnische) Vakuumgefäße verwendet man größere Metallpumpen, die an eine entsprechend starke Wasserleitung anzuschließen sind. Vielfach wird man sich auch durch gleichzeitige Benutzung von zwei oder drei gewöhnlichen Glaspumpen helfen können, die nebeneinander geschaltet werden; diese müssen jedoch gut aufeinander abgestimmt, also gleich wirksam sein, was nicht immer leicht zu erzielen ist.

**Ölpumpen.** Die GERYK-Ölluftpumpe, insbesondere die rotierenden Kammer- und Kapselpumpen, in verschiedenen Modifikationen in Gebrauch; für Motorenantrieb eingerichtet. Für Laboratorien kommen vor allem die kleinen Modelle in Betracht, wie sie z. B. von A. PFEIFFER (Wetzlar) hergestellt werden. Das bei diesen Pumpen verwendete Öl besitzt eine geringe Tension, wodurch die Erzielung eines Vakuums von 0,01 bis 0,001 mm Hg meist leicht gelingt. Das Öl muß durch gewisse Einrichtungen (vgl. S. 27) vor Verunreinigungen durch flüchtige Substanzen geschützt werden, da sich diese im Öl lösen und dadurch dessen Tension erhöhen, wodurch die Leistungsfähigkeit der Pumpen wesentlich herabgesetzt wird.

**Quecksilberpumpen.** Insbesondere die VOLMERsche Quecksilberdampfstrahlpumpe<sup>2</sup> ist von Bedeutung geworden, während die älteren Modelle von Quecksilberpumpen kaum mehr ein praktisches Interesse haben. Das Hochvakuum wird durch strömenden Quecksilberdampf erzeugt. Das Vorvakuum wird in der Regel durch eine Wasserstrahlpumpe hergestellt. Die durch

<sup>1</sup> Insbesondere bei neuen Rohrleitungen werden durch das Wasser kleine Eisenstückchen mitgerissen, die in die Pumpe gelangen können und diese unbrauchbar machen; dieselben müssen daher entfernt werden. Außerdem empfiehlt es sich, die Pumpen von Zeit zu Zeit mittels Salzsäure zu reinigen.

<sup>2</sup> VOLMER: B. 52, 804 (1919).

den Quecksilberdampf abgesaugte Luft wird durch die Vorvakuum-  
pumpe abgeführt. Die Quecksilberdampfstrahlpumpen ermöglichen  
leicht die Erreichung eines Vakuums von 0,001 mm Hg; die Saug-  
leistung ist jedoch recht gering.

Noch weitere Luftleere kann man mittels der GAEDESchen  
Quecksilberdiffusionspumpe<sup>1</sup> erzielen, bei der meist ein  
Vorvakuum von 0,1 mm Hg erforderlich ist; insbesondere die  
von der Firma LEYBOLD hergestellten Quecksilberdiffusions-  
pumpen aus Metall sind wegen ihrer großen Saugleistung sehr  
zu empfehlen (für ein Vakuum bis 0,000001 mm Hg).

#### b) Adsorptions- und Kondensationsmethoden zur Hochvakuumherzeugung.

Prinzip: In der zu evakuierenden Apparatur wird zunächst ein  
Wasserstrahlpumpenvakuum in üblicher Weise erzeugt und sodann  
die in der Apparatur noch befindliche verdünnte Luft entweder  
durch Adsorption entfernt oder zunächst allmählich durch Kohlen-  
dioxid verdrängt und dieses durch flüssige Luft verdichtet, so daß  
dessen Tension nur noch sehr gering ist.

**Adsorptionsmethode**<sup>2, 3</sup>. Die Apparatur wird zunächst mit der  
Wasserstrahlpumpe evakuiert, sodann die Verbindung mit dieser  
geschlossen und die in einem Gefäß der Apparatur befindliche  
aktive Kohle mit flüssiger Luft gekühlt (Gefäß b in Abb. 10);  
dadurch wird die noch vorhandene Luft innerhalb weniger Minuten  
adsorbiert und ein Vakuum von etwa 0,05 mm erhalten<sup>4</sup>.

**Kondensationsmethode**<sup>5</sup>. Es wird das zunächst erzeugte Wasser-  
strahlpumpenvakuum durch Kohlensäure ausgefüllt und wieder  
evakuiert und diese Operation einige Mal wiederholt, so daß zum  
Schluß eine verdünnte Kohlensäureatmosphäre verbleibt. Ein in  
die Apparatur eingeschaltetes Gefäß (c oder d in Abb. 10) wird  
sodann mit flüssiger Luft gekühlt und so das noch verbliebene  
Kohlendioxid kondensiert. Die Tension der Kohlensäure bei der  
Temperatur der flüssigen Luft beträgt weniger als 0,03 mm Hg

<sup>1</sup> GAEDE: Arch. Pharmaz. 46, 389 (1915).

<sup>2</sup> WOHL und LOSANTSCH: B. 38, 4149 (1905).

<sup>3</sup> TAIT und DEWAR: Nature 12, 217 (1875), DEWAR: Proc. roy.  
Soc. 74, 122 (1905).

<sup>4</sup> Nach B. STEMPEL [Arch. Pharmaz. 267, 481 (1929)] erzielt man  
gleichfalls ein Vakuum von 0,05 mm, indem in die Apparatur ein  
Eisenrohr eingeschaltet wird, das mit Ca- oder Mg-Spänen beschickt  
ist. Der Apparat wird mit CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> im Wasserstrahlpumpen-  
vakuum gefüllt; beim Erhitzen des Rohres auf 700 bzw. 800° bildet  
sich CaH<sub>2</sub> bzw. CaO + C, und dadurch entsteht das Vakuum.

<sup>5</sup> ERDMANN: B. 36, 3456 (1903); 39, 192, 3626 (1906).

(entsprechend dem daher erzielbaren Minderdruck). Voraussetzung für diese Methode der Vakuumerzeugung ist die Verwendung reiner, vor allem völlig luftfreier Kohlensäure (aus Marmor und Salzsäure entwickelt, oder aus fester Kohlensäure).

Die **Kombinationsmethode**, die von BEDFORD<sup>1</sup> sowie in einfacherer Ausführungsform insbesondere von L. ANSCHÜTZ<sup>2</sup> vorgeschlagen wurde, bedient sich sowohl der Adsorption, als auch der Kondensation. Als Adsorptionsmittel verwendet man nach MITTASCH und KUSS<sup>3</sup> am besten aktive Kieselsäure, da dieselbe ungefährlich ist, während die aktive Kohle zu schweren Explosionen Anlaß geben kann, wenn sie durch Springen eines Gefäßes mit flüssiger Luft in Berührung kommt<sup>4</sup>.

Nach ANSCHÜTZ muß das Kieselsäure-Gel (sogenanntes Silica-Gel<sup>5</sup>) vor Benützung folgendermaßen entgast werden: Man bringt dasselbe derart in ein wagrechtes Bombenrohr, daß ein Abzugskanal über dem Gel verbleibt und evakuiert nun das Rohr mit einer Wasserstrahlpumpe; dabei wird das Rohr mit der stets bewegten Flamme etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde mäßig erhitzt (nicht glühen!). Nach dem Erkalten im Vakuum wird das Gel in ein Adsorptionsgefäß eingefüllt. Nach Benützung ist dasselbe in gleicher Weise zu entgasen, ohne daß seine Aktivität abnimmt.

Vorgang zur Erzeugung des Hochvakuums: Wie bei der Kondensationsmethode wird zunächst ein Vorvakuum (von 10 bis 15 mm Hg) bestehend aus einer verdünnten Kohlendioxidatmosphäre geschaffen (ohne daß aber hier die völlige Entfernung der Luft erforderlich wäre), sodann wird das mit entgastem Silica-Gel gefüllte Adsorptionsgefäß (b in Abb. 10) und das Kondensationsgefäß (c oder d in Abb. 10) vorsichtig mit flüssiger Luft gekühlt. Nach wenigen Minuten stellt sich ein Vakuum zwischen 0,01 und 0,001 mm Hg ein, das mehrere Stunden erhalten werden kann.

## 2. Vakuummessung.

Zur *Messung des Wasserstrahlpumpenvakuums* dient das *Manometer*, ein U-förmig gebogenes, mit Quecksilber gefülltes Rohr, das am geschlossenen Ende nach LASSAR-COHN<sup>6</sup> verengt ist (vgl. in Abb. 9). Das offene Ende ist meist nochmals abgebogen und mit einem Hahn versehen. Am Manometer wird am einfachsten

<sup>1</sup> BEDFORD: Dissertation Halle 1906.

<sup>2</sup> L. ANSCHÜTZ: B. 59, 1791 (1926); J. pr. 133, 81 (1932).

<sup>3</sup> MITTASCH und KUSS: Chem. Ztg. 50, 125 (1926).

<sup>4</sup> Insbesondere da dieselbe nach längerem Aufbewahren fast nur noch aus Sauerstoff besteht.

<sup>5</sup> Zu beziehen von der Erzröstgesellschaft m. b. H., Köln a. Rh.

<sup>6</sup> LASSAR-COHN: Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, I. Bd., S. 72, Leipzig 1923.

eine in mm eingeteilte Skala angebracht (oder es wird das Manometer an einem geeigneten Brettchen befestigt). Die Differenz der Quecksilberhöhe in den beiden Schenkeln ergibt das Vakuum, ausgedrückt in mm Hg.

Das Ausschalten des Vakuums (also Einlassen von Luft) muß allmählich vorgenommen werden, um ein Mitreißen von Luft nach Möglichkeit zu vermeiden. Nach VIS kann das Manometer auch mit einem besonderen Luftfang ausgestattet werden. Falls trotzdem in ein Manometer nach längerem Gebrauch Luft eingedrungen ist, muß dieselbe durch vorsichtiges Auskochen des Quecksilbers unter gleichzeitiger Evakuierung des Manometers entfernt werden.

Zur Messung des **Hochvakuums** dienen eigene *Vakuummeter*, die darauf beruhen, daß ein bestimmtes Volumen abgesperrt und durch Quecksilber in eine Capillare unter bestimmtem Druck hineingetrieben wird. Das einfachste Modell ist das Vakuummeter von MAC LEOD; eine praktische Form ist in Abb. 8 wiedergegeben.

Das Quecksilber wird dabei durch Hochheben einer mittels eines Vakuumschlauches verbundenen Glasbirne in das Meßsystem getrieben. Aichung (Ermittlung der Skala) mit Hilfe eines zweiten Vakuummeters. Das ganze Instrument wird am besten auf einem Brett montiert. Zu beachten ist, daß jeweils bei der Messung die Quecksilberhöhe in der seitlichen Capillare mit der höchsten Stelle der Meßcapillare übereinstimmen muß. Ferner darf die Entlüftung nie vorgenommen werden, wenn die Quecksilberbirne hoch gehoben ist, da sonst die Wiederentfernung des Quecksilbers aus der Meßcapillare recht umständlich ist. Eine sehr bequeme Handhabung ermöglicht das kippbare Manometer von REIFF<sup>1</sup>; dasselbe besteht ganz aus Glas und das Quecksilber wird dabei durch Kippung des Instrumentes in die vertikale Lage in das Meßsystem getrieben. Auch das Vakuummeter von WOHL stellt ein völlig geschlossenes Glassystem vor. Zur Messung ist dabei außerdem Wasserstrahlpumpenvakuum nötig. Auf die nähere Beschreibung der verschiedenen Vakuummeter muß hier verzichtet werden.

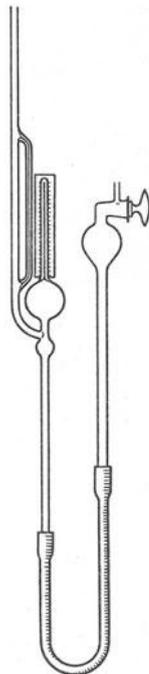


Abb. 8. Vakuummeter nach MC LEOD.

### 3. Prinzipielles über Vakuumanlagen.

Es sind hier die einfachen Anlagen für Wasserstrahlpumpenvakuum und sodann die Hochvakuumanlagen im allgemeinen zu besprechen. Verwendung dieser Anlagen sowohl für die Durchführung chemischer Reaktionen unter vermindertem Druck, als

<sup>1</sup> REIFF: Z. angew. Chem. 20, 1894 (1907).

auch für Reinigungsoperationen. Sodann haben wir noch spezielle Anlagen zu unterscheiden, so z. B. Verdampfungsanlagen (diese werden jedoch nur bei Isolierungs- bzw. Reinigungsoperationen benützt und sind daher erst später zu behandeln; vgl. S. 66).

#### a) Anlagen für Wasserstrahlpumpenvakuum.

Beim Arbeiten mit Wasserstrahlpumpen soll stets zwischen die Apparatur, in der die betreffende Vakuumoperation vorgenommen wird, und die Pumpe eine Flasche eingeschaltet werden; dieselbe dient einerseits als Vakuumreservoir und schützt andererseits

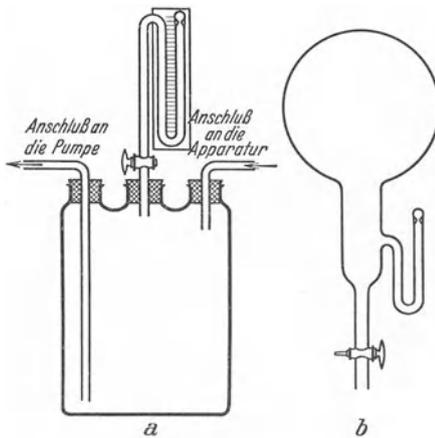


Abb. 9. Wasserstrahlpumpenanlagen.

gegen das eventuelle Zurückschlagen des Wassers, wenn sich der Wasserdruck plötzlich ändert oder wenn die Pumpe durch Hineingeraten von Verunreinigungen (s. S. 22 Fußnote) plötzlich versagt. Zweckmäßigerweise verwendet man eine dreifach tubulierte Flasche, die auch das Manometer und einen Entlüftungshahn trägt; dieser wird am besten in Form eines Schwanzzahnes am Manometer angebracht (Abb. 9a). Das Verbindungsrohr mit der Pumpe soll fast bis zum Boden der Flasche reichen, da eventuell zurückgeschlagenes Wasser auf diese Weise automatisch wieder herausgesaugt wird.

Gegen das Zurückschlagen des Wassers kann man sich auch durch Anbringung eines Rückschlagventils zwischen der Pumpe und dem Verbindungsrohr der Flasche schützen. Solche Ventile wurden in vielen Modifikationen beschrieben. Da jedoch Operationen im Vakuum in der Regel nie unbeaufsichtigt gelassen werden sollen, wird man mit einer vorgeschalteten Flasche, die gegen Schwankungen im Wasserdruck schützt, auskommen; falls aber die Pumpe durch Verunreinigungen plötzlich verstopft wird und infolge der Verminderung ihrer Wirkung das Wasser zurückzusteigen beginnt, muß die Pumpe an und für sich abgestellt und gereinigt werden.

Falls ein größeres Vakuumreservoir erforderlich ist, kann an die WULFFSche Flasche an Stelle des Manometers noch ein größerer Rundkolben (von etwa 2 l Inhalt) angeschlossen werden (Abb. 9 b), an dem das Manometer entweder angeschmolzen oder mittels eines kleinen Schlifffes (oder auch mittels Schlauch) angesetzt wird.

## b) Hochvakuumanlagen.

Gemäß den Methoden der Hochvakuumherzeugung und gemäß den im Hochvakuum jeweils durchzuführenden Operationen wurde eine große Anzahl verschiedener Modifikationen von Hochvakuumanlagen beschrieben. Im folgenden soll eine Anlage wiedergegeben werden, die zum Teil auf den Vorschlägen anderer Autoren fußt, zumeist aber nach Maßgabe der gemachten Erfahrungen in meinem Laboratorium allmählich ausgebaut und verbessert und schließlich in eine Form gebracht wurde, die sich für die verschiedensten Zwecke bestens bewährt hat. Dieselbe ist zugleich für alle Methoden der Hochvakuumherzeugung eingerichtet, also mit Öl- und Queck-

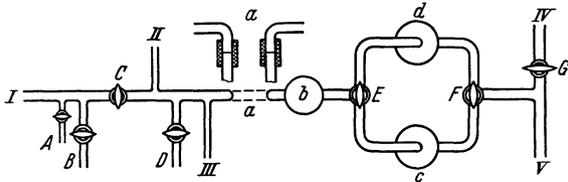


Abb. 10. Schema einer Hochvakuumanlage.

- I = Anschluß an die Ölpumpe.
- II = Anschluß an ein Vakuumreservoir gemäß Abb. 9b.
- III = Verbindung mit dem Vakuummeter (z. B. gemäß Abb. 8).
- IV = Anschluß an die Wasserstrahlpumpenanlage (gemäß Abb. 9a).
- V = Anschluß an die jeweilige Apparatur.
- A = Entlüftungshahn (Kapillarhahn).
- B u. D = Hähne für den Anschluß der Hg-Pumpe.
- C = Sperrhahn.
- E u. F = Dreiweghähne.
- a = die Rohrenden sind hier nach unten abgebogen und mittels Vakuumschlauchstückchen an ein weites mit  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  gefülltes U-Rohr angeschlossen.
- b = Adsorptionsgefäß mit Silicagel.
- c u. d = Kondensationsgefäße gemäß Abb. 6a (versehen mit Entlüftungshahn, vgl. Abb. 26).

silberpumpe sowie Maßnahmen für die Adsorptions- und Kondensationsmethode versehen. Außerdem ist das System auch noch mit einer Anlage für Wasserstrahlpumpenvakuum verbunden, so daß von diesem sofort auf Hochvakuum umgeschaltet werden kann, ohne die Operation unterbrechen zu müssen. Die prinzipielle Anordnung ist schematisch in Abb. 10 wiedergegeben.

Durch das U-Rohr a werden Wasserdämpfe von der Öl- oder Quecksilberpumpe ferngehalten. Die Anbringung der Gefäße b, c und d zur Adsorption und Kondensation von Gasen ist auch beim Arbeiten mit Hochvakuum pumpen vielfach erforderlich besonders bei Substanzen, die eine höhere Dampftension besitzen. Die Gefäße können mit festem Kohlendioxyd oder flüssiger Luft gekühlt werden; c und d sind auswechselbar, wie leicht ersichtlich ist.

Hahnstellung: Wird nur mit der Wasserstrahlpumpe gearbeitet, so ist G geöffnet und F geschlossen; bei Benützung der Ölpumpe: G, A, B und D geschlossen, C, E und F geöffnet; bei Benützung der

Quecksilberpumpe: A, C und G geschlossen, B, D, E und F geöffnet, bei I wird das Vorvakuum durch die Ölpumpe erzeugt.

Eine einfachere Anlage (nur für Betrieb mit Wasserstrahlpumpe sowie Ölpumpe) besteht aus einem Rohrsystem mit den Anschlüssen I, II, III, IV und V, den Hähnen A, G und F (in diesem Falle ein einfacher Hahn) und den Gefäßen a und b.

#### 4. Allgemeine Richtlinien für die Handhabung der Vakuumtechnik.

Für die Erzielung eines guten Vakuums ist die Benützung guter Schläuche, Hähne und Schiffe von ausschlaggebender Bedeutung. Für Arbeiten im Hochvakuum benützt man Vakuumschläuche, die eine besonders starke Wandung haben. Vakuumschläuche mit sehr engem Lumen sind nicht zu empfehlen, da bei Benützung derselben der Druckausgleich nur langsam erfolgt, ebenso sind englumige Röhren (insbesondere Capillaren in der Vakuumleitung) unbedingt zu vermeiden (vgl. insbesondere Vakuumverdampfung, S. 65). Für Hochvakuumapparaturen verwende man eigene Hochvakuumhähne, als Entlüftungshähne sind Capillarahähne zu benützen. Ferner sollen nur gute Normalschliffe verwendet werden. Zur Fettung der Hähne (für Hochvakuum) benützt man Ramseyfett oder ein anderes geeignetes Hochvakuumfett (vgl. S. 110).

Besonders wichtig ist die Dichtigkeitsprüfung der Vakuumanlagen und -apparaturen vor der Benützung. Um Undichten aufzufinden müssen die einzelnen Teile einer Vakuumapparatur in sinngemäßer Weise gesondert geprüft werden. Der Fehler wird dann entweder darin liegen, daß die benützten Schlauchverbindungen nicht mehr vakuumdicht sind (insbesondere nach längerer Benützung) oder daß die Hähne und Schiffe nicht richtig gefettet sind (vgl. S. 110); weiterhin kann der Fehler manchmal darin liegen, daß feine Fäden usw. (z. B. beim Reinigen der Schiffe) zwischen die Schliffflächen gelangen. Zu starkes Einfetten von Schliffen ist jedenfalls sehr ungünstig.

Bei der Benützung von Vakuumpumpen ist vor dem Ausschalten derselben die Apparatur stets erst durch Öffnung der Entlüftungshähne unter normalen Druck zu bringen. Bei Benützung von Quecksilberpumpen muß deren Kühler so lange in Betrieb bleiben, bis das Quecksilber wieder Zimmertemperatur angenommen hat; dann erst darf der Kühler abgestellt werden.

Bei allen Operationen im Vakuum können sich Implosionen (Zusammendrücken der Glasgefäße durch den Außendruck) ereignen, insbesondere bei Benützung noch nicht erprobter Apparaturen. Es ist daher insbesondere für den Schutz der Augen Sorge zu tragen. (Auf die Handhabung der speziellen Vakuumapparaturen wird erst später einzugehen sein.)

## D. Anhang: Arbeiten mit Gasen.

(Darstellung und Reinigung derselben.)

Es handelt sich dabei im allgemeinen entweder um das Waschen, Trocknen, Einleiten und Absorbieren von Gasen oder um die Verwendung von Gasen für spezielle Reaktionen, so z. B. bei der Verwendung von Wasserstoff für Hydrierungen usw. Andere Methoden, bei denen man in bestimmter Gasatmosphäre zu arbeiten hat (wie z. B. Umkrystallisieren in indifferenten Gasatmosphäre), sind noch später zu besprechen.

Zunächst sei hier die Handhabung von komprimierten Gasen vorausgeschickt. Dieselben sind in nahtlosen Stahlflaschen, sogenannten Bomben in Gebrauch. Flaschen für brennbare Gase (wie Wasserstoff) werden mit einem Linksgewinde versehen und sind meist durch roten Anstrich kenntlich gemacht. Zur *Gasentnahme aus Bomben* wird deren Verschlußschraube durch ein geeignetes Ventil ersetzt. Man benützt dazu entweder Feinventile, die trotz des hohen Gasdruckes in den Bomben (bis zu 200 Atmosphären) einen gleichmäßigen Gasstrom einzustellen gestatten, oder Reduzierventile bzw. Druckregler, die mit zwei Manometern versehen sind, welche die Ablesung des Druckes in der Bombe (Inhaltsmanometer) sowie nach der Druckreduktion (Arbeitsmanometer) ermöglichen.

**Darstellung von Gasen im Laboratorium:** *Gasentwicklungsapparate*. Modell I (DEBRAY): Zwei unten tubulierte Flaschen, die durch einen Schlauch miteinander verbunden sind. Die eine Flasche enthält die feste Substanz (Marmor, Schwefeleisen usw.) und die andere Flasche die zur Einwirkung gelangende Säure. Durch Heben dieser Flasche gelangt die Säure in das erste Gefäß und das Gas entweicht durch den Hahn der ersten Flasche. Vorteile: Nach Benützung kann die Säure leicht wieder in die zweite Flasche durch Senken derselben zurückgeführt werden, die verbrauchte Säure ist leicht durch frische ersetzbar. Modell II: Der KIPPSche Apparat, in Laboratorien sehr gebräuchlich, auf dessen nähere Beschreibung kann verzichtet werden. Modell III: Die Säure läßt man aus einem Tropftrichter auf die in einem Kolben befindliche Substanz tropfen. Der den Tropftrichter und das Gasableitungsrohr tragende Aufsatz ist durch einen Schliff mit dem Kolben verbunden (vgl. Abb. 13); für die Gasentwicklung aus Flüssigkeiten sehr gut geeignet. Der Gasstrom wird durch die Geschwindigkeit der zutropfenden Flüssigkeit reguliert. Die beschriebenen Gasentwicklungsapparate wurden in mannigfacher Weise modifiziert.

**Reinigung der Gase.** — *Gaswaschflaschen*, die mit einer jeweils geeigneten Flüssigkeit gefüllt werden, durch die das Gas durchgeleitet wird. Das einfachste Modell ist in Abb. 11 wiedergegeben. Zur besseren Verteilung des eintretenden Gases in der Waschflüssigkeit wurden verschiedene Modifikationen vorgeschlagen, durch die vor allem der Weg des Gases in der Flüssigkeit vergrößert

werden soll (so z. B. bei den Waschflaschen nach dem Schlangen- oder Schraubenprinzip, bei denen das Gas einen spiraligen Weg machen muß u. v. a.<sup>1</sup>). Am einfachsten wird man sich durch Füllen einer gewöhnlichen Waschflasche mit Glasperlen oder Glasrohrstückchen helfen können (vgl. Abb. 11 a), oder indem man das Einleitungsrohr mit 2 oder 4 fein ausgezogenen Capillarröhrchen versieht, durch die das Gas in Form ganz feiner Bläschen austritt (Abb. 11 b). Für die Reinigung größerer Gasmengen können Rieseltürme verwendet werden (vgl. Abb. 18).

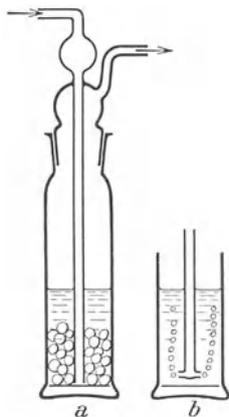


Abb. 11. Gaswaschflaschen.

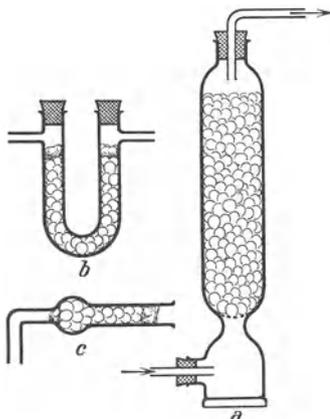


Abb. 12. Gastrockengeräte.

**Trocknen von Gasen.** Entweder konzentrierte Schwefelsäure in einer Waschflasche, oder aber feste Trocknungsmittel. Als solche kommen (geordnet nach der Stärke ihrer Wirkung) insbesondere in Frage: calciniertes Calciumchlorid < Ätzkali < Ätzkalk < Phosphorpentoxyd. Auch zum Entfernen von Kohlendioxyd aus einem Gas benützt man vor allem feste Substanzen, insbesondere Ätzkali oder Natronkalk. Zur Aufnahme der festen Trocknungsmittel usw. verwendet man *Trockentürme* (z. B. für Ammoniak, Abb. 12a), bzw. *U-Röhren* (Abb. 12 b). Flaschen oder andere Geräte (wie z. B. Büretten, Kolben mit Rückflußkühler usw.), die ein trockenes Lösungsmittel oder eine CO<sub>2</sub>-freie Lösung enthalten, werden am besten mit *Trockenröhren* verschlossen (Abb. 12c), die mit calciniertem Chlorcalcium oder Natronkalk beschickt sind.

<sup>1</sup> Eine kritische Übersicht der verschiedenen Gaswaschflaschen hat FRIEDRICHS gegeben. Z. angew. Chem. I, 252 (1919); vgl. auch Chem. Ztg. 47, 506 (1923).

Tabelle 7.

Darzustellendes Gas	In Bomben vorhanden	Darstellung im Laboratorium	Waschflüssigkeit	Trockenmittel
Sauerstoff, O <sub>2</sub>	+	Einw. von Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat auf Wasserstoff-superoxydlösung		Schwefelsäure oder Phosphor-pentoxyd
Wasserstoff, H <sub>2</sub>	+	Zink und verd. Schwefelsäure	gesättigte KMnO <sub>4</sub> -Lösung und Kalilauge	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Stickstoff, N <sub>2</sub>	+		alkalische Pyrogallol-lösung	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Kohlendioxyd, CO <sub>2</sub>	+	Marmor und HCl (1:1) <sup>1</sup>	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Kohlen-monoxyd, CO	+	1 Tl. Oxalsäure mit 1 Tl. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> erwärmen	33%ige Lauge in 2 Waschflaschen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder CaCl <sub>2</sub>
Ozon, O <sub>3</sub>	—	Ozonisator	5%ige Lauge	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Chlor, Cl <sub>2</sub>	+	KMnO <sub>4</sub> und konz. HCl	gesättigte KMnO <sub>4</sub> -Lösung	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder CaCl <sub>2</sub>
Chlorwasserstoff, HCl	—	Salmiak (oder konz. HCl oder NaCl) und konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Schwefelwasserstoff, H <sub>2</sub> S	—	Schwefeleisen und HCl (1:1)	Wasser	
Ammoniak, NH <sub>3</sub>	+	konz. Ammoniak und Lauge		Ätzkalk <sup>2</sup>
Schwefeldioxyd, SO <sub>2</sub>	+	Na-Bisulfit und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

<sup>1</sup> Um luftfreies Gas zu erhalten: Auskochen des zu verwendenden Marmors und Wassers.

<sup>2</sup> Auch Ätzkali oder Natronkalk ist verwendbar, nicht aber CaCl<sub>2</sub>, wegen Bildung einer Additionsverbindung.

Zur Füllung derselben wird zunächst ein kleiner Bausch Glaswolle oder Watte eingesetzt, sodann das Trockenmittel und schließlich wieder ein Wattebausch.

Die prinzipielle Art der Darstellung, Reinigung und Trocknung der wichtigsten Gase ist in Tabelle 7 zusammengestellt<sup>1</sup>. Das gereinigte Gas wird dann zumeist gesammelt und in einem *Gasometer* für den Gebrauch bereit gehalten.

## II. Methoden zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen.

Im Gegensatz zu der ganz überwiegenden Mehrzahl der anorganischen Reaktionen handelt es sich bei den Reaktionen organischer Substanzen nicht um Ionenreaktionen; dieselben sind daher von der Zeit (*Reaktionsdauer*) sehr stark abhängig. Vor allem ist die *Reaktionsfähigkeit* der betreffenden Substanzen (abhängig von deren molekularem Zustand, Energiegehalt usw.) von maßgebender Bedeutung.

Für die Durchführung der Reaktionen selbst (also für die zu wählenden Methoden) ist einerseits der *Aggregatzustand* der betreffenden Stoffe sowie die äußeren Bedingungen, unter denen dieselben zur Reaktion gelangen, von Wichtigkeit, also insbesondere *Temperatur* und *Druck*. Nachdem also zunächst die prinzipielle Reaktionsfähigkeit eines organischen Körpers aus theoretischen Gründen wahrscheinlich, oder durch Vorversuche sichergestellt ist, wird für die Durchführung der Reaktion vor allem die Wahl bzw. Ermittlung geeigneter Bedingungen von maßgebender Bedeutung sein.

**Bedeutung von Temperatur und Druck für die organisch-chemischen Reaktionen.** Eine Reaktion zwischen organischen Substanzen findet entweder schon beim bloßen Zusammenbringen derselben oder aber in Gegenwart eines reaktionsvermittelnden Stoffes (z. B. eines Katalysators, wasserentziehenden Mittels usw.) statt. Manche Reaktionen verlaufen dabei sehr stürmisch, unter starker Wärmeentwicklung; um dabei den Reaktionsverlauf in gewünschter Weise vor sich gehen zu lassen (also einheitlich zu gestalten oder um die betreffenden Substanzen zu schonen) muß derselbe gemäßigt werden, was durch *Kühlung* geschieht. Bei manchen organisch-chemischen Reaktionen ist wieder nur ein schwaches Erwärmen notwendig, um die Reaktion einzuleiten, die dann vielfach sehr lebhaft weiterverläuft, so daß manchmal auch Kühlung erforderlich ist. Im übrigen gehen die organisch-chemischen Reaktionen nicht spontan vor sich (bzw. nur sehr langsam) und man muß zur Beschleunigung solcher Reaktionen unter *Erhöhung der Temperatur*

<sup>1</sup> Auf seltener benutzte Gase, wie Phosgen, Acetylen, Keten, Stickoxyd usw. kann hier nicht eingegangen werden.

(oder unter Anwendung von Katalysatoren) arbeiten. In manchen Fällen ist sogar die Reaktionstemperatur über den Siedepunkt der betreffenden Substanz zu steigern, um eine Reaktion zu erzielen; dabei arbeitet man entweder in geschlossenen Gefäßen, also *unter erhöhtem Druck*, oder aber bei Atmosphärendruck unter *Überhitzung* der Dämpfe der betreffenden Substanz. In wieder anderen Fällen wird man zur Schonung der betreffenden Substanzen oder zwecks eventueller Entfernung störender Gase, die bei der Reaktion entstehen, im *Vakuum* zu arbeiten haben.

**Bedeutung des Aggregatzustandes der Substanzen für die organisch-chemischen Reaktionen.** Die Methoden, die für die Durchführung einer Reaktion zu wählen sind, werden jeweils verschieden sein, je nachdem in welchem Zustand sich die Substanzen befinden; prinzipiell werden wir dabei zu unterscheiden haben, ob die Reaktion in einem homogenen oder in einem inhomogenen System stattfindet.

### A. Durchführung von Reaktionen in homogenen Systemen.

Es handelt sich hier um die Reaktion eines flüssigen Stoffes oder zwischen zwei völlig mischbaren Flüssigkeiten oder zwischen flüssigen und festen Stoffen, die sich in homogener Lösung befinden.

Anwendung der Lösungsmittel: nicht nur zur Erzielung eines homogenen Reaktionssystems, sondern vielfach auch als Verdünnungsmittel, also zur Abtönung einer Reaktion; Reaktionsgeschwindigkeit dabei auch von der Art des Lösungsmittels abhängig. Von großer Wichtigkeit ist die *Indifferenz der Solventien*, d. h. dieselben sollen ohne Einfluß auf die reagierenden Substanzen sein. Im folgenden eine kleine Übersicht über das **Verhalten einiger Lösungsmittel gegenüber verschiedenen Agenzien**.

*Wasser* kann verseifend wirken, ist daher besonders bei Säureanhydriden, Säurechloriden und Metallalkylen auszuschließen; ebenso *Alkohol* wegen veresternder Wirkung.

*Mineralsäuren* (insbesondere Schwefel- und Salpetersäure) können auf Alkohole veresternd wirken, bei höheren Konzentrationen auch Substitutionen verursachen (Einführung von Sulfo- bzw. Nitrogruppen); beständig sind Paraffinkohlenwasserstoffe, Eisessig.

*Alkalien* wirken auf Aceton kondensierend, auf Chloroform und Schwefelkohlenstoff verändernd; beständig sind die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe.

*Oxydationsmittel*. Einwirkung auf Alkohol, Aceton, Chloroform usw.; beständig sind (auch gegen *Reduktionsmittel*) Eisessig, Äther, Benzol, aliph. Kohlenwasserstoffe.

*Halogene*. Substituierende Wirkung (manchmal auch oxydierende Wirkung); beständig sind insbesondere Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

**Vorbehandlung der Lösungsmittel.** Neben der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels bei der Durchführung einer organisch-chemischen Reaktion ist gemäß dem Gesagten daher deren *Reinigung und Trocknung*<sup>1</sup> von größter Bedeutung.

*Äthylalkohol*. Laboratoriumsmäßige Entwässerung durch Kochen über Kalk unter Rückfluß und Abdestillieren (zum Schluß unter schwacher Evakuierung) unter Feuchtigkeitsanschluß. Vorlage

<sup>1</sup> Vgl. H. MEYER: Fußnote 1, S. 5.

(Saugkolben) mittels Stöpsel eingedichtet und mit Chlorcalciumrohr versehen. Analoge Anordnung auch bei allen anderen getrockneten Lösungsmitteln. — Eine einfache und bequeme Entwässerung der niedrigen Alkohole (Methanol, Äthanol, Propanol) mittels der zugehörigen Magnesiumalkoholate haben LUND und BJERRUM<sup>1</sup> beschrieben.

*Äthyläther.* Entfernung von Alkohol durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser. Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$ , und schließlich mit Na-Draht. Nach dem Trocknen muß abdestilliert werden.

*Essigsäureäthylester.* Befreiung von Alkohol durch Ausschütteln mit Chlorcalciumlösung. Trocknen über  $\text{CaCl}_2$ , Abdestillieren.

*Aceton.* Reinigung durch Erhitzen mit kleinen Mengen  $\text{KMnO}_4$  und Destillation. Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  oder entwässertem Kupfersulfat. Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren mittels  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Ligroin und Petroläther.* Reinigung durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Destillieren. Verwendung einer Fraktion von bestimmtem Siede-Intervall (z. B. 40 bis 60° oder 60 bis 80° usw.).

*Chloroform.* Befreiung von Alkohol (auch im „reinsten“ Chloroform etwa 1% vorhanden) durch Waschen mit Wasser, Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und Destillation über etwas  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Tetrachlorkohlenstoff.* Trocknen mit festem Ätzkali, sodann mit etwas  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder Na und Abdestillieren.

*Schwefelkohlenstoff.* Reinigung durch Mischen mit dem gleichen Volumen Olivenöl und Destillation. Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Benzol und seine Homologe.* Reinigung durch Erhitzen mit wäßrigen Quecksilbersalzlösungen und Destillieren. Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  und eventuell noch mit Na-Draht und Abdestillieren.

## 1. Durchführung von Reaktionen bei relativ niedrigen Temperaturen (bis zum Siedepunkt).

### a) Allgemeine Reaktionsmethoden.

**Reaktionen bei gewöhnlicher oder niedrigerer Temperatur.** In diesem methodisch einfachsten Fall werden die zu reagierenden Verbindungen miteinander gemischt bzw. in geeigneten Solventien gelöst und verbleiben nun in einem passenden Gefäß (Kolben, Becherglas usw.) bis zur Beendigung der Reaktion (einige Stunden, Tage oder Wochen). Falls zu starke bzw. unerwünschte Erwärmung stattfindet, ist zu kühlen; und zwar bei Reaktionen in kleinerem Maßstab *Außenkühlung* des Reaktionsgefäßes: Kühlung unter der Wasserleitung oder Benützung von *Kühlgefäßen*, durch die Wasser hindurchgeleitet wird [mit Überlaufrohr (vgl. S. 14) oder mit Zu- und Ablaufrohr]. Bei Durchführung von Reaktionen in größerem Ausmaße Benützung einer *Kühl-*

<sup>1</sup> LUND und BJERRUM: B. 64, 210 (1931).

*schlange*, die man in das Reaktionsgefäß einsetzt (vgl. S. 19). Durch dieselbe leitet man während der Reaktion Wasser, oder, falls noch tiefere Temperatur erforderlich ist, eine geeignete Kühlflüssigkeit (vgl. S. 17). Soll die Reaktion bei noch tieferer Temperatur vorgenommen werden, so wird vor allem Außenkühlung mit Hilfe einer geeigneten Kältemischung (vgl. S. 17) angewendet. Wichtig für die Beobachtung des Reaktionsverlaufes ist die dauernde Kontrolle der Temperatur im Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Thermometers.

**Reaktionen bei erhöhter Temperatur.** Bei *Reaktionen mit nicht flüchtigen Stoffen* sind keine weiteren Maßnahmen erforderlich, sondern das Reaktionsgefäß (Kolben, Becherglas usw.) wird unter Anwendung einer der früher beschriebenen Methoden (insbesondere in einem Bad, vgl. S. 14/15) auf die gewünschte Temperatur erhitzt; Anwendung vor allem bei Reaktionen im Schmelzfluß. Die Temperatur im Reaktionsgefäß ist zu kontrollieren und wunschgemäß einzustellen. Bei *Reaktionen mit flüchtigen Substanzen: Rückflußkühlung* (vgl. S. 19). Am bequemsten und sichersten ist die Anwendung von Gefäßen mit Normalschliffen. Man benutzt dabei vor allem Rundkolben, in denen die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird. Wenn während der Operation Substanzen eingetragen werden sollen, wird der Kolben mit einem seitlichen Ansatz versehen; derselbe kann auch zum Durchleiten eines Gases dienen (also z. B. in indifferenter Gasatmosphäre), das Gaseinleitungsrohr wird dabei in den Ansatz eingedichtet. Dieser Ansatz ist manchmal auch für die Temperaturmessung erforderlich (insbesondere, wenn die zu reagierende Substanz sich nicht im Sieden befindet).

#### b) Spezielle Reaktionsmethoden.

(Durchführung von Reaktionen unter Destillation.)

Die Destillation ist bei der Durchführung einer organisch-chemischen Reaktion insbesondere dann anzuwenden, wenn das entstehende Reaktionsprodukt leicht flüchtig ist und daher aus dem Reaktionsgefäß (Destillierkolben) entfernt werden kann. Im einfachsten Fall werden die zu reagierenden Substanzen gemischt und der Destillation (bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum) unterworfen (z. B. bei der Darstellung von Ketonen aus den Ca-Salzen von Carbonsäuren usw.). — In anderen Fällen: Zutropfen der einen Reaktionskomponente zu dem im Destillierkolben befindlichen Agens unter gleichzeitiger Destillation (z. B. bei der Darstellung von Essigester aus Essigsäure und Äthylalkohol mittels Schwefelsäure). Man verwendet einen Kolben, der mit einem

absteigenden Kühler (vgl. S. 19) mittels eines mit Tropftrichter versehenen Destillieraufsatzes verbunden wird (vgl. Abb. 13).

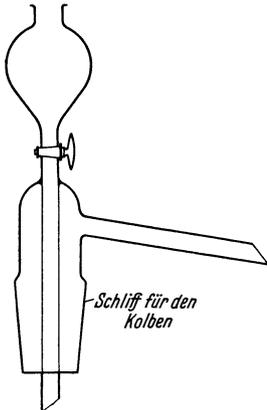


Abb. 13. Destillieraufsatz mit Tropftrichter.

dem ob das abzudestillierende Lösungsmittel schwerer oder leichter als Wasser ist.

Anwendung der Destillationsmethode zur Entfernung von störenden Stoffen (insbesondere des Wassers), die während der Reaktion entstehen und deren weiteren Fortgang hemmen. Benützung eines *Wassersängers*. Prinzip der Methode: Das entstehende Wasser wird mit Hilfe eines leichtflüchtigen Lösungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw.) abdestilliert. Das Destillat gelangt durch einen absteigenden Kühler in den Wassersänger (Separator), wird hier vom Wasser befreit und gelangt sodann wieder in das Reaktionsgefäß zurück<sup>1</sup>.

Die Apparatur ist in sinngemäßer Weise auch zur Durchführung von Reaktionen im Vakuum verwendbar. Auch ist jeweils gesinnmässig vorzugehen, je nach-

## 2. Überhitzungsmethoden.

Überhitzung organischer Substanzen (Erhitzen über ihren Siedepunkt) ist entweder in geschlossenen Gefäßen erzielbar oder indem die betreffende Substanz bei Atmosphärendruck in Gasform über eine Stelle geleitet wird, deren Temperatur meist sehr wesentlich über dem Siedepunkt der betreffenden Substanz liegt. Im folgenden ist dieser zweite Fall zu besprechen.

Anwendung. Z. B. bei gewissen Dehydrierungsreaktionen (so bei der katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden, bei der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, wobei pyrogene Kondensationen erfolgen usw.) weiterhin bei der Zinkstaubdestillation organischer Substanzen usw.

Allgemeiner Vorgang. Die organischen Substanzen werden entweder in einem Rohr auf höhere Temperatur erhitzt oder der Dampf der Substanzen wird durch das Rohr geleitet und hier überhitzt oder der Dampf der Substanz wird über glühende Metall- oder Kohlenfäden geleitet und unter Rückflußkühlung gearbeitet.

### a) Überhitzung in Röhren.

Hinsichtlich der allgemeinen Methodik vgl. S. 16. Als Beispiel sei die Apparatur von **BOUVEAULT**<sup>2</sup> für die katalytische Dehydrierung

<sup>1</sup> Anwendung des Prinzips z. B. bei Veresterungen, Entwässerung organischer Substanzen usw. (HULTMANN, DAVIS und CLARKE: Am. Soc. **43**, 366 (1921) oder bei Sulfonierungen [H. MEYER: A. **433**, 327 (1923)] u. a.

<sup>2</sup> **BOUVEAULT**: Bl. (4) **3**, 120 (1908).

von Alkoholen zu Aldehyden angeführt, da dieselbe in sinngemäßer Weise auch für manche andere Reaktionen verwendet werden kann.

Die Dämpfe des zu dehydrierenden Alkohols werden durch ein mit dem Katalysator gefülltes Kupferrohr geleitet, das elektrisch auf die gewünschte Temperatur gebracht wird (etwa 200–300°). Die aus dem Rohr entweichenden Dämpfe werden durch einen Fraktionieraufsatz getrennt, so daß der gebildete Aldehyd abdestilliert und der unveränderte Alkohol in den Siedekolben zurückläuft. Das Prinzip der Methode ist aus Abb. 14 ersichtlich. Mit der Apparatur kann in sinngemäßer Weise auch im Vakuum gearbeitet werden. Eine Apparatur zur Dehydrierung kleiner Substanzmengen hat RUZICKA<sup>1</sup> beschrieben.

#### b) Überhitzung unter Rückflußkühlung.

Benützung eines einfachen Rundkolbens mit Rückflußkühler; oberhalb der siedenden Flüssigkeit wird ein Metalldraht (aus Platin, Chromnickel usw., oder ein Kohlenfaden) in Form einer Spirale oder in anderer Weise befestigt, und durch Stromdurchleitung zum Glühen gebracht<sup>2</sup>.

### 3. Durchführung von Reaktionen unter erhöhtem Druck.

Soll eine Reaktion bei einer Temperatur durchgeführt werden, die über dem Siedepunkt der betreffenden Substanz oder eines bei der Reaktion anwesenden Lösungsmittels liegt, so muß man in geschlossenen Gefäßen arbeiten; Verwendung von druckfesten Gefäßen; und zwar für Reaktionen mit geringeren Substanzmengen Bomben- oder Einschmelzröhren aus Glas, für größere Versuchsansätze Autoklaven aus Metall.

Für die Durchführung von Reaktionen bei geringem Überdruck (etwa 1–2 Zehntel Atmosphären), also bei einer den Siedepunkt der

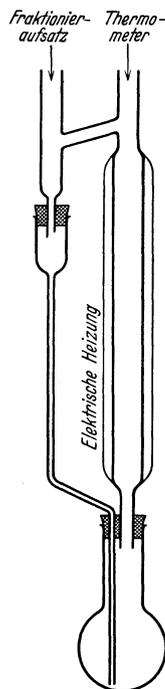


Abb. 14.

<sup>1</sup> RUZICKA: Helvet. chim. Acta 7, 90 (1924).

<sup>2</sup> Benützung der Apparatur für Pyrokondensationen: W. LOEB: B. 34, 917 (1901), Z. Elektrochem. 8, 777 (1902), 10, 504 (1904); H. MEYER und A. HOFMANN: M. 37, 601 (1916), 38, 141, 343 (1917), J. pr. (2) 102, 287 (1921), Depolymerisationen [„Isoprenlampe“: HARRIS und GOTTLÖB: A. 383, 228 (1911)], Spaltungen [„Ketenlampe“, aus einer gewöhnlichen Wolframbirne herstellbar: OTT, SCHRÖTER und PACKENDORFF: J. pr. (2) 130, 177 (1931)] usw.; auch im Vakuum anwendbar: vgl. STAUDINGER und KLEVER: B. 44, 2212 (1911).

Substanz nur mäßig übersteigenden Temperatur, benützt man am einfachsten einen Quecksilberverschluß, indem an das Reaktionsgefäß (Rundkolben, eventuell mit Rückflußkühler) ein nach unten gebogenes Rohr eingedichtet wird, das in ein mit Quecksilber beschicktes Rohr soweit eintaucht, als dem gewünschten Druck entspricht.

a) Einschmelzröhren und Druckflaschen.

**Bombenröhren:** einseitig geschlossene starkwandige Röhren aus widerstandsfähigem Glas; je nach der Qualität und Wandstärke des Glases für einen Druck von 10 bis 20 Atmosphären verwendbar. *Füllung* derselben mittels eines weithalsigen Trichters, um die Innenwand in der Nähe der Zuschmelzstelle rein zu halten. Falls bei der Reaktion keine Gase entstehen, so kann ein Drittel bis die Hälfte des Rohres gefüllt werden; falls jedoch bei der Reaktion Gasentwicklung stattfindet, so darf nur wenig Substanz eingefüllt werden. Das gefüllte Rohr wird am Gebläse zugeschmolzen: Verdickung der Zuschmelzstelle und Ausziehen einer einige Zentimeter langen Capillare, die man schließlich zuschmilzt. — Wasser oder wasserhaltige Lösungsmittel greifen das Glas bei höheren Temperaturen stark an.

*Erhitzen der Einschmelzröhren.* Für Temperaturen bis 100° benützt man ein *Bombenwasserbad*, in das das zugeschmolzene und mit einem Tuch umwickelte Bombenrohr mittels eines Drahtes oder einer Schnur eingehängt wird. Zum Erhitzen auf höhere Temperaturen verwendet man einen *Schießofen*. Ein zweckmäßiges Modell für Gasheizung hat GATTERMANN<sup>1</sup> beschrieben; dasselbe ist auch heute noch recht allgemein in Gebrauch. Das Erhitzen erfolgt dabei im Luftbad; das Thermometer befindet sich in einer eigenen Hülse. Natürlich sind auch elektrisch heizbare Bombenöfen verwendbar. Die Einschmelzröhren werden mit Papier umwickelt, da sie dann weniger leicht springen, und in die herausnehmbaren Metallhülsen des Bombenofens derart eingelegt, daß einige Zentimeter der Zuschmelzcapillare aus dem Eisenmantel herausragen. Die Temperatursteigerung hat in der Regel allmählich zu erfolgen. Der ganze Bombenofen soll sich in einem geschlossenen Raum (Schießkasten) befinden, so daß beim Explodieren von Bomben die Glassplitter aufgefangen werden. *Öffnen der Bomben* erst nach deren völligem Erkalten: das Rohr befindet sich noch im Schießofen und die herausragende Capillare wird (nach dem eventuellen vorsichtigen Vertreiben von Flüssigkeit aus derselben) mittels eines darunter gestellten scharfen Brenners erhitzt, wobei die unter Druck befindlichen Gase die weich gewordene Capillare

<sup>1</sup> GATTERMANN: B. 27, 1944 (1894).

öffnen; der oberste (verengte) Teil des Rohres wird sodann abgesprengt.

Zur Verwendung von Bomben für höhere Drucke muß man dem Innendruck einen entsprechenden Außendruck entgegensetzen; man benützt dazu z. B. die von ULLMANN<sup>1</sup> angegebene Apparatur, bei der der Außendruck in einem einseitig geschlossenen und verschraubbaren, auf 600 Atmosphären geprüften Stahlrohr durch Hinzufügen von Äther, Benzin usw. erzeugt wird.

**Druckflaschen.** Für Reaktionen bei nur wenigen Atmosphären. Im einfachsten Fall benützt man gewöhnliche Sodawasserflaschen, die in ein Tuch eingewickelt und in ein geeignetes Wasserbad gehängt werden. Wichtig ist eine allmähliche Temperatursteigerung des Bades. Analog ist die Handhabung der Druckflaschen, welche die Form von kurzhalsigen KJELDAHLkolben besitzen, und in gleicher Weise wie die Sodawasserflaschen verschlossen werden. Dieselben sind starkwandig und sollen aus widerstandsfähigem Glas angefertigt sein. Vielfach werden auch die Druckflaschen nach LINTNER verwendet; verschließbar durch eine aufgeschliffene Glasplatte, die durch eine Schraube angepreßt wird.

#### b) Autoklaven.

Anwendung vor allem bei der Durchführung größerer Versuche, für die die Bombenröhren nicht ausreichen, oder auch falls die Erzielung noch höherer Drucke erforderlich ist.

Der PAPINSche *Topf*, bei relativ geringem Überdruck verwendbar; derselbe ist innen emailliert mit Sicherheitsventil und Bügelverschluß versehen.

Zum Erhitzen wäßriger Lösungen auf nicht zu hohe Temperaturen benützt man den SOXHLETSchen *Dampfautoklav*; in demselben befindet sich Wasser und die zu erheizenden Flüssigkeiten werden in Glasgefäßen auf einem passenden Gestell eingesetzt. Der Apparat findet vor allem zum Sterilisieren von Lösungen Verwendung, kann aber vielfach auch für die Durchführung gewisser Reaktionen benützt werden. Die Apparate werden zumeist für einen Druck von 5 bis 10 Atmosphären angefertigt.

Die für organisch-chemische Zwecke zumeist verwendeten Autoklaven bestehen aus einem starkwandigen Metallgefäß, das mit einem Deckel verschlossen wird; Dichtung mittels eines Bleiringes; Verschluß durch einen Bügel (bei schmalen Gefäßen) oder eine Anzahl von Schrauben, deren Muttern stets kreuzweise und allmählich anzuziehen sind, damit der Dichtungsring gleichmäßig zusammengedrückt wird. Heizung der Autoklaven: entweder im Luftbad oder besser in einem Ölbad; direktes Anheizen wird fast niemals in Frage kommen. Zur Temperaturmessung Thermo-

<sup>1</sup> ULLMANN: B. 27, 379 (1894).

meterhülse im Deckel. Eine andere Öffnung im Deckel dient zum Ansetzen eines Manometers zur Druckmessung. Vielfach ist auch noch ein Sicherheitsventil angebracht.

Bei Reaktionen im Autoklaven werden die betreffenden Substanzen in der Regel direkt in denselben eingefüllt. Glas- oder Porzellaneinsätze erfüllen meist nicht den gewünschten Zweck, da die Flüssigkeit doch in den Zwischenraum zwischen denselben und die Autoklavenwand gelangt. Für die Durchführung von Reaktionen mit starken Säuren müssen säurefeste Autoklaven verwendet werden. Bei manchen Reaktionen kann man auch so vorgehen, daß die Substanz in Glasgefäße (starkwandige Rundkolben) eingefüllt wird, die dann zugeschmolzen werden; in den Autoklavenraum wird dann außer den Glasgefäßen eine Flüssigkeit gefüllt (Wasser, Alkohol usw.), die einen entsprechenden Gegendruck erzeugt. Das Öffnen der Autoklaven hat stets erst nach deren völligem Erkalten zu erfolgen.

Zum Erhitzen inhomogener Systeme unter Druck dienen Schüttelbombenöfen bzw. Rührautoklaven (vgl. S. 43).

## B. Durchführung von Reaktionen unter Schütteln und Rühren.

### (Reaktionen in inhomogenen Systemen.)

Es handelt sich hier um Reaktionen zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten oder zwischen einem flüssigen und einem schwer löslichen festen Körper.

Hinsichtlich der allgemeinen Arbeitsmethoden gilt auch hier das gleiche wie bei Reaktionen in homogenen Systemen. Es sind daher hier nur die Spezialmethoden zu besprechen, durch die eine innige Berührung der zu reagierenden Stoffe erzielt wird.

Analoge Maßnahmen (Mischungsoperationen) sind erforderlich, wenn in eine Flüssigkeit während der Reaktion eine andere Flüssigkeit, die an und für sich mit der ersten mischbar ist oder ein fester Körper, der in der Flüssigkeit löslich ist, eingetragen werden sollen.

Ein Rühren oder Schütteln durch Handbetrieb kommt nur bei kurzdauernden Operationen in Frage; zumeist bedient man sich daher eigens konstruierter Schüttelmaschinen oder Rührwerke. Dieselben sind verschieden gebaut, je nachdem, ob eine Reaktion unter Atmosphärendruck oder in geschlossenen Gefäßen, also unter erhöhtem Druck vorzunehmen ist.

### 1. Schüttelmethoden.

#### a) Verwendung von Schüttelmaschinen

für Reaktionen unter Atmosphärendruck oder nur wenig erhöhtem Druck; entweder kleine Wägelchen, auf denen das zu schüttelnde Gefäß (meist eine oder mehrere Flaschen) befestigt wird oder Schüttelmaschinen, bei denen der das Schüttelgefäß tragende Teil an einer passenden Konstruktion aufgehängt ist; Bewegung mittels eines Schwungrades (Excenters), durch eine Zugstange verbunden mit einem Motor, bei kleineren Modellen mit einer RAABESchen Wasserturbine. Einfachste Art einer Schüttel-

maschine: auf einem festen Eisenstab ist eine Scheibe gut gelagert, auf der das Schüttelgefäß befestigt wird, und die sich in langsamer rotierender Bewegung befindet. Schüttelgefäße: zumeist Flaschen mit eingeschlifftem Stöpsel. Bei Gasentwicklung während der Reaktion benützt man eine unten tubulierte Flasche, deren unterer Tubus (in der Schüttelmaschine nach oben gerichtet) mit einem Gasentbindungsrohr in sinngemäßer Weise verbunden wird. Derartige Flaschen sind auch zu verwenden, wenn während des Schüttelns Zusätze zu machen sind (Tropftrichter).

#### b) Verwendung von Schüttelöfen

für Reaktionen bei höherer Temperatur bzw. unter Druck. Die Bombenröhren werden dabei in verschließbare Metallhülsen eingesetzt und hier mittels Spiralfedern festgehalten. Bei dem von E. FISCHER<sup>1</sup> beschriebenen Modell befinden sich die Hülsen in einer passenden Aufhängevorrichtung, die sich in einem Bad (Luft- oder Ölbad usw.) befindet, das durch Gasflammen geheizt wird. Bei dem Modell von THOMS<sup>2</sup> wird der ganze Schießofen, der im Prinzip in üblicher Weise konstruiert ist, in schüttelnder Bewegung gehalten. Die Bombenhülsen befinden sich dabei in einem Luft- oder Sandbad, das erhitzt wird. Dieses Modell ist handlicher und ermöglicht ein bequemes Arbeiten auch bei höheren Temperaturen (bis 300°).

Zum Schütteln von Bombenröhren kann man sich auch einer gewöhnlichen Schüttelmaschine bedienen, wobei die Röhren in verschließbaren Metallhülsen liegen (festgehalten mittels Drahtspiralen), die mit einer Wicklung aus Widerstandsdraht versehen werden; die Heizung erfolgt also elektrisch. Auch ein Thermometer kann unschwer angebracht werden. Beim Öffnen der Bombenröhren wird die Metallhülse gut eingespannt und sodann aufgeschraubt, die Capillare des Einschlußrohres vorsichtig herausgezogen und dann in der bereits beschriebenen Weise geöffnet. Vor dem Öffnen sollen die Bombenröhren niemals aus der Schutzhülse herausgenommen werden.

## 2. Rührvorrichtungen.

### a) Für die Durchführung von Reaktionen unter Atmosphärendruck.

*Allgemeines über die Durchführung von Reaktionen unter Rühren.* Die betreffenden Substanzen werden entweder zugleich in das Reaktionsgefäß gebracht, oder es wird die eine Flüssigkeit unter Benützung eines *Tropftrichters* zur anderen zufließen gelassen; Einstellung eines bestimmten Tropftempo. Für spezielle Zwecke (insbesondere Mikro) Verwendung der KUHNschen Anordnung<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> E. FISCHER: B. **30**, 1485 (1897).

<sup>2</sup> THOMS: B. **36**, 3957 (1904).

<sup>3</sup> KUHN und BROCKMANN: B. **66**, 1319 (1933).

Im einfachsten Fall wird das Reaktionsgemisch in einem Becherglas oder einem weithalsigen Rundkolben mittels eines einfachen Rührers in Bewegung gehalten. Der Rührer ist dabei mit einer Schnurscheibe und diese mit einer RABESchen Wasserturbine oder einem Elektromotor verbunden<sup>1</sup>. Es wurde eine große Anzahl verschiedener *Rührerformen* vorgeschlagen (einige wenige Modelle in Abb. 15). Bei Benützung geschlossener und daher meist enghalsiger Gefäße benützt man insbesondere Flügelrührer (vgl. Abb. 16). Die eine Seite des Flügels ist zweckmäßigerweise etwas schwerer, so daß derselbe in Ruhelage vertikal steht (Abb. 16 b). — *Rührwerke* (Rühraufsätze), insbesondere bei

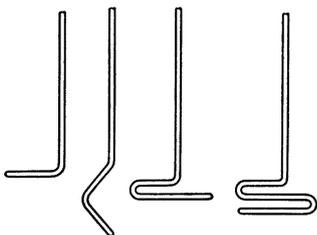


Abb. 15. Rührerformen.

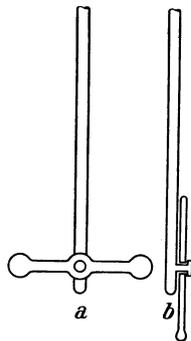


Abb. 16. Flügelrührer.

gleichzeitigem Erhitzen der zu rührenden Flüssigkeit; Anbringung eines Rückflußkühlers, durch den ein Flügelrührer hindurchgeführt und sodann oben mit einer Schnurscheibe verbunden wird, die in einer Gabel ruht. — Oder man verwendet Rührwerke, bei denen das Entweichen von Dämpfen der siedenden Flüssigkeit mittels eines *Quecksilberschlusses* verhindert wird. Eine gut erprobte — im Prinzip in Anlehnung an die von E. FISCHER<sup>2</sup> vorgeschlagene — Konstruktion ist in Abb. 17 wiedergegeben.

Von Wichtigkeit für einen leichten und reibungslosen Betrieb des Rührwerkes ist die Zentrierung des Röhrens; dies erreicht man

<sup>1</sup> Zur Verbindung der Schüttelmaschinen oder Rührwerke mit dem Elektromotor oder der Wasserturbine dienen gewöhnliche Hanfschnüre, bei schwereren Schüttelmaschinen Lederschnüre, eventuell auch Darmsaiten. Für Maschinen oder Rührwerke mit geringer oder mittlerer Belastung eignen sich besonders gut etwa 2 mm starke Spiralfedern aus Stahldraht, die eine gleichmäßige Spannung bewirken. Bei zu geringer Spannung von Hanfschnüren kann man durch Befuchtung derselben die Spannung erhöhen.

<sup>2</sup> E. FISCHER: Anleitung zur Darst. org. Präp., Braunschweig: Vieweg, 1905.

am einfachsten durch ein Führungsrohr, das mittels Paraffinöl usw. geschmiert wird. Die Schnurscheibe ist in diesem Falle direkt am Rührer befestigt und mit einem Metallteil verbunden, der auf einer Metallhülse gleitet, die gleichfalls immer gut geölt werden muß. Diese Apparatur, die dauernd aufgestellt bleiben kann, wird zweckmäßigerweise mit einer Einrichtung zur leichten Auswechslung der Rührer versehen, indem das Rührrohr mit einem kleinen Schliff (Normalschliff Nr. 00) versehen wird; man hält einige Rührer von verschiedener Größe bereit und jeweils auch die dafür passenden Schliffkolben (mit Normalschliff Nr. 3).

#### b) Für die Durchführung von Reaktionen unter erhöhtem Druck

unter gleichzeitigem Rühren dienen *Rührautoklaven*: ein gewöhnlicher Autoklav mit einem Rührwerk versehen.

Zum Eindichten des Rührers in den Deckel dient eine Stopfbüchse, in die eine Asbestschnur eingelegt wird, die mit Wachs oder Harz geschmeidig gemacht ist; die Dichtung wird in der Stopfbüchse durch Anziehen der Schrauben festgedrückt. Statt Asbest kann zur Dichtung auch eine Bleipackung verwendet werden. Zum Antreiben des Rührwerkes dient ein entsprechend starker Motor, der den Rührer trotz des Druckes der Stopfbüchse zu bewegen vermag.

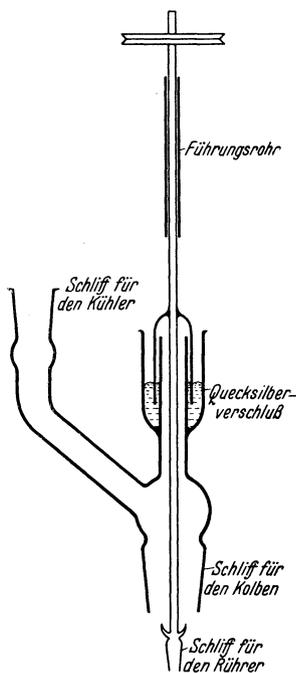


Abb. 17. Rührwerk.

### C. Durchführung von Reaktionen mit gasförmigen Stoffen.

Um ein Gas zur Reaktion zu bringen, wird man dasselbe entweder in die betreffende Flüssigkeit einleiten, wobei ein Teil des Gases verloren geht, oder man arbeitet in einer geschlossenen Apparatur, in der die Flüssigkeit mit dem Gas in möglichst innige Berührung gebracht wird; in diesem Falle wird man in der Regel unter gleichzeitigem Schütteln oder Rühren zu arbeiten haben. Hiervon macht man besonders bei der Durchführung von Hydrierungen Gebrauch.

#### 1. Allgemeine Methoden zum Einleiten und Absorbieren von Gasen.

Anwendung eines Gasstromes, indem das Gas aus einem geeigneten Behälter (Gasometer oder Bombe usw.) entnommen wird. Messung der *Strömungsgeschwindigkeit* mittels der *Gasstrommesser*.

Ein einfacher Apparat wurde von NORMANN<sup>1</sup> beschrieben: Der Druckunterschied des strömenden Gases vor und hinter einer Rohrverengung wird in einem Differentialmanometer angezeigt; daraus kann auf die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und daraus auf die in einer bestimmten Zeit hindurchgehende Gasmenge geschlossen werden. Voraussetzung ist natürlich die Konstanz des Gasstromes in der betreffenden Zeit.

**Gasabsorption in offenen Gefäßen.** Ein Einleitungsrohr wird in die in einem Becherglas, Kolben usw. befindliche Flüssigkeit bis fast zum Gefäßboden eingesenkt und ein langsamer Gasstrom durchgeleitet; das Einleitungsrohr kann zwecks guter Zerteilung der austretenden Gasblasen in viele kleine Bläschen mit einem Sinterglasröhrchen (vgl. S. 93) verbunden werden. Eine vorzügliche Gasabsorption erreicht man in den sogenannten *Rieseltürmen*, bei denen die absorbierende Flüssigkeit dem Gasstrom entgegen, in einem zylindrischen Gefäß über Glasperlen, Glasstückchen, Tonstücke, Bimsstein usw. herunterrieselt; die so geschaffene große Oberfläche und innige Berührung der Flüssigkeit mit dem Gas ermöglicht eine sehr gute Absorption. In Abb. 18 ist ein Rieselturm wiedergegeben, der eine Kombination des von HENSGEN<sup>2</sup> sowie BACH<sup>3</sup> beschriebenen Modells vorstellt, und der sich für mannigfache Zwecke ausgezeichnet bewährt hat.

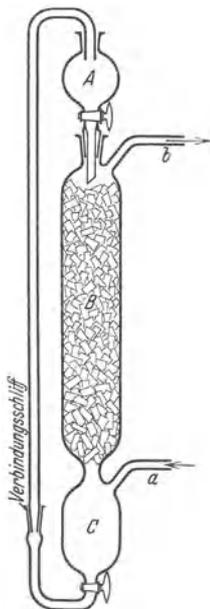


Abb. 18. Rieselturm.

Die Absorptionsflüssigkeit rieselt aus dem Tropftrichter A allmählich durch den mit Glasrohrstückchen gefüllten Absorptionszylinder B herab (während das Gas bei a eintritt und bei b ausströmt) und sammelt sich im Gefäß C, das durch ein Glasrohr mit dem Tropftrichter verbunden ist. Sobald das Gefäß C gefüllt ist, wird der Hahn des Tropftrichters A und des Austrittsrohrs (bei b) geschlossen; durch das weiter einströmende Gas wird der Druck so stark erhöht, daß die Flüssigkeit in den Tropftrichter hinaufgedrückt wird, worauf die beiden Hähne wieder geöffnet werden. Derartige Rieseltürme sind auch zur Reinigung oder Trocknung größerer Mengen eines rasch durchströmenden Gases sehr gut geeignet, wobei Waschflaschen in der Regel nicht mehr ausreichen.

<sup>1</sup> NORMANN: Chem. Ztg. 45, 175 (1921).

<sup>2</sup> HENSGEN: C. 1891, I, 1026.

<sup>3</sup> BACH: Chem. Ztg. 34, 267 (1910).

**Gasabsorption in geschlossenen Gefäßen.** Falls man nicht für eine besonders innige Berührung von Gas und Absorptionsflüssigkeit Vorsorge trifft (wie in den Rieseltürmen) wird im allgemeinen in geschlossenen Gefäßen eine bessere Gasabsorption erreicht werden. Der Kolben (oder die Flasche usw.), in dem die Gasabsorption vor sich gehen soll, wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen; durch die eine Bohrung führt das Gasleitungsrohr fast bis zum Boden, durch die zweite Bohrung ein Glasrohr, das einen Glashahn trägt (oder mit einem Gummistück und Quetschhahn versehen ist). Die Absorption wird dabei während des Gaseinleitens durch kräftiges Schütteln beschleunigt und der Entlüftungshahn von Zeit zu Zeit geöffnet. Das Ende der Absorption ist am Aufhören des Durchtrittes von Gasblasen durch die Waschflasche (oder durch einen Blasenähler) bei geschlossenem Hahn festzustellen. Natürlich überzeugt man sich zunächst von der Dichtigkeit der Apparatur. Diese Methode leitet zu der bei den Hydrierungsapparaten üblichen Art der Gasabsorption über.

## 2. Hydrierungsapparate.

Zur katalytischen Hydrierung organischer Substanzen reicht meist gewöhnliche oder wenig erhöhte Temperatur aus. Falls man relativ hohe Temperaturen anwenden muß (etwa 200°), so arbeitet man entweder unter Rückflußkühlung und leitet zugleich Wasserstoff durch oder es wird die Substanz in der früher beschriebenen Weise (vgl. S. 16 u. 36) in Dampfform zugleich mit dem Wasserstoff durch ein Rohr geleitet, das den betreffenden Katalysator enthält und auf die gewünschte Temperatur erhitzt wird. Im folgenden werden jene Hydrierungsapparate beschrieben, bei denen die katalytische Hydrierung bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur vorgenommen wird.

### a) Hydrierung unter geringem Überdruck.

Man arbeitet unter gleichzeitigem Schütteln der betreffenden, meist gelösten Substanz mit Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Katalysators (insbesondere Platin oder Palladium). *Schüttelgefäße:* LIEBIGSche Schüttelente (eine praktische, mit Tropftrichter versehene Form ist in Abb. 19a wiedergegeben) oder WILLSTÄTTERSche Schüttelbirne (Abb. 19b). Die erste Form insbesondere für größere, die zweite für kleinere Versuche zu verwenden. Beide Formen wurden in der mannigfaltigsten Weise modifiziert<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Z. B. Schüttelbirne mit Glühlampe zur Heizung nach WILLSTÄTTER und SONNENFELD [B. 46, 2956 (1913)] oder Schüttelbirne mit Mantel sowie Zu- und Ablaufrohr zum Hindurchleiten von kalten oder warmen Flüssigkeiten nach WILLENSTÄTTER und SONNENFELD [B. 47, 2808 (1914)].

Die Schüttelgefäße werden mit einer Zugstange versehen und mittels eines durch eine Turbine oder elektrisch betriebenen Exzentrers in Bewegung gesetzt. Als Exzenter verwendet man am einfachsten eine gut gelagerte, mit Schnurführung versehene Holz- oder Metallscheibe, an der sich ein Zapfen für die Zugstange befindet. Wird die Scheibe in vertikaler Lage angebracht, so können zwei Schüttelgefäße zu gleicher Zeit betrieben werden, bei horizontaler Lage der Scheibe etwa vier, indem die Ösen der Zugstangen an dem Zapfen übereinander angebracht werden. Naturgemäß kann die Exzentrerscheibe auch direkt an der Achse der Turbine angebracht werden. Die Schüttelgefäße werden in der Regel durch einen guten Vakuumschlauch mit einem Wasserstoffbehälter verbunden, der eine Ablesung der verbrauchten Gasmenge gestattet. Als Sperrflüssigkeit

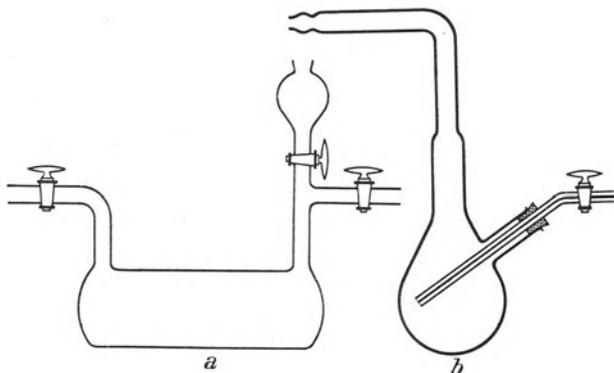


Abb. 19. Hydrierungsgefäße.

für den Gasometer verwendet man Wasser, das sich in einer tubulierten Flasche befindet und die Erzeugung eines geringen Überdruckes ermöglicht<sup>1</sup>. Für genauere analytische Messungen dient zur Verbindung der Schüttelbirne mit dem Gasometer eine Glasspirale von etwa 20 cm Durchmesser (mit etwa 8 Windungen), die am besten mit Hilfe eines kleinen Schiffes an das Schüttelgefäß angesetzt wird.

#### b) Hydrierung unter stärkerem Überdruck.

Für etwa 1 at. Überdruck ist die Versuchsanordnung von FRANK<sup>2</sup> verwendbar; dieselbe lehnt sich im wesentlichen an die SKITASche Hydrierungsapparatur an<sup>3</sup>.

Als Gasbehälter benützt man dabei einen Messingzylinder, der mit einem Wasserstandsglas zur Messung des Gasverbrauches versehen ist. Als Reaktionsgefäße dienen starkwandige Flaschen, die auf einer Schüttelmaschine befestigt werden. Zur Wasserstoffzufuhr

<sup>1</sup> Hinsichtlich der näheren Beschreibung sei auf GATTERMANN-WIELAND „Die Praxis des organischen Chemikers“ verwiesen.

<sup>2</sup> FRANK: Chem. Ztg. 37, 958 (1913).

<sup>3</sup> SKITA: B. 45, 3594 (1912).

benützt man ein spiralenförmiges Metallrohr. Auf eine nähere Beschreibung des Apparates muß hier verzichtet werden. — Will man bei noch höherem Druck arbeiten, so kann man einen mit Rührwerk versehenen Autoklaven benützen, in den aus einer Bombe direkt Wasserstoff hineingepreßt wird.

### III. Methoden und Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen.

Allgemeine Bedeutung der Reinigung organischer Substanzen beim organisch-präparativen Arbeiten vgl. S. 7. Im folgenden ist die Isolierung und Reinigung von festen und flüssigen Substanzen zu besprechen (Methoden zur Reinigung gasförmiger Stoffe vgl. S. 29)<sup>1</sup>. Die verschiedenen Methoden zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen unterscheiden sich prinzipiell dadurch, daß bei denselben entweder ohne Lösungsmittel gearbeitet wird (Destillation und Sublimation) oder mit einem solchen (Extraktion, Krystallisation, Adsorption, Dialyse). Daraus ist auch die große Bedeutung der Lösungsmittel beim organisch-chemischen Arbeiten ersichtlich.

#### A. Destillation.

Überführung einer Substanz in den gasförmigen Zustand durch Erhitzen zum Sieden und Rückverwandlung in den flüssigen durch Kühlung: (fest  $\rightarrow$ ) flüssig  $\rightarrow$  gasförmig  $\rightarrow$  flüssig ( $\rightarrow$  fest); von Wichtigkeit ist dabei die Ableitung und Auffangung des Destillates. Diese Reinigungsmethode ist natürlicher Weise nur dann anwendbar, wenn die betreffende Substanz bei der Siedetemperatur beständig ist. Insbesondere die Destillation im Vakuum ist daher von großer Bedeutung, da dabei die Siedetemperatur gegenüber der bei Atmosphärendruck um etwa 80–150° (je nach dem Vakuum) herabgesetzt wird, wodurch die Gefahr der Zersetzung wesentlich vermindert ist. Die Destillation im Vakuum wird man aber auch dann mit Vorteil anwenden, wenn es sich um eine Trennung eines höher siedenden Substanzgemisches durch fraktionierte Destillation handelt und man zwecks Anwendung eines wirksamen Fraktionieraufsatzes eine Herabsetzung der Siedetemperatur wünscht.

Bei der Destillation sind zwei prinzipielle Fälle zu unterscheiden: entweder ist das Destillat von Interesse (Destillation im engeren Sinne) oder der Destillationsrückstand (Verdampfung).

Bei der Destillation im engeren Sinne handelt es sich entweder um die Reinigung einer einzelnen Substanz (z. B. eines Lösungsmittels usw.) oder aber soll eine Trennung von Substanzgemischen durch fraktionierte Destillation erzielt werden. Im folgenden wird zunächst die Destillation bei Atmosphärendruck sowie im Vakuum besprochen, sodann die Verdampfung und schließlich als spezielle Destilliermethode die Dampfdestillation.

<sup>1</sup> Hinsichtlich der experimentellen Behandlung leichtflüchtiger Stoffe vgl. besonders die Methoden von Stock: B. 47, 154 (1914), 50, 989 (1917), 51, 983 (1918), 53, 751 (1920) u. a.

## 1. Die Destillation unter Atmosphärendruck.

### a) Destillierapparate.

**Destillationsgefäße.** Zum Abdestillieren von Lösungsmitteln: einfache Kolben, die mit einem abgebogenen Rohr zur Verbindung mit dem absteigenden Kühler, sowie einem Thermometer versehen werden. Für die Destillation der meisten Substanzen: *Destillierkolben*; bei diesen ist an den Hals eines Rundkolbens ein geneigtes Rohr angeschmolzen, das mit dem Kühler verbunden wird; in den Kolbenhals wird das Thermometer eingesetzt.

**Destillieraufsätze** (bei Benützung einfacher Kolben). Dieselben bestehen aus einem entsprechend weiten Rohr mit einem seitlichen Ansatz zur Verbindung mit dem Kühler; oben wird in das Rohr das Thermometer eingepaßt (oder auch z. B. ein Tropftrichter wie in Abb. 13).

**Fraktionieraufsätze** zur Trennung eines Substanzgemisches durch fraktionierte Destillation. Prinzip: Der Weg, den der Dampf

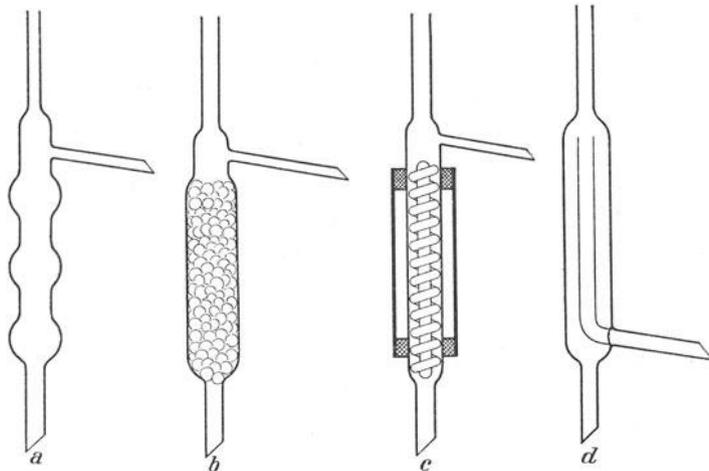


Abb. 20. Fraktionieraufsätze

nach WÜRTZ.

nach HEMPEL.

nach WIDMER.

nach KAHLBAUM.

zurückzulegen hat, bevor derselbe in den absteigenden Kühler gelangt, wird verlängert, bzw. in der Dampfphase werden Kondensationssysteme angebracht; höher siedende (also leichter kondensierbare) Anteile eines Dampfgemisches werden so bereits im Fraktionieraufsatz kondensiert und fließen in das Siedegefäß zurück, nur die leichter siedenden Anteile (die nicht kondensiert werden) verlassen daher die Fraktionierkolonne im Dampfzustand

und destillieren über. — Unter der sehr großen Anzahl verschiedener Konstruktionen werden hier nur die prinzipiell wichtigsten berücksichtigt. — Die einfachste Konstruktion besteht darin, daß der obenerwähnte Destillieraufsatz entsprechend verlängert und eventuell kugelförmig gestaltet, sowie gegebenenfalls mit Glasperlen oder Glasstückchen gefüllt wird (vgl. Abb. 20a und b). Für die Destillation höher siedender Substanzen können die Aufsätze mit einem Glasmantel umgeben werden, wodurch die umgebende Luft auf gleichmäßigerer Temperatur gehalten und so ein regelmäßigeres Destillieren erzielt wird. Statt mit Glasperlen usw. wird das Fraktionierrohr zweckmäßigerweise nach WIDMER mit einer Glasspirale versehen, wodurch der Weg des Dampfes wesentlich verlängert wird (Abb. 20c). Andererseits ist beim KAHLBAUMSchen Aufsatz (Abb. 20d) ein zweites wichtiges Prinzip der Fraktionieraufsätze verwirklicht, nämlich die Vorheizung eines inneren Rohres durch den Dampf der destillierenden Flüssigkeit. Beide erwähnten Prinzipien (also Verlängerung des Weges sowie Vorheizung durch den Dampf bzw. Dephlegmierung nach dem Gegenstromprinzip) sind bei den WIDMER-Kolonnen verwirklicht; Konstruktion und Wirkungsweise aus Abb. 21 ersichtlich. Dieselben haben sich in den verschiedensten Dimensionen vortrefflich bewährt (bis über 1 m Höhe).

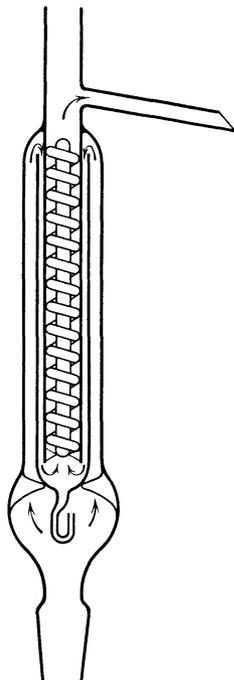


Abb. 21. WIDMER-Kolonne  $M = 1:4$  (mit N.-Schl.-Nr. 3).

Größere, also insbesondere technische Fraktionierkolonnen sind nach folgendem Prinzip gebaut. Die Fraktionierapparate bestehen aus mehreren Gliedern und die Kondensate setzen sich zunächst in den einzelnen Stufen ab und werden hier vom aufsteigenden Dampf durchströmt, wobei die weniger leicht flüchtigen Anteile wieder kondensiert werden; dadurch kommt gewissermaßen eine, der Anzahl der Glieder der Kolonne entsprechende Anzahl von Einzeldestillationen zustande, wodurch eine Trennung der einzelnen Bestandteile eines Gemisches erzielt werden kann. Auch bei manchen laboratoriums-mäßigen Fraktionieraufsätzen wurde dieses Prinzip angewendet.

**Destillationskühler bzw. Kühlrohre** dienen zur *Kühlung* der übergelassenen Dämpfe (vgl. S. 19). Bei Substanzen, die bis etwa  $120^{\circ}$  siedend: LIEBIG-Kühler oder Spiralkühler. Bei der Destillation

geringer Substanzmengen wird ein Kühlmantel direkt über das Destillierrohr des Kolbens oder des Fraktionieraufsatzes gezogen. Bei besonders leicht flüchtigen Substanzen (z. B. Acetaldehyd, Siedepunkt  $21^{\circ}$ ) wird zweckmäßigerweise ein LIEBIG-Kühler noch mit einem Spiralkühler verbunden und das Auffanggefäß (Vorlage) außerdem noch in Eis oder in einer Kältemischung gekühlt. Bei Substanzen, die oberhalb  $120^{\circ}$  siedend, wird auf Wasserkühlung verzichtet; durch den Kühlmantel saugt man am besten mittels der Wasserstrahlpumpe einen Luftstrom hindurch. Bei Siedetemperaturen oberhalb  $150^{\circ}$  reichen Kühlrohre allein aus. Bei sehr zähen bzw. festen Substanzen leitet man durch den Kühlmantel warmes Wasser usw. (vgl. auch Abb. 29).

**Vorlagen** zum Auffangen der Destillate: Kolben oder Eprovetten. Zur Destillation fester Substanzen: Schwert- oder Säbelkolben (Vorlage direkt am Destillierkolben angesetzt). Die Substanz wird aus dem Ansatz am besten durch Herausschmelzen gewonnen. Bei der fraktionierten Destillation fester Substanzen werden die einzelnen Destillate am einfachsten in Schalen auf gefangen; auf besondere Kühlungsmaßnahmen kann verzichtet werden.

**Destillation kleiner Substanzmengen unter Atmosphärendruck.** Kleine Apparaturen, im Prinzip gemäß den Makrodestillationsgeräten ausgeführt. Zur eigentlichen *Mikrodestillation* (für etwa 0,1 bis 0,3 ccm Flüssigkeit) verwendet EMICH<sup>1</sup> kleine Gefäße, deren Kolonne eventuell mit Porzellanschrot gefüllt wird. Das Einfüllen der Flüssigkeit sowie das Entnehmen der Fraktionen geschieht am besten mittels kleiner Pipettchen. Vgl. ferner die Mikrodestillierapparate von GAWALOWSKI<sup>2</sup>.

## b) Destillationstechnik.

**$\alpha$ ) Vorbereitung einer Flüssigkeit zur Destillation: Trocknen von Flüssigkeiten<sup>3</sup>.** Entfernung von Wasser zumeist erforderlich, da in Anwesenheit desselben vielfach sehr lästiges Stoßen der Flüssigkeit während der Destillation stattfindet (insbesondere im Vakuum). Anwendung von Trockenmitteln, die man in der Regel zu der durch ein Lösungsmittel verdünnten Flüssigkeit zusetzt<sup>4</sup>. Auswahl

<sup>1</sup> EMICH: Mikrochem. Praktikum, S. 35/36, München: J. F. Bergmann 1931.

<sup>2</sup> GAWALOWSKI: Fr. 49, 744 (1910); vgl. auch EMICH: Lehrbuch der Mikrochemie S. 123 (1926).

<sup>3</sup> Vgl. auch S. 33/34 Trocknen von Lösungsmitteln.

<sup>4</sup> Es ist zu beachten, daß beim festen Verschließen von nicht völlig erkalteten Lösungsmitteln usw. in dünnwandigen Gefäßen (besonders Erlenmeyerkolben) fast stets Implosionen beim völligen Erkalten stattfinden, da dabei Evakuierung eintritt.

eines geeigneten Trockenmittels: Chemische Indifferenz erforderlich. Anwendung der Trockenmittel: Ein Überschuß ist zu vermeiden, meist ruhig längere Zeit stehen lassen, Schütteln beschleunigt die Trocknung; manchmal Erwärmen notwendig. Wirkungsweise der Trockenmittel: entweder Reaktion mit dem Wasser (wie bei Na,  $P_2O_5$  usw.) oder Bildung von Hydraten (bei entwässerten Salzen usw.). Die wichtigsten Trockenmittel:

*Calciumchlorid* (in geschmolzener oder gekörnter Form), am häufigsten angewendet. Nicht anwendbar bei Alkoholen, Phenolen, manchen Fettsäuren und Estern, Ketonen, manchen Aminen und Amiden usw. wegen Bildung von Additionsverbindungen; bei unbekanntem Substanzen daher nicht zu verwenden.

*Kaliumcarbonat* (wasserfrei); für Ester, Nitrile usw.

*Kaliumhydroxyd* für verschiedene Basen (Pyridinbasen usw.).

*Entwässerte Salze* (Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Kupfersulfat), sind sehr indifferent, daher besonders für empfindliche Substanzen geeignet: Aldehyde, Ketone, auch Alkohole, Ester usw.; ziemlich langsame Wirkung.

*Natrium* (meist anzuwenden nach dem Vortrocknen mit einem anderen Trockenmittel). Anwendung in Form von dünnen Scheiben oder in Drahtform gepreßt. Verwendungsmöglichkeit beschränkt: Kohlenwasserstoffe, eventuell Alkohole usw., nicht anwendbar bei Phenolen, Basen usw.

*Phosphorpentoxyd* für Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle, Äther und Ester, Säurenitrile usw.; nicht geeignet für Fettsäuren, Pyridinbasen, Ketone usw.

Nach dem Trocknen ist zumeist abzufiltrieren und das Lösungsmittel aus einem einfachen Apparat abzudestillieren; der Rückstand wird dann der eigentlichen Destillation unterworfen.

**β) Technik der einfachen Destillation** (Ausführung und Verlauf derselben). Nach Beschickung des Destilliergefäßes darf nie versäum werden, Maßnahmen zur Aufhebung des Siedeverzuges zu treffen: Siedesteinchen, kleine, noch nicht benützte Tonstückchen oder Bimssteinstückchen, oder Platintetraeder, eventuell auch Holzstäbchen; bei stark alkalischen Flüssigkeiten Zinkstaub. Bei Mikrodestillationen Siedecapillaren<sup>1</sup>. Einsetzen des Thermometers: dessen Quecksilberkugel soll sich unmittelbar unterhalb des Ansatzrohres befinden, so daß dieselbe von den übergehenden Dämpfen stets völlig umspült wird. Anheizen des Kolbens entweder direkt oder in einem geeigneten Bad (vgl. S. 14/15). Brenner stets mit einem Turm zu versehen. Im erstgenannten Fall wird mit dem Brenner gefächelt bis Sieden eingetreten ist, und sodann der Brenner ruhig stehengelassen.

<sup>1</sup> Nach EMICH bewähren sich Glasröhrchen von 1 mm Durchmesser und 1 cm Länge, die oben zugeschmolzen und fein ausgezogen sind, oder die hufeisenförmigen Siedecapillaren nach A. P. KNOEBEL: C. 1930, I, 1828.

Die Erhitzung erfolgt (auch bei Benützung eines Bades) allmählich, um Überhitzung zu vermeiden, da sonst keine richtigen Siedetemperaturen durch das Thermometer angezeigt werden. Zur Regulierung der Flammenhöhe benütze man stets einen Schraubenguetschhahn. Wenn rasch angeheizt werden soll, ist es zweckmäßig, einen Brenner mit kleinerer Flamme unter das Bad zu stellen und mit einem zweiten Brenner so lange anzuheizen, bis das Badthermometer die gewünschte Temperatur anzeigt. Verlauf der Destillation: Sobald das Sieden beginnt und das Fraktionierrohr von den Dämpfen durchströmt ist, steigt das Thermometer plötzlich und stellt sich auf den Siedepunkt ein. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wechselt man die Vorlage, entfernt also den „Vorlauf“ und fängt dann den „Hauptlauf“ auf; in dieser Zeit soll alle 1 bis 2 Sekunden 1 Tropfen übergehen. Der Hauptlauf soll (insbesondere wenn aus einem Bad und mit Fraktionieraufsatz destilliert wird) innerhalb 1 bis 2<sup>0</sup> konstant destillieren. Bei direktem Anheizen findet insbesondere gegen Ende der Destillation Überhitzung und damit Erhöhung des Siedepunktes statt. Auffangen eines „Nachlaufes“. Sowohl der Vor- als Nachlauf enthält noch Anteile des Hauptproduktes. Bei Wiederholung der gleichen Destillation ist es daher zweckmäßig, die Vor- und Nachläufe jeweils zu sammeln und sobald größere Mengen vorhanden sind, wieder zu destillieren.

γ) **Technik der fraktionierten Destillation.** Die Trennung von Substanzgemischen durch Destillation ist um so schwieriger, je näher die Siedepunkte der betreffenden Substanzen beisammenliegen. Der Destillationsprozeß ist dann unter Auffangung der einzelnen Anteile sehr oft zu wiederholen oder man macht von den beschriebenen Fraktionieraufsätzen Gebrauch. Auch bei Anwendung dieser ist zumeist eine (manchmal auch mehrmalige) Wiederholung der Operation kaum zu vermeiden. Vielfach sind Gemische durch Destillation überhaupt nicht trennbar: konstant siedende Destillate (vgl. Theorie der fraktionierten Destillation<sup>1</sup>). Durchführung der fraktionierten Destillation: Unter Benützung eines Fraktionieraufsatzes wird eine Anzahl von Fraktionen unter steter Beobachtung der Siedetemperatur aufgefangen. Insbesondere ist darauf zu achten, ob die Temperatur bei einem bestimmten Siedepunkt längere Zeit stehen bleibt (Hauptlauf); Wägung der einzelnen Fraktionen; aus der Menge und dem Siedintervall der einzelnen Anteile ersieht man, wo die Hauptmengen liegen; dies ist für die Wiederholung der Fraktionierung von großer

---

<sup>1</sup> Siehe NERNST: Physikalische Chemie.

Wichtigkeit. Man benützt dann eine der größten Einzelfraktion entsprechende kleinere Apparatur, aus der die einzelnen Anteile fraktioniert destilliert werden, und zwar in der Weise, daß man bei der niedrigsten Fraktion beginnt, und diese bis zu einer bestimmten Temperatur destilliert, dann die nächsten Fraktionen sinngemäß nacheinander am besten mittels eines am Kolben angebrachten Tropftrichters hinzufügt und jeweils in derselben Weise verfährt. Es kann so ohne wesentliche Unterbrechung gearbeitet werden. Bei nochmaliger Wiederholung der ganzen Operation sucht man eine immer schärfere Einengung der Siedepunktgrenzen der einzelnen Anteile zu erreichen. — Will man sich rasch über die Zusammensetzung eines Flüssigkeitsgemisches orientieren, so ist es vorteilhaft, die *Fraktionierkurve* zu ermitteln. Dies geschieht in der Weise, daß das Substanzgemisch destilliert und die einzelnen Fraktionen in gleichen Temperaturintervallen (z. B. jeweils von 2 zu 2<sup>0</sup>) aufgefangen werden. Die Menge der einzelnen Fraktionen wird sodann graphisch zur Darstellung gebracht.

## 2. Vakuumdestillation<sup>1</sup>.

Methoden zur Erzeugung des Vakuums vgl. S. 21. Im folgenden sind die Apparate zur Destillation im Vakuum sowie die Durchführung der Vakuumdestillation zu besprechen. Zur Destillation im Hochvakuum dienen dieselben Apparate wie im Wasserstrahlpumpenvakuum; auch die Durchführung ist die gleiche; nur die Erzeugung des Vakuums und die dabei einzuhaltenden Vorsichtsmaßnahmen sind verschieden (vgl. S. 21 bis 28).

Da bei der Destillation im Vakuum in geschlossenen Apparaturen gearbeitet wird, ist das Dichten der einzelnen Apparaturteile von größter Wichtigkeit. Von besonderem Vorteil ist daher die Verwendung von Apparaten mit Glasschliffen, wobei vor allem Normalschliffe zu verwenden sein werden, da dabei die einzelnen Bestandteile, je nach dem beabsichtigten Zweck zusammengefügt werden können. Dabei sind auch die Verbindungsschliffe von großer Wichtigkeit. Es sollen daher im folgenden in erster Linie Geräte behandelt werden, die mit Normalschliffen versehen sind, da dieselben im Laboratoriumsbetrieb immer mehr Verwendung finden werden (vgl. S. 108).

### a) Destillationsgefäße und Fraktionieraufsätze.

**Destillationsgefäße.** Von besonderer Bedeutung ist die Anbringung einer Capillare, durch die während der Destillation Luft oder ein anderes Gas hindurchgesaugt wird, wodurch der Siedeverzug vermieden wird. Dadurch ist auch die Form der Vakuumdestillationskolben bedingt. Vor allem sind zwei Formen gebräuchlich, nämlich entweder solche nach dem Prinzip der CLAISEN-Kolben

<sup>1</sup> Ebenfalls Hochvakuumdestillation.

(Abb. 22a) oder gewöhnliche Destillationskolben (*Spitzkolben*) mit einem seitlichen Ansatzrohr zur Einführung der Siedecapillare (Abb. 22b). Bei der Modifikation c wird ein eventuelles Überspritzen durch die Form des Halses vermieden. Für größere Substanzmengen verwendet man Rundkolben (von etwa  $\frac{1}{2}$  bis 2 l Inhalt), für kleinere Substanzmengen Spitzkolben (wie sie HOUBEN<sup>1</sup> vorgeschlagen hat), da bei diesen nur geringe Destillerrückstände zurückbleiben. Bis zu einer Größe von etwa 400 ccm Inhalt sind dieselben gut verwendbar. Das Rohr, in das das Thermometer eingesetzt wird, soll genügend lang sein, damit die Dämpfe nicht bis zum Stopfen gelangen können; dabei befindet sich auch die ganze Thermometerskala innerhalb des Gefäßes (Messung der Temperatur „im Dampf“). Das Dampfabflußrohr soll bei

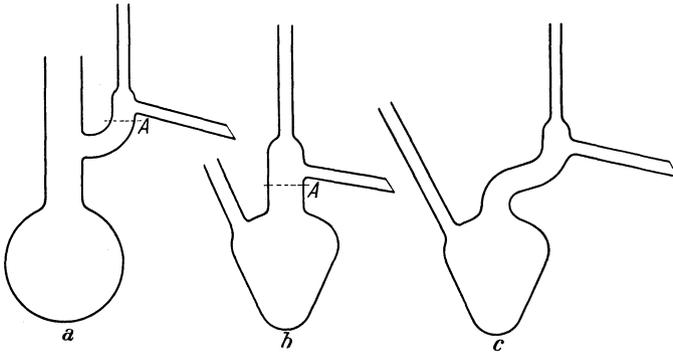


Abb. 22. Vakuumdestillierkolben.

größeren Gefäßen stets genügend weit sein (vgl. auch das über Kühlrohre Gesagte, S. 20). Die Rohrenden zum Ansetzen der Capillare sowie des Thermometers werden zweckmäßigerweise am Ende verjüngt, und die Verbindung durch Darüberziehen eines Gummischlauches hergestellt. Werden bei der Destillation Aufsätze verwendet, dann benützt man bei größeren Mengen Form a (und zwar 1- bis 2 l-Kolben; bei A Normalschliff Nr. 3), bei kleineren Mengen Form b (bei A N.-Schl.-Nr. 2).

Als *Siedecapillaren* zur Aufhebung des Siedeverzuges sollen nur Capillarröhren verwendet werden, die man zunächst in der Flamme grob und sodann in einer Mikroflamme noch fein auszieht. Vor Gebrauch stets auf Durchlässigkeit zu prüfen, indem man die Spitze in Äther eintaucht und hindurchbläst; dabei sollen die Blasen einzeln und langsam austreten, bei Capillaren für Hochvakuumdestillation sollen noch kleinere Luftblasen und erst bei kräftigem Einblasen

<sup>1</sup> HOUBEN: B. 45, 2945 (1912).

hindurchperlen. Auch der herausragende Teil der Capillare wird zweckmäßigerweise ausgezogen.

**Destillier- und Fraktionieraufsätze.** Dieselben Modelle wie für die Destillation unter Atmosphärendruck.

Am besten bewähren sich die WIDMER-Kolonnen (Abb. 21), am zweckmäßigsten mittels eines Schliffes (N.-Schl.-Nr. 2 oder 3) mit dem Destillationskolben (gemäß Abb. 22 bei A) verbunden. Kleinere Kolonnen werden am besten direkt an den Destillationskolben (von etwa 5 bis 10 ccm Inhalt) angeschmolzen, und für die Fraktionierung von Einzelfractionen mit einem Zulauf versehen. (Abb. 23). Statt des in der Abb. 23 eingezeichneten Ablaufrohres kann ein kleiner Schliff angebracht werden (N.-Schl.-Nr. 00) zur Verbindung mit dem Fraktioniereuter gemäß Abb. 29.

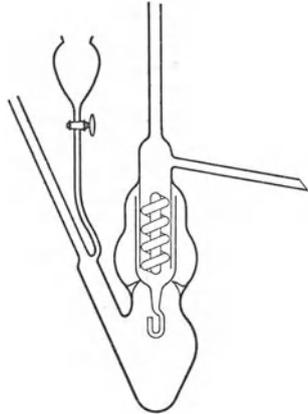


Abb. 23. Fraktionierkolben mit WIDMER-Kolonne und Zulauftrichter. M = 1:3.

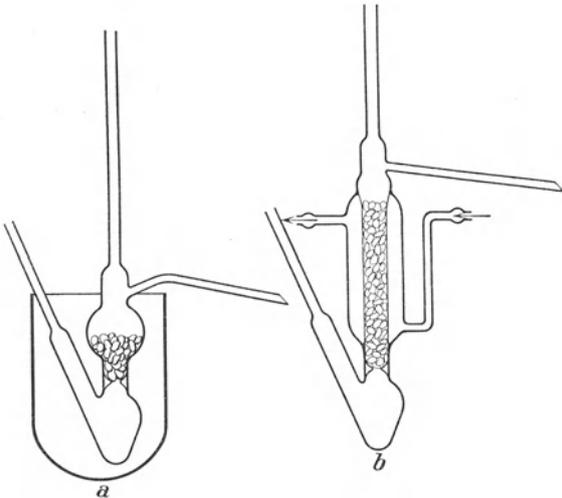


Abb. 24. Mikrofraktionierkolben. M = 1:2,5.

Zur fraktionierten *Mikrodestillation* im Vakuum (etwa 0,1 bis 0,5 ccm) benutzt man Gefäße gemäß Abb. 24. Bei Form b kann durch den Mantel eine Flüssigkeit (oder Dampf) von der gewünschten Temperatur hindurchgeleitet werden. Form a ist

vor allem für schwerer flüchtige, zähflüssige Substanzen geeignet. Das Ablaufrohr wird zweckmäßiger Weise unmittelbar hinter der Abbiegung mit einem N.-Schl.-Nr. 000 zur Verbindung mit der Mikrofraktioniervorlage gemäß Abb. 32 versehen.

Zur *Halbmikrodestillation* (0,5 bis 2 ccm Flüssigkeit) dienen analoge, entsprechend größere Gefäße.

### b) Destilliervorlagen und Kühler.

Die *Kühlung* erfolgt im allgemeinen in gleicher Weise wie bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Es kann daher auf das dort Gesagte verwiesen werden; auf Einzelheiten wird noch zurückzukommen sein.

*Destillationsvorlagen.* Auffangung von nur einer Fraktion. Als Vorlage: Destillierkolben, Saugflaschen oder Saugprouvetten; mittels eines durchbohrten Gummistöpsels an den Kühler bzw.

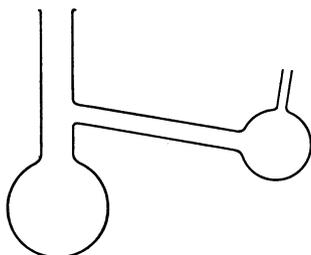


Abb. 25. Destillierkolben mit Vorlage für feste Substanzen.

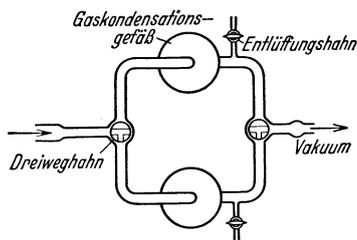


Abb. 26. Fraktioniervorlage für sehr leicht flüchtige Substanzen (schematisch).

an das Destillierrohr anzuschließen. Oder direkte Kühlung der Vorlage mit fließendem Wasser, das mittels eines Trichters aufgefangen wird. Bei Substanzen, die rasch erstarren, Säbel- oder Schwertvorlage, oder am besten Gefäße gemäß Abb. 25.

*Fraktioniervorlagen*, bei Flüssigkeitsgemischen anzuwenden, ermöglichen ein gesondertes Auffangen der einzelnen Fraktionen, ohne Unterbrechung der Destillation.

Sehr große Anzahl verschiedener Modelle; jeweils ein bestimmtes Prinzip verwirklicht. Sinngemäße Anwendung prinzipiell verschiedener Apparate, je nach der Substanzmenge und je nachdem ob leichter flüssige (bzw. flüchtige) oder schwerer flüssige (und auch schwerer flüchtige) oder schließlich feste Substanzen destilliert werden; und zwar im ersten Fall Vorlagen, bei denen jede einzelne Fraktion ausgeschaltet und entfernt werden kann (Verwendung von Sperrhähnen) im zweiten Fall Vorlagen, bei denen das Destillat durch keine Hähne zu fließen hat und der Weg desselben kurz ist, die einzelnen Fraktionen werden während der Operation nicht entfernt; bei festen Substanzen ganz analog, aber außerdem Maßnahmen zum Flüssighalten der Destillate im Destillierrohr.

***a)* Fraktioniervorlagen für sehr leicht flüchtige Substanzen.** Gewöhnliche Kühlung nicht ausreichend, daher Vorlagen in DEWARDSchen Gefäßen mittels Kältemischung usw. kühlen (Abb. 26). System mit zwei Dreiweghähnen zwecks Auswechslung der Vorlagen. Als solche dienen Gaskondensationsgefäße gemäß Abb. 6 (mit Entlüftungshahn); außerdem können auch Konstruktionen mit Kühlspiralen benützt werden.

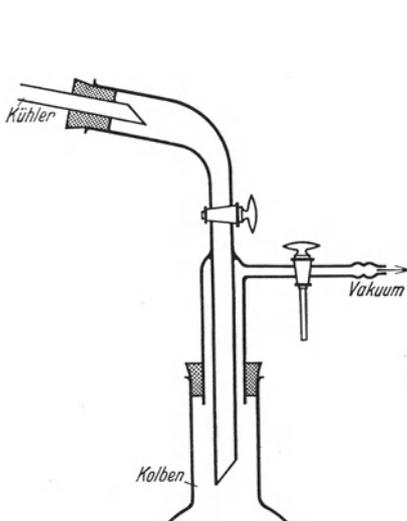


Abb. 27.

SKRAUPsche Fraktioniervorlage.

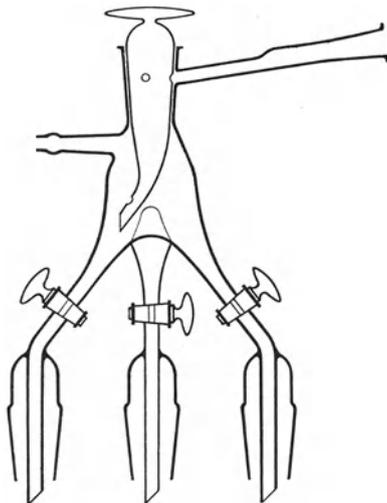


Abb. 28.

Großes Fraktionierereuter. M = 1:5.

***β)* Fraktioniervorlagen für leicht flüssige Substanzen (zugleich für relativ leicht flüchtige).** Verwendung von Hahnvorstößen<sup>1</sup> oder sogenannten Eutervorlagen. In beiden Fällen Auffangung einer beliebigen Anzahl von Fraktionen möglich. — Für größere Substanzmengen (etwa 50 bis 1000 g bzw. mehr). Der SKRAUPsche<sup>2</sup> Hahnvorstoß (Abb. 27); beim Auffangen einer neuen Fraktion wird der Hahn A geschlossen, die Vorlage (Kolben) mittels eines Dreiweghahnes (Schwanzhahnes) B entlüftet, die neue Vorlage angesetzt, durch B wieder evakuiert und A eingeschaltet. — Eutervorlage für größere Substanzmengen vgl. Abb. 28; Verteilungsschliff mit drei Löchern zum Ablauf des Destillates, Vorlagen (Kolben oder Eprouvetten) durch Schliff anschließbar, mit Entlüftungshähnen (Capillarhähnen) versehen. Sperrhähne

<sup>1</sup> Konstruktionen von THORPE, ANSCHÜTZ, THIELE u. a.

<sup>2</sup> SKRAUP: M. 23, 1162 (1902).

entsprechend weit (etwa 5 mm). Eventuelle Evakuierung der Vorlagen vor dem Umschalten (mittels einer zweiten Pumpe) ermöglicht vollkommen konstante Destillation ohne jegliche Unterbrechung.

Für kleinere Substanzmengen (etwa 10—50 g). Eutervorlage gemäß Abb. 29. Zum Unterschied von der vorigen Form wird

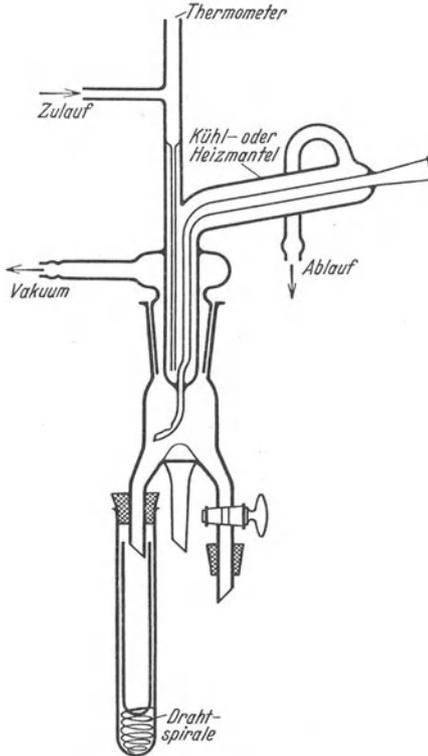


Abb. 29. Kleines Fraktionierereuter mit Kühl- (bzw. Heizmantel). M = 1:4.

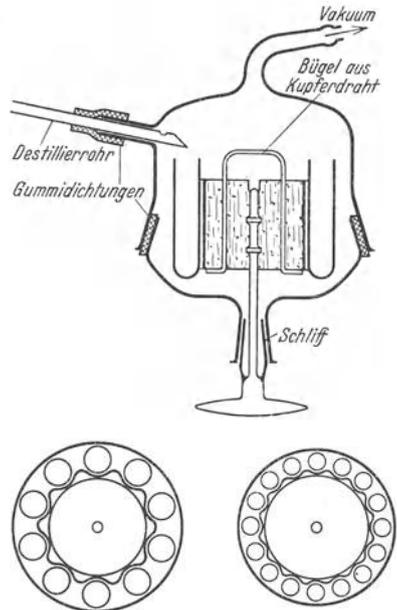


Abb. 30. Mikrofraktioniervorlage für zahlreiche Fraktionen. M = 1:3.

der ganze Vorstoß gedreht (N.-Schl.-Nr. 3), was bei den kleinen Vorlagen leicht zu bewerkstelligen ist (im Prinzip ähnlich der Vorlage von GAUTIER<sup>1</sup>); ermöglicht bei Anwendung eines Sperrhahnes das Auffangen von fünf Fraktionen.

γ) Fraktioniervorlagen für schwerer flüssige Substanzen (zu gleich für schwerer flüchtige). Für größere Substanzmengen

<sup>1</sup> GAUTIER: Bl. (3) 2, 675 (1889).

BRÜHLSche<sup>1</sup> Konstruktion (beruhend auf dem Prinzip von KONOWALOW<sup>2</sup>): Eine Reihe von Vorlagen ist um eine drehbare Achse zentrisch angeordnet, und zwar innerhalb einer exsiccator-ähnlichen Konstruktion mit einem Tubus zur Aufnahme des Destillierrohres und einem zweiten zum Evakuieren; durch den Deckel führt ein drehbarer Glasstab, an dem in sinngemäßer Weise die Einzelvorlagen befestigt sind.

Für kleine Substanzmengen (etwa 5 bis 10 g, eventuell mehr) Konstruktion gemäß Abb. 30; vor allem für die Auffangung sehr zahlreicher Fraktionen (bis 16) geeignet (insbesondere für den Fraktionierkolben nach Abb. 23).

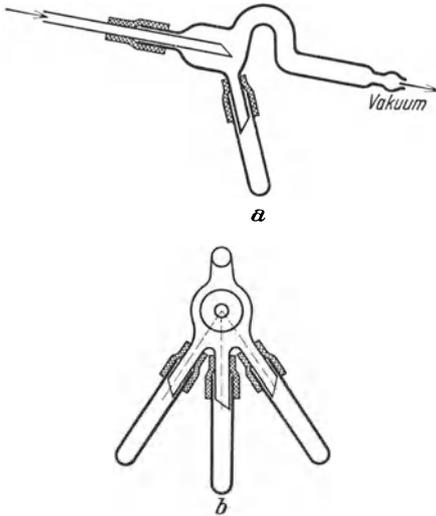


Abb. 31. Mikrofraktioniervorlage. a Seitenansicht, b Vorderansicht (in der Richtung  $\rightarrow \rightarrow$ ).  $M = 1:2,5$ .

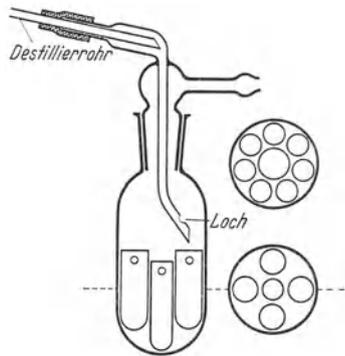


Abb. 32. Mikrofraktioniervorlage.  $M = 1:2,5$ .

Befestigung der Vorlagen an einem Kork, der an den durchgehenden Stift des Drehschliffes angesetzt wird; an dem Kork ein passendes Stückchen Wellpappe angeklebt, an deren Vertiefungen die Vorlagen (kleine Eprouvettchen) mittels Gummiringen angepreßt werden. Einige derartige Korke mit verschiedenen großen Eprouvettchen (vgl. Abb. 30) parat zu halten und je nach der Anzahl und Menge der Fraktionen zu benützen.

Für relativ wenige Fraktionen verwendet man ein entsprechend vergrößertes Modell gemäß dem Unterteil in Abb. 32,

<sup>1</sup> BRÜHL: B. 21, 3339 (1888).

<sup>2</sup> KONOWALOW: B. 17, 1535 (1884).

unter Benutzung des Oberteiles in Abb. 29 (als Destillierkolben ein vergrößertes Modell gemäß Abb. 24 a, Abflußrohr versehen mit N.-Schl.-Nr. 00).

*Mikrofraktioniervorlagen* (für 0,1 bis 0,5 g Substanz und mehr) entweder die Konstruktion nach Abb. 31 (nach dem Prinzip des BREDT-PARLATOSchen Sterns) für drei Fraktionen, oder eine Konstruktion nach Abb. 32<sup>1</sup> für 4 oder 7 Fraktionen; die Eprouvettchen besitzen ein kleines Loch und werden mittels eines Häckchens herausgezogen. Fraktionierrohr mit kleinem Loch versehen, so daß Verspritzen beim Abtropfen ausgeschlossen ist. Statt der eingezeichneten Anordnung kann das Fraktionierrohr zweckmäßiger Weise auch mit einem kleinen Schliff (N.-Schl.-Nr. 000) versehen werden. Diese Vorlagen sind insbesondere für die Mikrofraktionierkolben nach Abb. 24 bestimmt.

δ) **Fraktioniervorlagen für feste Substanzen.** Analog den vorher beschriebenen, aber mit gleichzeitiger Anbringung von Vorrichtungen, die es gestatten, die übergelassene Substanz im Destillierrohr flüssig zu erhalten, damit dieselbe in die Vorlage abtropfen kann. Dies erzielt man entweder mittels eines *Heizmantels* (vgl. Abb. 29)<sup>2</sup>, durch den man Paraffinöl von der gewünschten Temperatur hindurchleitet (oder eventuell auch den Dampf eines entsprechend hoch siedenden Lösungsmittels), oder mit Hilfe eines *elektrischen Heizkörpers*, der im Destillierrohr untergebracht wird; am zweckmäßigsten erscheint die von HANSEN<sup>3</sup> vorgeschlagene Konstruktion:

In eine dünne Glascapillare wird ein Platindraht eingeschoben und dieser sodann um die Capillare spiralförmig herumgewickelt. Diese Heizvorrichtung wird von unten in das genügend weit gehaltene Destillierrohr eingesetzt und die Stromzu- und -ableitung isoliert längs des Destillierrohres durch den Gummistopfen (oder sinngemäß in anderer Weise) herausgeführt. Durch Regulierung des durchgeschickten Stromes läßt sich die Substanz gerade flüssig erhalten.

### c) Technik der Vakuumdestillation.

Im allgemeinen gilt hier das Gleiche wie bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Zum Erhitzen der Gefäße dienen hierbei stets Bäder, da die abgelesene Siedetemperatur weitgehend von

<sup>1</sup> Eine ähnliche Vorlage vgl. FRÄNKEL, BIELSCHOWSKY und THANNHÄUSER: H. 218, 10 (1933).

<sup>2</sup> Statt der Eutervorlage in Abb. 29 verwendet man dann ein einseitig geschlossenes Rohr mit Schliff und setzt Eprouvetten analog wie in Abb. 32 ein. — Für größere Substanzmengen vgl. die Modifikation der BRÜHLSchen Vorlage nach HAEHN: Z. angew. Chem. 19, 1669 (1906).

<sup>3</sup> HANSEN: in HOUBEN-WEYL I, S. 631.

der richtigen Art des Erhitzens abhängt und man nur dann brauchbare Werte erhält, wenn die Temperatur des Bades die Siedetemperatur höchstens um 20 bis 30<sup>0</sup> übersteigt. Die Größe dieser Temperaturdifferenz ist jedoch sehr davon abhängig, ob mit Fraktionieraufsatz gearbeitet wird oder nicht. Die verwendeten Fraktionieraufsätze dürfen jedenfalls dem nachströmenden Dampf keinen zu großen Widerstand entgegensetzen; so sollen die Kolonnen nur mit grobem Füllmaterial versehen werden und weiterhin müssen dieselben gut isoliert sein. Die Fraktionieraufsätze sowie die Vorlagen müssen dem jeweiligen Zweck entsprechen, also jeweils sowohl der Menge der Substanz proportional sein, als auch deren physikalischen Eigenschaften Rechnung tragen. Bei sehr hoch siedenden und zähflüssigen Substanzen wird man zumeist auf einen Fraktionieraufsatz verzichten müssen (vgl. Abb. 24 a). Für die Fraktionierung selbst ist eine kleine Dampfgeschwindigkeit von Wichtigkeit, die Destillation darf also nicht zu rasch vor sich gehen.

Nach dem Zusammenstellen des Apparates stets Prüfung auf Dichtigkeit in leerem Zustand. Gummiverbindungen nur nach Befeuchten mit Glycerin, Glasschliffe nur nach Schmierem mit einem geeigneten Vakuumfett verwenden. Im übrigen gilt hier das bereits früher Gesagte (S. 28, vgl. auch S. 110). Erst wenn der leere Apparat sich als vakuumdicht erwiesen hat, füllt man die Substanz ein, evakuiert wieder und heizt dann das Bad an. Falls die zu destillierende Substanz noch leicht flüchtige Lösungsmittel, insbesondere Äther enthält, entfernt man zunächst das Lösungsmittel durch vorsichtiges Evakuieren; dabei beschlägt sich der Kolben außen meist mit Eis bzw. Wassertröpfchen, die entfernt werden müssen, bevor man den Kolben in das Öl- oder Paraffinbad eintaucht. Erst sobald der Ätherdampf aus der Apparatur entfernt ist (was man auch an der Verbesserung des Vakuums merkt) beginnt man mit dem Erhitzen und verfährt weiterhin sinngemäß analog wie bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Abstimmung des Vakuums mittels eines Entlüftungshahnes.

*Destillation schäumender Substanzen.* Vorsichtige Regulierung des Vakuums mittels des Entlüftungshahnes; zumeist hört das Schäumen allmählich auf, worauf man erst mit der eigentlichen Destillation beginnen kann. Falls das Schäumen auch nach längerer Zeit nicht aufhört, wird am besten an der Stelle, wo das Destillierrohr angesetzt ist, mittels einer Capillare Kohlendioxyd (oder auch Luft) eingesaugt.

*Destillation leicht oxydabler Substanzen.* Durch die Siedecapillare wird nicht Luft, sondern ein indifferentes Gas (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder eventuell auch H<sub>2</sub>) hindurchgesaugt. Über den außen herausragenden ausgezogenen Teil der Capillare zieht man ein Verbindungsrohr (mittels eines Stückchens Gummischlauch verbunden), das an den Gasometer

mittels Vakuumschlauch angeschlossen wird. Nach Beendigung der Destillation wird das Vakuum nicht durch Luft, sondern durch ein indifferentes Gas aufgehoben, indem der Entlüftungshahn mit dem Gasometer verbunden wird. Als Gasometer verwendet man am besten zwei unten tubulierte Flaschen (vgl. S. 29). Soll das Gas völlig trocken sein, so ist noch ein mit Calciumchlorid oder Phosphorpentoxid gefülltes U-Rohr einzuschalten.

Die *Destillation sehr hitzeempfindlicher und leicht zersetzlicher Substanzen* wird am besten in kleinen Einzelportionen vorgenommen, da dann die Zersetzungsgefahr geringer ist. Falls dabei der Destillationsrückstand flüssig bleibt, kann derselbe nach BLOCH und HÖHN<sup>1</sup> herausgesaugt und die nächste Portion eingefüllt werden, so daß die Destillation ohne Unterbrechung des Vakuums sofort weitergehen kann. Es wurden auch Maßnahmen zur Vermeidung einer Überhitzung empfindlicher Substanzen an den Apparaturwänden vorgeschlagen<sup>2</sup>.

Einige *Beispiele für die Leistungsfähigkeit der Destillationsmethode*. Isolierung von 35 normalen Paraffinen durch fraktionierte Destillation von Braunkohlenparaffin<sup>3</sup>. Hinsichtlich der Trennung von normalen langkettigen Kohlenwasserstoffen durch Hochvakuumdestillation vgl. auch GILCHRIST und KARLIK<sup>4</sup>. Trennung von Fettsäureestern durch fraktionierte Hochvakuumdestillation<sup>5</sup>. Reinigung von Vitamin A durch Destillation bei 0,00004 mm<sup>6</sup>. Trennung von kleinen Mengen (etwa 100 bis 400 mg) Palmitinsäure und Stearinsäure<sup>7</sup>. — Hinsichtlich der Behandlung kleiner Mengen leicht flüchtiger und zersetzlicher Stoffe vgl. die Arbeiten von STOCK<sup>8</sup>: Apparatur mit den verschiedensten Hilfsmitteln ausgestattet, wie Messung des Volumens von Gasen sowie Flüssigkeiten, Bestimmung des Dampf- und Gasdruckes, Aufbewahren von Gasen und Flüssigkeiten usw.; Destillation bei niedrigsten Temperaturen (Verwendung von flüssiger Luft) und sehr geringem Druck.

### 3. Verdampfung<sup>9</sup>.

Entfernung eines Lösungsmittels, wobei der Rückstand von maßgebender Bedeutung ist. Die betreffende Substanz darf daher mit dem Dampf des Lösungsmittels (insbesondere Wasserdampf) nicht flüchtig sein. Man wird daher jeweils sinngemäß je nach der Art der Substanz vorzugehen haben. So wird man z. B. wäßrige Lösungen organischer (wasserdampf-flüchtiger) Säuren erst nach dem Abneutralisieren (z. B. mit Ammoniak) zur Verdampfung bringen und ebenso sinngemäß bei organischen Basen vorgehen.

<sup>1</sup> BLOCH und HÖHN: B. **41**, 1979 (1908).

<sup>2</sup> Vgl. KRAUT, LOBINGER und POLLITZER: B. **62**, 1939 (1929).

<sup>3</sup> KRAFFT: B. **40**, 4779 (1907).

<sup>4</sup> GILCHRIST und KARLIK: Soc. **1932**, 1992.

<sup>5</sup> JANTZEN und TIEDECKE: J. pr. (2) **127**, 277 (1930).

<sup>6</sup> HEILBRONN und Mitarbeiter: Biochemic. J. **26**, 1178 (1932).

<sup>7</sup> FRÄNKEL, BIELSCHOWSKI und THANNHAUSER: H. **218** (1933).

<sup>8</sup> STOCK: B. **47**, 154 (1914), **50**, 989 (1917), **51**, 983 (1918), **52**, 695, 1851 (1919), **53**, 751 (1920) u. a. a. O.

<sup>9</sup> Eine eingehende Behandlung der Verdampfung vgl. HAUSBRAND-HIRSCH: Verdampfen, Kondensieren und Kühlen; 7. Aufl. Berlin: Julius Springer 1931.

Soll dabei das Lösungsmittel wiedergewonnen werden, und ist der Rückstand eine Flüssigkeit, so geht man in gleicher Weise vor, wie bei der Destillation. Handelt es sich um die Entfernung eines Lösungsmittels ohne dasselbe aufzufangen (also insbesondere Wasser), so bedient man sich der eigentlichen Verdampfungsmethoden; dieselben sind jeweils verschieden, je nachdem, ob bei Atmosphärendruck oder im Vakuum gearbeitet wird. Bei der Verdampfung verwendet man sinngemäß insbesondere weite Gefäße, die eine leichte und möglichst verlustlose Gewinnung der Verdampfungsrückstände gestatten; kolbenförmige Gefäße sind nur in besonderen Fällen anwendbar.

#### a) Verdampfung bei Atmosphärendruck.

Es ist hierbei zu unterscheiden, ob die Operation unter Sieden der Flüssigkeit erfolgt oder nicht; im zweiten Fall handelt es sich um Verdunstung.

*α) Verdampfen einer Flüssigkeit unter Sieden derselben.* Einkochen in Kolben oder Bechergläsern, besser aber in Porzellschalen oder Töpfen. Zusetzen von Siedesteinchen von Wichtigkeit. Falls sich während des Prozesses feste Substanz abscheidet (wodurch das sehr lästige Stoßen der Flüssigkeit unvermeidlich wird) wird die Verdampfung unter starkem Durchleiten eines Luftstromes oder anderen Gastromes oder unter Rühren vorgenommen.

*β) Verdampfung einer Flüssigkeit unterhalb der Siedetemperatur (Eindunsten oder Abdunsten);* verläuft wesentlich langsamer. Verdunstung erfolgt nur an der Oberfläche der Flüssigkeit, daher ist dieselbe möglichst groß zu wählen. Verwendung von flachen Schalen, die eventuell auf einem Wasserbad oder elektrischen Heizbad erwärmt werden; dauernde Wegführung der über der Flüssigkeit lagernden Dämpfe durch einen Luftstrom, erzeugt durch Blasen oder Saugen. Wegführen der Dämpfe durch Blasen: Verwendung einer Druckpumpe oder eines Föhns und Leitung des Luftstromes über die Flüssigkeit; je nach der Art der Flüssigkeit ist entweder kalte oder vorgewärmte Luft zu verwenden. Besonders rasches Abdunsten in den Verdunstungskästen. Erzeugung eines Luftstromes nach dem Föhnprinzip oder durch einen Ventilator.

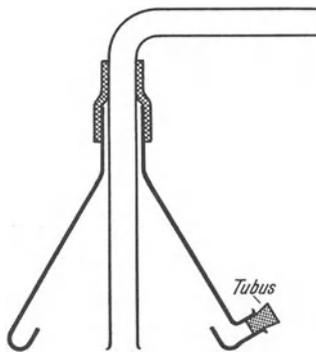


Abb. 33. Verdunstungstrichter mit Absaugrohr.

Wegführen der Dämpfe durch Saugen: Wasserstrahlpumpe (oder Ventilator). Oberhalb der zu verdunstenden Flüssigkeit wird ein Trichter angebracht, der mit der Saugpumpe verbunden ist. Zweckmäßigste Form in Abb. 33: ein OSTWALDScher Schutztrichter mit einem Absaugrohr nach VOGEL versehen; die durchgesaugte Luft streicht dabei über die ganze Flüssigkeitsoberfläche.

$\gamma$ ) Verdunstung mit Hilfe von Absorptionsmitteln: z. B. eine Glasglocke, auf eine Glasplatte aufgeschliffen, innerhalb derselben ein Gefäß mit dem Absorptionsmittel und eine Schale mit der einzudunstenden Substanz (auf einem Glasgestell einige Schalen übereinander); auch die gebräuchlichen Exsiccatoren zu diesem Zwecke geeignet. Anwendung der einzelnen Absorptions- bzw. Trockenmittel für die verschiedenen Lösungsmittel aus Tabelle 8 ersichtlich.

Tabelle 8.

Lösungsmittel	Absorptions- bzw. Trockenmittel
Wasser . . . . .	Chlorcalcium, Ätzkali, Ätznatron, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd
Alkohol, Äther . . . . .	Schwefelsäure, Paraffin <sup>1</sup>
Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin . . . . .	Paraffin <sup>1</sup> , Olivenöl
Salzsäure, Essigsäure und andere flüchtige Säuren . . . . .	Ätzkalk, Ätzkali, Ätznatron
Ammoniak, Pyridin und andere flüchtige Basen . . . . .	Schwefelsäure

### b) Verdampfung im Vakuum.

Apparaturen verschieden, je nachdem, ob Verdampfung unter Sieden oder Verdunstung. Das Verdampfen im Vakuum hat außer der Schonung der Substanzen auch den Vorteil, daß eine Verunreinigung durch Staubteilchen usw. nicht stattfindet, und daß die Operation rasch beendet werden kann.

$\alpha$ ) **Vakuumverdampfung bei Siedetemperatur.** Verdampfung größerer Flüssigkeitsmengen (etwa 3 bis 10 l und mehr).

<sup>1</sup> Am zweckmäßigsten verwendet man mit geschmolzenem Paraffin getränkte Streifen Filtrierpapier.

Porzellangefäße oder verzinnte Kupfergefäße, mit einem passenden Glasdeckel (oder Kupferdeckel mit Glasfenstern); an diesem befindet sich ein Tubus zur Einführung der Siedecapillare und ein anderer zum Anschluß an das Destillierrohr sowie eventuell zum Einsetzen eines Thermometers. Viel angewendet wird z. B. die bekannte Konstruktion von BITTMANN-BASEL. Dichtung zwischen dem Porzellan- oder Metallgefäß und dem Deckel mittels eines Gummiringes, der mit Glycerin befeuchtet wird.

Für kleinere Flüssigkeitsmengen (100 ccm bis etwa 3 l). Verdampfungsapparate, die ganz aus Glas sind, Dichtung mittels eines Glasschliffes, der einzufetten ist. Die Apparate (Abb. 34)

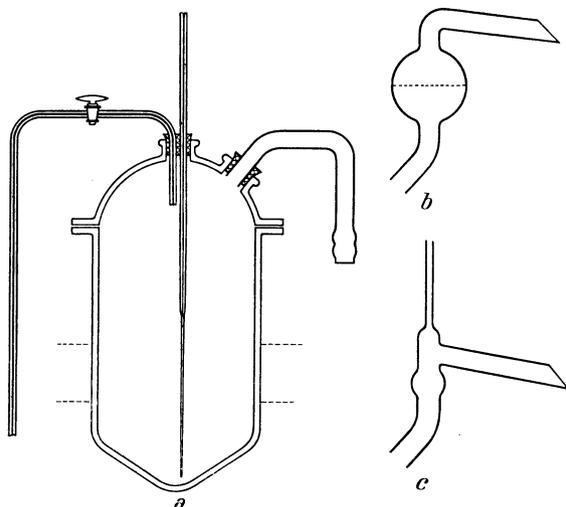


Abb. 34. Vakuumverdampfungsgefäß (a) mit Zubehör; M = 1:4,5.  
b Schaumfänger, c Destillieraufsatz.

sind mit einer Siedecapillare, einem capillaren Zulaufrohr mit Hahn zum Einsaugen der Flüssigkeit und einem Tubus versehen, in den das Destillierrohr eingedichtet wird; dieses soll entsprechend weit sein, damit der Dampfstrom ungehindert passieren kann. Die Gefäße sind normalisiert, so daß jeweils ein Deckel für Unterteile von verschiedener Tiefe verwendbar ist (für 1 l,  $\frac{1}{2}$  l und  $\frac{1}{4}$  l Inhalt, in Abb. 34 a durch Strichlierung angedeutet).

Die unten spitze Form der Gefäße bietet den Vorteil, daß die Siedecapillare bis zum Schluß in Tätigkeit bleiben kann (falls der Rückstand flüssig bleibt) und daß weiterhin der Destillationsrückstand auf relativ kleinem Raum beisammenbleibt. Die Verdampfung erfolgt unter dauerndem Sieden der Flüssigkeit; Verwendung eines

geeigneten Topfes als Wasserbad. Falls Stoßen der Flüssigkeit eintritt (bei Verstopfung der Capillare beim Ausscheiden fester Substanz) geht man so vor, daß man die Flüssigkeitsmenge im Gefäß klein hält und frische Lösung durch entsprechende Einstellung des Capillarhahnes in das Gefäß versprühen läßt, wobei sofortige Verdampfung stattfindet. Bei stark schäumenden Flüssigkeiten tauscht man das Destillierrohr gegen einen *Schaumfänger* aus: eine Glas- kugel, in der ein Drahtnetz (Abb. 34b) oder eine Glasspirale eingesetzt ist. Ferner kann man sich durch Darüberleiten von  $\text{CO}_2$  zu helfen suchen (vgl. S. 61) oder bei wäßrigen Flüssigkeiten durch Zusatz von Paraffinöl oder höherer Alkohole oder durch Zusatz von etwas Äther, wodurch der Schaum zusammenfällt; oder man wendet Verdampfung durch Versprühen an (zweckmäßigerweise wird dabei die zu versprühende Flüssigkeit entsprechend vorgewärmt). Die beschriebenen Verdampfungsgefäße können auch bequem zum Abdestillieren des Lösungsmittels unter Auffangung desselben verwendet werden, indem das einfache Destillierrohr gegen ein Ansatzstück (Abb. 34c) ausgetauscht wird, in das ein Thermometer einsetzbar ist und das man mit einem Kühler verbindet.

Hat man häufig Vakuumverdampfungen vorzunehmen, so ist es zweckmäßig, eine eigene *Vakuumverdampfungsanlage* zu benützen, besonders für die Verdampfung wäßriger Lösungen: ein Rohrsystem mit einer Anzahl von weiten Glashähnen (etwa 10 mm Bohrung) angeschlossen an zwei Wasserstrahlpumpenanlagen (gemäß Abb. 9a). Im ganzen System sollen nur weite Rohre verwendet werden (etwa 15 mm Durchmesser), so daß die Verdampfung rasch vonstatten geht. Auch die Wasserstrahlpumpen sollen mit weiten Ansatzröhren versehen sein. Die einzelnen Teilstücke sind durch kurze weite Gummischläuche miteinander zu verbinden. Der Anschluß der Verdampfungsgefäße an die Glashähne erfolgt mittels weiter Gummischläuche, die innen mit einer Drahtspirale versehen werden, so daß sie beim Evakuieren nicht zusammengedrückt werden. Das ganze Hahnsystem wird in sinngemäßer Weise am besten auf passenden Holzklötzen montiert, die am Arbeitstisch angeschraubt sind.

Eine Vakuumverdampfungsanlage mit zentraler Anordnung unter Benutzung von Kolben als Verdampfungsgefäße haben RAISTRICK und SMITH<sup>1</sup> beschrieben.

Verdampfen kleiner Flüssigkeitsmengen (etwa 10 bis 100 ccm). Verwendung von kleinen breiten Gefäßen von 50 bis 150 ccm Inhalt (Füllung bis zu  $\frac{1}{3}$  des Gefäßes), versehen mit Gummistöpsel. Siedecapillare, Zulaufcapillare mit Hahn sowie Anschlußrohr für das Vakuum (Abb. 35).

Auch hier ist es zweckmäßig, längere und kürzere Gefäße von gleicher Weite zu verwenden. In Abb. 35 ist eine Zwischengröße (von etwa 100 ccm Inhalt) wiedergegeben. Im übrigen gilt das gleiche wie bei den größeren Verdampfungsgefäßen. Statt des Gummistöpsels kann natürlich auch ein aufgeschliffener Glasdeckel (am besten mit Flanschenschliff) verwendet werden, der zugleich die betreffenden Ansatzstücke trägt. Diese Verdampfungsgefäße haben sich insbesondere zur raschen Entfernung kleiner Mengen organischer

<sup>1</sup> RAISTRICK und SMITH: Biochemic. J. 27, 96 (1933).

Lösungsmittel bei Zimmertemperatur bestens bewährt. Durch Verwendung eines Heizbades können natürlich auch höher siedende Lösungsmittel auf diese Weise entfernt werden. Zur gleichzeitigen Benützung einiger derartiger Verdampfungsgefäße verwendet man am besten gleichfalls ein kleines Hahnsystem, das an eine Wasserstrahlpumpenanlage (vgl. Abb. 9 a) angeschlossen wird. Dieses Hahn-system wird am besten auf einer stärkeren Holzleiste (mit Löchern für die Hähne) montiert.

$\beta$ ) Verdunstung im Vakuum; im Prinzip analog wie unter Atmosphärendruck. Verwendung von Metallschächten mit Hähnen und geschliffener Glasplatte, auf der eine aufgeschliffene Glasglocke zu stehen kommt. Die abzudunstende Flüssigkeit wird am besten in Bechergläschen unterhalb der Glocke aufgestellt. Zu demselben Zwecke auch Exsiccatoren verwendbar.

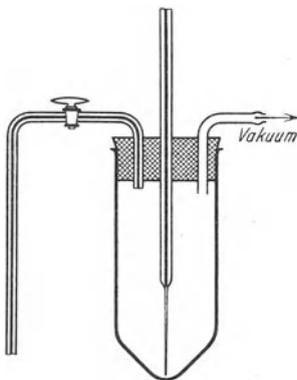


Abb. 35. Kleiner Vakuumverdampfungsapparat. M = 1:3.

Für Flüssigkeiten, die im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bereits sieden, darf diese Anordnung nicht verwendet werden, da infolge Siedeverzuges sehr leicht Verspritzen der Flüssigkeit stattfinden kann (insbesondere bei Abscheidung fester Substanzen). Vorzuziehen sind dann auf jeden Fall die oben beschriebenen kleinen Verdampfungsgefäße. — Zweckmäßigerweise nimmt man die Verdunstung im Vakuum in Gegenwart eines Absorptionsmittels vor. Man geht dabei sinngemäß in analoger Weise vor, wie bei der Durchführung derselben Operation unter Atmosphärendruck. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang noch der sogenannte Schwimmexsiccator<sup>1</sup>: die zu verdunstende ätherische Lösung schwimmt in einer Schale in einem Exsiccator auf konzentrierter Schwefelsäure, wobei zugleich evakuiert wird.

#### 4. Wasserdampfdestillation.

Eine Substanz wird mit Hilfe von Wasserdampf verflüchtigt und durch Kühlung wieder kondensiert. Substanzen, die einen auch wesentlich höheren Siedepunkt als Wasser haben, gehen dabei also zugleich mit dem Wasserdampf über.

*Theorie der Wasserdampfdestillation.* Jede Substanz besitzt — abhängig von Druck und Temperatur — einen gewissen Dampfdruck; der oberhalb der Substanz befindliche Dampf kann durch einen Gasstrom bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes entfernt werden, wodurch ziemlich rasche Verdampfung erreichbar ist. Als Gasstrom verwendet man dabei insbesondere Wasserdampf, doch wurde vielfach auch die Destillation in einem anderen indifferenten Gasstrom

<sup>1</sup> STEINKOPF und BOHRMANN: B. 41, 1048 (1908).

empfohlen<sup>1</sup>. Im letztgenannten Fall beruht jedoch die Schwierigkeit auf der schweren Kondensierbarkeit der verflüchtigten Substanz, während dies bei Anwendung von Wasserdampf leicht erreichbar ist. Manchmal kann an Stelle von Wasserdampf auch Alkohol- oder Ätherdampf verwendet werden (in der Petroleumindustrie bekanntlich Benzindampf). Während theoretisch alle Substanzen, die einen gewissen Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur aufweisen, mit Wasserdampf flüchtig sein müßten, wird man praktisch von dieser Reinigungsoperation insbesondere dann Gebrauch machen, wenn die betreffenden Substanzen mit Wasserdampf leicht überzutreiben sind.

Es sind vor allem zwei Arten der Wasserdampfdestillation zu unterscheiden, nämlich einerseits die Destillation mit gesättigtem (sogenanntem nassem) Wasserdampf und andererseits die Destillation mit überhitztem (sogenanntem trockenen) Wasserdampf. In beiden Fällen kann weiterhin sowohl bei Atmosphärendruck als auch im Vakuum gearbeitet werden.

#### a) Destillation mit gesättigtem Wasserdampf.

Man geht hier entweder so vor, daß die betreffende Substanz zugleich mit Wasser destilliert wird oder in der Weise, daß in die in einem Kolben befindliche Substanz Wasserdampf eingeleitet wird. In beiden Fällen kann auch Vakuum angewendet werden.

**α) Destillation einer Substanz mit Wasser.** Benützung eines einfachen Kolbens, der mit einem mit Tropftrichter versehenen Destillieraufsatz verbunden wird (vgl. Abb. 13). Das verdampfende Wasser wird aus dem Tropftrichter stets wieder ersetzt, bis die Destillation beendet ist. Kondensation der übergehenden Dämpfe durch Kühlung. Diese Art der Dampfdestillation ist mit Vorteil vor allem dann anzuwenden, wenn eine relativ geringe Menge Substanz in einem großen Wasservolumen gelöst ist, und angereichert werden soll. Ein weiterer Wasserzusatz ist dann natürlich überflüssig. Wenn zugleich *im Vakuum* gearbeitet werden soll, so verwendet man einen Kolben, in den eine Siedecapillare eingesetzt werden kann, und verfährt sinngemäß ebenso wie bei der gewöhnlichen Vakuumdestillation.

**β) Destillation im strömenden Wasserdampf.** Benützung eines einfachen Kolbens, versehen mit Dampfleitungsrohr und -ableitungsrohr; übliche Art der Anordnung in Abb. 36a wiedergegeben. Es kann auch ein aufrechtstehender Kolben mit einem passenden Aufsatz (KJELDAHL-Aufsatz) verwendet werden. Sehr zweckmäßig ist die Benützung von Vakuumdestillierkolben (vgl. Abb. 22), bei denen anstatt der Siedecapillare ein Dampfleitungsrohr eingesetzt wird.

<sup>1</sup> LIBINSON und PACKSCHWER (C. 1929 I, 3019) weisen auf Vorteile der Destillation im Gasstrom hin.

*Dampfentwickler.* Am einfachsten ein Blechgefäß (wie es zum Aufbewahren der verschiedenen organischen Lösungsmittel verwendet wird); dasselbe wird mit einem bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Sicherheitsrohr (Steigrohr) und einem T-Rohr versehen, aus dessen einer Mündung man den Dampf entnimmt, während das andere Ende durch einen Schlauch mit Quetschhahn verschlossen wird; dieser dient zur Entlüftung beim Abstellen. Auch besonders ausgeführte, mit Wasserstandsglas usw. versehene Wasserdampfentwickler sind in Gebrauch.

Um eine möglichst gute Durchmischung von Dampf und Flüssigkeit zu erzielen, kann das Dampfeinleitungsrohr mit mehreren Löchern versehen oder das von STOLZENBERG<sup>1</sup> empfohlene Einleitungsrohr benützt werden.

*Wasserdampfdestillation kleiner Substanzmengen.* Apparat von POZZI-ESCOT<sup>2</sup> (Abb. 36 b). Vorteilhafterweise dient dabei der

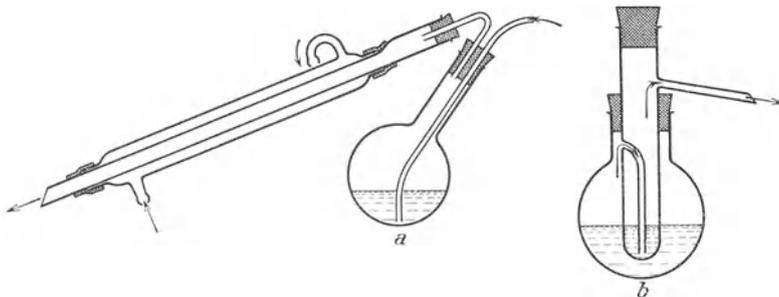


Abb. 36. Anordnungen für Wasserdampfdestillation.

Dampfentwickler zugleich als Heizbad, so daß sich der Dampf nicht in der zu destillierenden Flüssigkeit kondensieren kann.

*Wasserdampfdestillation im Vakuum.* Entweder befindet sich das Dampfentwicklungsgefäß unter Atmosphärendruck (oder geringem Überdruck) oder dasselbe wird gleichfalls evakuiert. Im ersten Fall wird nur der Verbindungsschlauch zwischen Dampfentwickler und Dampfeinleitungsrohr mit einem Schraubenuetschhahn (Drosselventil) zur Regulierung der Dampfzufuhr versehen. Auf diese Weise kann die gewünschte Dampfmenge leicht in den Apparat eingesaugt werden. Der Dampfüberschuß entweicht durch den am T-Rohr des Dampfentwicklers angebrachten Entlüftungsquetschhahn. — Im zweiten Fall ist das Dampfentwicklungsgefäß direkt mit dem Destillierkolben durch ein Einleitungsrohr verbunden und wird auch evakuiert; dabei verwendet man zur Dampfentwicklung am besten einen Destillier-

<sup>1</sup> STOLZENBERG: Chem. Ztg. **32**, 770 (1908).

<sup>2</sup> Bl. (3) **31**, 932 (1904).

kolben, der mit Dampfableitungsrohr und Siedecapillare versehen ist und in einem Wasserbad angeheizt wird. Für kleine Substanzmengen kann dabei der Apparat von Pozzi in sinngemäßer Weise benützt werden.

#### b) Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Nur die Destillation im Dampfstrom anwendbar. Der Dampf wird vor dem Einleiten in das Destillationsgefäß durch einen *Überhitzer* geleitet und so auf die gewünschte Temperatur gebracht.

*Überhitzer*. Ein spiralförmig gewundenes Metallrohr (am besten aus Kupfer), das direkt oder in einem geeigneten Bad (Ölbad, Luftbad usw.) angeheizt wird. Sehr praktisch ist der Überhitzer von ANDREAS HOFER (Mülheim-Ruhr), der direkt angeheizt wird und aus einem Aluminiumstück besteht, in dem der Dampf einen Zickzackweg beschreiten muß; vor der Austrittsstelle des Dampfes ist ein Rohr zur Messung der Dampftemperatur angebracht.

Der Kolben, in dem sich die zu destillierende Flüssigkeit befindet, wird in einem Bad auf der gewünschten Temperatur gehalten. Mit Vorteil wird die *Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum* vorgenommen analog der Vakuumdestillation mit gesättigtem Dampf; das Drosselventil, das die Dampfzufuhr reguliert, ist vor dem Dampfüberhitzer anzubringen.

#### c) Technik der Wasserdampfdestillation.

Das Prinzipielle über die Durchführung der Wasserdampfdestillation geht bereits aus dem bisher Gesagten hervor. Von Wichtigkeit ist bei allen Arten der Dampfdestillation die Verhinderung der Ansammlung von Kondenswasser im Destillationsgefäß, da sich dieses sonst zu sehr füllt, was dann zum Überspritzen Anlaß geben kann. Der Kolben ist daher entweder direkt oder besser in einem Bad anzuhetzen; bei Verwendung von überhitztem Dampf ist die Badtemperatur gemäß der Temperatur des Dampfes einzustellen.

Bei Substanzen, die in Wasser löslich sind, kann durch Zusatz von anorganischen Salzen oder sinngemäß von nichtflüchtigen Basen oder Säuren (je nach Art der Substanz) eine leichtere Verdampfung erzielt werden. Zugleich wird dabei die Siedetemperatur des Gemisches erhöht. Falls diese Temperaturerhöhung nicht ausreicht, wendet man sodann überhitzten Wasserdampf an; ebenso bei wasserunlöslichen Substanzen, wenn deren Dampfspannung bei der Temperatur des gesättigten Wasserdampfes zu gering ist (also bei relativ schwer flüchtigen Substanzen). Unter vermindertem Druck wird man vor allem bei temperaturempfindlichen Substanzen arbeiten. Die Vakuumdestillation mit überhitztem Wasserdampf bietet vielfach große Vorteile und findet insbesondere in der Technik mannigfache Anwendung. Bei der Wasserdampfdestillation fester Substanzen verhindert man ein Verstopfen des Kühlrohres durch zeitweises Abstellen der Wasserkühlung (Herausschmelzen der Substanz).

Die Beendigung der Destillation ist bei wasserunlöslichen Substanzen daran zu erkennen, daß keine Öltröpfchen (bzw. feste Sub-

stanzen) mehr übergehen; bei wasserlöslichen Stoffen wird man sich durch besondere Proben zu überzeugen haben, ob die zu verdampfende Substanz bereits völlig übergegangen ist.

Bei stark schäumenden Substanzen geht man so vor wie bei der Verdampfung beschrieben (statt  $\text{CO}_2$  leitet man hier besser Wasserdampf über die Flüssigkeit).

## B. Sublimation.

Ein fester Körper wird durch Erhitzen in den gasförmigen und sodann wieder in den festen Zustand übergeführt (fest  $\rightarrow$  gasförmig  $\rightarrow$  fest). Die Sublimation geht unterhalb der Schmelztemperatur des betreffenden Körpers und naturgemäß (zum Unterschied von der Destillation, aber analog der Abdunstung) unterhalb des Siedepunktes vor sich. Sublimation in weiterem Sinne: wenn die Verflüchtigung der geschmolzenen Substanz unterhalb des Siedepunktes erfolgt, wobei dieselbe aus dem gasförmigen Zustand gleich in den festen übergeht (also: fest  $\rightarrow$  flüssig  $\rightarrow$  gasförmig  $\rightarrow$  fest).

*Anwendung* insbesondere dann, wenn sich ein Körper bereits beim Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt zersetzt und derselbe daher nicht durch Destillation gereinigt werden kann oder wenn eine Substanz durch harzartige Bestandteile stark verunreinigt ist, die sich durch Krystallisation nicht oder nur schwer entfernen lassen. Vielfach gelingt es sogar auf diese Weise, aus Substanzen, die völlig als Harz erscheinen, ein schön krystallisiertes Sublimat zu gewinnen. Weiterhin kann man oft durch einmaliges Sublimieren eines Rohproduktes den gleichen Reinheitsgrad erzielen, wie durch mehrmaliges Umkrystallisieren. Insbesondere bei der Reinigung relativ kleiner Substanzmengen (Zehntelgramme und beliebig darunter) bietet die Sublimation außerordentliche Vorteile und ist mit wesentlich geringeren Substanzverlusten durchführbar als das Umkrystallisieren<sup>1</sup>. Die Sublimation kann entweder unter Atmosphärendruck oder im Vakuum vorgenommen werden; insbesondere die zweite Art bietet große Vorteile.

### 1. Sublimation unter Atmosphärendruck.

Im einfachsten Fall benützt man zwei Uhrgläser, deren Rand aufeinander geschliffen ist, und zwischen die gegebenenfalls ein Stück Filtrierpapier (manchmal Asbestpapier) gelegt wird (eventuell mit einer Anzahl kleiner Löcher versehen). Das untere Uhrglas enthält die Substanz und liegt auf einer Asbestscheibe mit kreisrundem Loch; es wird entweder direkt mit einer Mikroflamme erhitzt, oder aber mittels eines passenden Luft- oder Sandbades. Vorteilhafterweise kann an Stelle des oberen Uhrglases ein passender Trichter aufgesetzt werden, durch dessen Rohr man ein Thermometer einführt; statt des unteren Uhrglases kann auch eine Porzellanschale oder ein Porzellantiegel verwendet werden.

<sup>1</sup> Hinsichtlich der Vorzüge der Sublimationsmethode vgl. insbesondere KEMPF, in HOUBEN-WEYL I. 671.

*Sublimation im indifferenten Gasstrom*; dadurch wird einerseits der Sublimationsvorgang beschleunigt und andererseits die sublimierende Substanz rascher aus dem erhitzten Raum weggeführt. Verwendung eines Rohres oder einer tubulierten Retorte. Nach BAYER<sup>1</sup> kann auch ein Becherglas verwendet werden, auf dessen Boden sich die Substanz befindet, darüber ein Glasgestell mit Filtrierpapierscheibe; auf dem Becherglas ein zweites Filtrierpapier mit umgekehrtem Trichter; ein Glasrohr führt hindurch bis auf den Boden, CO<sub>2</sub>-Strom hindurchleiten, Anheizen im Sandbad. Die Hauptmenge des Sublimates sammelt sich zwischen den beiden Filtrierpapierscheiben.

*Sublimationsapparate mit Wasserkühlung* zur Reinigung größerer Substanzmengen, z. B. von LANDOLT<sup>2</sup>, HERTKORN<sup>3</sup> u. a. Prinzip: In ein Becherglas oder einen weithalsigen Rundkolben (auf dessen Boden sich die Substanz befindet) ist ein einseitig geschlossenes Rohr oder ein Rundkolben eingebaut; diese Gefäße werden mit Wasser gefüllt, oder nach dem Prinzip der Einhängenkühler (vgl. S. 19) Wasser durch dieselben hindurchgeleitet.

*Mikrosublimation* unter Atmosphärendruck. Nach PREGL<sup>4</sup> ein etwa 200 mm langes, einseitig geschlossenes Rohr von etwa 7 mm äußerem Durchmesser, dessen geschlossenes Ende in den mit Thermometer versehenen sogenannten Regenerierungsblock eingelegt wird. Erhitzung mittels eines Mikrobrenners.

Bei der Sublimation in einem indifferenten Gasstrom verwendet man ein analoges Glasrohr, an dessen Ende aber ein Capillarrohr angeschmolzen ist. Vor dem Einfüllen der Substanz wird zunächst etwas Asbestwolle vorgelegt. Durch das Capillarrohr wird während des Erhitzens im Regenerierungsblock ein indifferenten Gasstrom durchgeleitet, der durch das weite Glasrohrende entweicht. Zur Gewinnung des Sublimates wird am besten das betreffende Rohrstück herausgeschnitten und die Substanz abgeschabt.

## 2. Vakuumsublimation.

Im einfachsten Fall verwendet man ein einseitig geschlossenes Rohr, das in horizontaler Lage in einem Trockenschrank angeheizt und zugleich evakuiert wird. Die Substanz befindet sich in einem Porzellanschiffchen oder einem passenden kurzen Glasröhrchen innerhalb des erhitzten Rohrteiles. Das Sublimat sammelt sich im herausragenden Teil des Rohres an. Nach PREGL<sup>5</sup> ist diese

<sup>1</sup> BAYER: A. 202, 164 (1880).

<sup>2</sup> LANDOLT: B. 18, 57 (1885).

<sup>3</sup> HERTKORN: Chem. Ztg. 16, 795 (1892).

<sup>4</sup> PREGL: Mikroanalyse, S. 247, Berlin: Julius Springer 1930.

<sup>5</sup> PREGL, l. c. S. 248.

Anordnung auch für die Mikrosublimation im Vakuum unter Benützung des Regenierungsblockes geeignet.

Apparat von KEMPF<sup>1</sup>: ein dreiteiliges, durch Glasschliff (am besten Flanschenschliff) verbundenes Rohr.

Der erste Teil ist birnenförmig erweitert und nach unten etwas abgebogen (etwa retortenförmig), dient zur Aufnahme der Substanz und wird in einem Luftbad (Trockenschrank) erhitzt. Der mittlere Teil ist ein einfaches Glasrohr, befindet sich außerhalb des Luftbades und dient zur Aufnahme des Sublimates. Der dritte Teil ist mit Hahn versehen und dient zum Anschluß an das Vakuum.

Der Apparat von DIEPOLDER<sup>2</sup>.

Wir verwenden eine, auch für das Hochvakuum brauchbare Ausführungsform gemäß Abb. 37.

Verwendung verschiedener Einsatzstücke je nach der Menge und der Art der zu sublimierenden Substanz. Die Einsatzstücke nach a (verschieden lang je nach der Menge an Substanz) werden mittels eines Stückchens Schlauch angeschlossen; sie entsprechen dem DIEPOLDERSchen Apparat und ermöglichen zugleich die Verwendung eines Gasstromes. Das Ansatzstück b besteht aus einem abgeplatteten Glasstab, der mittels eines Glashäkchens an dem Glasrohr des Aufsatzes (in eine kleine Öffnung) eingehängt wird. Dieses Ansatzstück benützt man (bei dauernd geschlossenem Entlüftungshahn) insbesondere bei der Sublimation kleiner Substanzmengen. Will man zugleich unter Wasserkühlung arbeiten, so verwendet man unter Benützung des gleichen Außengefäßes als Einsatz einen Kühler gemäß Abb. 37 c, der zur Aufnahme des Sublimates am unteren Ende einen kleinen Hohlraum besitzt. — Einfüllen der Substanz in das Sublimationsgefäß stets mittels eines weiten Einfülltrichters (oder es wird die Substanz in einem passenden Glasnäpfchen untergebracht). Der untere Teil des Apparates befindet sich in einem Öl- oder Paraffinbad, das mit einem Thermometer versehen wird. An dem seitlichen Entlüftungshahn kann bei Verwendung des Ansatzstückes a eine Capillare angeschlossen, oder ein schwacher Strom eines indifferenten Gases hindurchgeleitet werden. Bei Verwendung des Kühlers c dient der seitliche Hahn zum Evakuieren.

Mikrosublimationsapparate. Es sei insbesondere auf die Konstruktion von KLEIN und WERNER<sup>3</sup> hingewiesen (eine

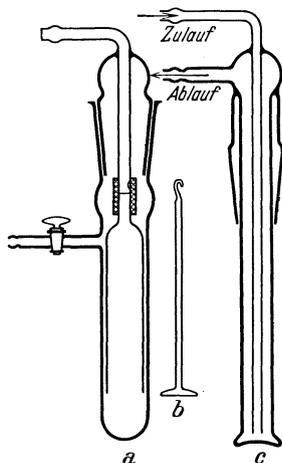


Abb. 37. Vakuumsublimationsapparat. M = 1:4.

<sup>1</sup> KEMPF: J. pr. (2) 78, 201 (1908).

<sup>2</sup> DIEPOLDER: Chem. Ztg. 35, 4 (1911).

<sup>3</sup> KLEIN und WERNER: H. 143, 141 (1925).

Verbesserung des EDERSchen Apparates<sup>1</sup>); das Sublimat wird auf einem Deckgläschen aufgefangen und dann mikroskopisch untersucht. Vor allem für qualitativ-analytische Zwecke.

### 3. Sublimationstechnik.

Die Sublimation soll langsam verlaufen, da es sich dabei gewissermaßen um einen Verdunstungsvorgang handelt. Die Badtemperatur ist so zu regeln, daß die Substanz noch nicht schmilzt; allerdings findet in manchen Fällen (insbesondere bei sehr harzigen Substanzen) Sublimation erst nach dem Schmelzen statt. Wichtig für einen einheitlichen Verlauf der Sublimation ist eine möglichst gute Zerkleinerung des Materials durch Pulverisieren, insbesondere wenn kristallisierte Substanzen zur Sublimation gelangen, die bei der Sublimationstemperatur nicht schmelzen.

Bei Substanzgemischen: *fraktionierte Sublimation*. Nach KEMPF<sup>2</sup> verwendet man dann röhrenförmige Sublimationsapparate in horizontaler Lage und führt dieselben zunächst so tief ins Heizbad (Trockenschrank) ein, daß sich nur ein kurzes Rohrstück außen befindet. Für jede Fraktion (die eventuell unter Erhöhung der Temperatur zu erzielen ist) zieht man das Rohr ein Stück heraus, so daß sich die einzelnen Fraktionen in Form von Ringen im Rohr ansetzen. Dieselben können dann durch Herauskratzen (nach eventuellem Zerschneiden des Rohres) gewonnen werden. Hinsichtlich der fraktionierten Vakuumsublimation kleiner Substanzmengen (unterhalb 5 mg) vgl. KLEIN und WERNER (l. c.), hinsichtlich etwas größerer Substanzmengen vgl. KLEIN und LINSER<sup>3</sup> (Benützung eines besonderen Apparates über 5 mg Substanz).

*Beispiele für die Leistungsfähigkeit der Sublimationsmethode.* Anwendung zum mikrochemischen Nachweis verschiedener Stoffe in Nahrungsmitteln (Heraussublimentieren von Saccharin, Salicylsäure, Tein usw.), Bedeutung für die Alkaloidchemie. Vgl. ferner die Trennung von Pflanzensäuren und anderen Stoffen durch Mikrovakuumsublimation<sup>3</sup>.

## C. Extraktion.

Unter Extraktion versteht man das Herauslösen einer Substanz aus einem festen Substanzgemisch oder aus einer Lösung mittels eines Lösungsmittels; ermöglicht im allgemeinen eine sehr schonende Behandlung des Materials, da bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet werden kann; auch bei erhöhter Temperatur (zur Beschleunigung des Prozesses vielfach von Vorteil) steigt dieselbe in der Regel

<sup>1</sup> EDER: Dissertation Zürich 1912.

<sup>2</sup> KEMPF in HOUBEN-WEYL I. 670.

<sup>3</sup> KLEIN und LINSER: Mikrochemie PREGL-Festschrift, S. 214 (1929).

nicht über den Siedepunkt des betreffenden Lösungsmittels, bleibt daher auch in diesem Falle relativ niedrig. — Wahl eines geeigneten Lösungsmittels von Wichtigkeit.

## 1. Allgemeines über Extraktionsmittel und Extraktionstechnik.

Charakteristisch und wichtig für den eigentlichen Lösungsvorgang ist, daß derselbe ohne gleichzeitigen chemischen Prozeß vor sich geht, daß also keine Umsetzung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff stattfindet; das Lösungsmittel soll daher indifferent sein (vgl. auch die Anwendung von Lösungsmitteln bei der Durchführung organisch-chemischer Reaktionen, S. 33). Bei der Extraktion dienen die Lösungsmittel vor allem zur Isolierung und Trennung organischer Substanzen. Es wird daher zu besprechen sein, welche Lösungsmittel zur Abtrennung organischer Substanzen von anorganischen in Frage kommen und weiterhin, welche Lösungsmittel sodann für die einzelnen organischen Stoffklassen geeignet sind.

### a) Trennung organischer von anorganischen Substanzen durch Extraktion.

Wahl eines geeigneten Lösungsmittels von Wichtigkeit; eine große Anzahl anorganischer Verbindungen ist nicht unbeträchtlich in organischen Lösungsmitteln löslich. — Ein äußerst geringes Lösungsvermögen gegenüber anorganischen Substanzen besitzen die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe (also Ligroin und Petroläther bzw. Benzol und seine Homologe), ferner Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff; auch das Lösungsvermögen von Essigester und Äther ist zumeist recht gering. Dagegen besitzen die Alkohole sowie Aceton ein manchmal sehr erhebliches Lösungsvermögen. Dabei gelten etwa folgende Gesetzmäßigkeiten:

*Chloride* der Alkalien in Äthylalkohol sehr wenig löslich, in Methylalkohol mehr ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  bis über 3%); die der Erdalkalien meist leicht löslich ( $\text{CaCl}_2$  in Äthylalkohol bis 60%).

*Bromide* der Alkalien in Äthylalkohol weniger löslich (meist 2 bis 3%) als in Methylalkohol (12 bis 18%); die der Erdalkalien meist in Methylalkohol leichter löslich.

*Jodide* der Alkalien ebenfalls in Methylalkohol leichter löslich ( $\text{NaJ}$  bis über 70%).

*Nitrate* im allgemeinen schwer löslich, nur  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  relativ leicht (in Methylalkohol sogar bis über 17%).

*Sulfate* meist sehr schwer löslich, die krystallwasserhaltigen Salze meist leichter ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in Methylalkohol sogar bis 40%).

*Hydroxyde* der Alkalien recht gut alkohollöslich; die der Erdalkalien schwerer löslich (je nach dem Wassergehalt).

*Carbonate* der Alkalien und erst recht der Erdalkalien fast unlöslich.

Die Löslichkeit der genannten Stoffe in *Aceton* ist meist gering; leichter löslich sind nur manche Halogenide (insbesondere  $\text{FeCl}_3$  bis über 60%,  $\text{HgCl}_2$  sogar bis über 125%) sowie insbesondere  $\text{KMnO}_4$  (bis über 200%).

## b) Auswahl der Extraktionsmittel.

Abhängig von der Löslichkeit der Substanz sowie von der Art der Substanz. *Wasser* vielfach bei der Isolierung mancher organischer Stoffe aus Rohstoffen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs verwendbar und zwar je nach dem beabsichtigten Zweck auch nach Zusatz von anorganischen oder organischen Säuren oder Basen. — *Methyl- und Äthylalkohol* sowie *Aceton* kommen für die Extraktion wäßriger Lösungen naturgemäß nicht in Frage, sondern nur zur Extraktion fester Substanzen (z. B. von Eindampfrückständen usw.); bei der Extraktion von Säuren mit Alkohol ist auf die Möglichkeit der Veresterung Rücksicht zu nehmen. Zur Extraktion wäßriger Flüssigkeiten bewährt sich vielfach *Amylalkohol* sehr gut, ebenfalls *Essigester*; bei diesem ist zu beachten, daß der zu extrahierende Stoff wegen eventueller Verseifungsgefahr nicht zu alkalisch sein darf. Das am meisten angewendete und fast stets brauchbare Extraktionsmittel ist der *Äther*; falls dieser für gewisse Substanzen zu geringes Lösungsvermögen hat, verwendet man meist *Petroläther*, in anderen Fällen auch *Chloroform*, *Tetrachlorkohlenstoff*, oder auch *Benzol* und seine Homologe.

## c) Allgemeine Extraktionstechnik.

Zunächst überzeugt man sich durch Vorversuche von der Extrahierbarkeit einer Substanz und stellt das geeignetste Lösungsmittel fest. Erst dann wird die Extraktion nach einer passenden Methode vorgenommen. Ist die Löslichkeit des betreffenden Stoffes genügend groß, so wird man Digerieren oder Auskochen bzw. bei Flüssigkeiten Ausschütteln anwenden, bei schwer löslichen Stoffen wird man sich eines kontinuierlichen Extraktionsapparates bedienen.

Bei der Extraktion wäßriger Lösungen trifft man Maßnahmen zur Verringerung der Löslichkeit des betreffenden Stoffes in Wasser und zwar setzt man verschiedene anorganische Salze zu (*Aussalzen*<sup>1</sup>), so insbesondere NaCl, MgSO<sub>4</sub> oder NH<sub>4</sub>Cl; zur Abscheidung von Alkoholen aus der wäßrigen Lösungen dient insbesondere Pottasche. Bei der Extraktion mit Äther wird man diesen aus der wäßrigen Lösung (bis etwa 10% löslich) zu verdrängen suchen; am besten durch NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Bei der Extraktion von Flüssigkeiten treten vielfach *Emulsionen* auf, deren *Entmischung* auf große Schwierigkeiten stoßen kann. Sehr häufig bleibt zwischen den beiden Schichten eine schleimige

<sup>1</sup> Vom Aussalzen macht man im übrigen insbesondere bei der Abscheidung fester Körper aus wäßrigen Lösungen Gebrauch (vgl. S. 89).

bläsig Masse zurück. Falls dabei der Zusatz von anorganischen Salzen oder die Anwendung größerer Mengen Lösungsmittel nicht zum Ziele führt, hilft bei Äther- oder Chloroformemulsionen vielfach der Zusatz von 5 bis 10 Tropfen Alkohol und schwaches Schütteln; in anderen Fällen Zusatz von etwas Benzol. Manchmal gelingt es, eine Emulsion dadurch zu zerstören, daß man den Schütteltrichter rasch um seine Achse dreht, oder durch Klopfen usw. Erschütterungen verursacht. Vielfach hilft auch, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig durch eine mit Kochsalz beschickte Nutsche hindurchsaugt. Falls alle diese Mittel nicht helfen, so gelingt meist eine Trennung durch Zentrifugieren oder längeres Stehenlassen.

## 2. Extraktion fester Körper.

### a) Extraktion durch Digerieren oder Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur.

Im einfachsten Fall Auslaugen der Substanz mit einem geeigneten Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Flaschen oder Kolben; Beschleunigung der Extraktion durch Schütteln (vgl. S. 40). Diese Art der Extraktion besonders bei temperaturempfindlichen Substanzen anzuwenden. Nach Sättigung des Lösungsmittels mit dem zu extrahierenden Stoff muß es durch frisches ersetzt werden. Dies geschieht z. B. bei Verwendung eines sogenannten *Perkolators* in bequemer Weise.

Derselbe besteht aus einem weiten konischen Rohr, das unten stark verengt und mit einem Stückchen Schlauch mit Quetschhahn oder mit einem Glashahn verschlossen ist. Der Perkolator wird mit dem Extraktionsgut gefüllt, dieses festgepreßt und mit dem Lösungsmittel überschichtet. Nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit aus dem Hahn langsam abtropfen gelassen, wobei zugleich in demselben Ausmaße von oben frisches Lösungsmittel zutropft, bis der Prozeß beendet ist. Die Perkolation wird vielfach zur Extraktion von Vegetabilien (Drogen usw.) angewendet.

### b) Extraktion bei erhöhter Temperatur

führt naturgemäß wesentlich rascher zum Ziel. Das Extraktionsgut wird dabei am besten ausgekocht (vor allem unter Rückflußkühlung). Nach der Sättigung des Lösungsmittels muß dasselbe entfernt und durch frisches ersetzt werden, bis das Extraktionsgut erschöpft ist.

### c) Extraktion in kontinuierlichen Extraktionsapparaten.

Es kommt dabei stets frisches Lösungsmittel zur Wirkung. Dasselbe gelangt aus dem Siedefäß in einen Rückflußkühler, und aus diesem auf die zu extrahierende Substanz. Apparate nach dem *Sowhlet*prinzip: Der Extraktor ist unten mit dem

Siedekolben und oben mit dem Rückflußkühler verbunden; die Verbindung erfolgt am besten durch Glasschliffe (Gummistöpsel kommen bei Anwendung organischer Lösungsmittel nicht in Frage und Korke müssen erst sorgfältig abgedichtet werden; vgl. S. 111). Prinzip der Extraktoren: Das aus dem Rückflußkühler abtropfende Lösungsmittel durchtränkt das Extraktionsgut und wird mittels eines Heberrohres automatisch abgesaugt, sobald es eine bestimmte Höhe erreicht hat.

Während beim ursprünglichen SOXHLETSchen Apparat das Heberrohr außen angebracht ist, ist es bei der Modifikation von CLAUSSNITZER nach innen versetzt, wobei auch das eigentliche Extraktionsgefäß in einem Dampfmantel steht, und dabei mit erwärmt wird. Nach dem gleichen Prinzip, aber noch praktischer eingerichtet ist der Extraktionsapparat von RADEMACHER<sup>1</sup> (Abb. 38). Zur Aufnahme des Extraktionsgutes dienen die in verschiedenen Größen im Handel befindlichen Hülsen aus Filtrierpapier (z. B. von SCHLEICHER & SCHÜLL).

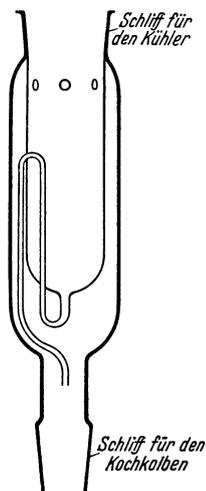


Abb. 38. Extraktionsapparat nach RADEMACHER. M = 1:4.

Bei einer anderen Gruppe von Extraktionsapparaten wird kein Heberrohr verwendet, sondern das Extraktionsgefäß befindet sich oberhalb des siedenden Lösungsmittels und besitzt oben Öffnungen für den Durchtritt des Dampfes in den Kühler und unten eine Öffnung zum Abtropfen des kondensierten, gesättigten Lösungsmittels.

Sehr empfehlenswert ist der Durchflußextraktor mit Zweiweghahn von THIELEPAPE<sup>2</sup>, bei dem das Extraktionsrohr wie in Abb. 40 mit einem seitlichen Verbindungsrohr zum Aufsteigen des Dampfes des Extraktionsmittels versehen ist; unmittelbar oberhalb des unteren Endes des Verbindungsrohres ist der Zweiweghahn angebracht, der entweder einen Durchfluß zwischen Extraktionskolben und Extraktionsrohr oder zwischen dem Extraktionsrohr und außen ermöglicht. An dem Kühler befindet sich ein als Tropfenzerteiler wirksamer Zackenkranz nach PRAUSNITZ<sup>3</sup>. Dieser Extraktor ermöglicht zugleich eine einfache Probeentnahme, die bequeme Wiedergewinnung des Lösungsmittels, die rasche Herstellung kleiner Mengen trockener Lösungsmittel; ferner ist derselbe unter Benützung gewisser Einsätze auch zur Extraktion von Flüssigkeiten und mannigfache andere Zwecke geeignet (vgl. Original).

<sup>1</sup> RADEMACHER: Chem. Ztg. **26**, 1177 (1902).

<sup>2</sup> THIELEPAPE: Chem. Fabrik **4**, 293, 302 (1931).

<sup>3</sup> PRAUSNITZ: Chem. Fabrik **1**, 324 (1928).

Extraktion größerer Substanzmengen. *Heißextraktion*: das Extraktionsgut wird in Leinen oder Filtertuch gut verpackt und in einem passenden Einsatz (z. B. aus Aluminiumdraht) in einen mit Rückflußkühler versehenen Metallkessel (mit aufschraubbarem Deckel) gehängt. Zunächst wird das Extraktionsgut direkt im siedenden Lösungsmittel ausgekocht, sodann hochgezogen und weiter im Dampf extrahiert.

*Kaltraktion*: In einem Kolben wird das Lösungsmittel zum Sieden erhitzt und die Dämpfe durch ein aufsteigendes Rohr in einen Rückflußkühler geleitet; das kondensierte Lösungsmittel fließt sodann auf das in einer großen, unten tubulierten Flasche befindliche grobe Extraktionsgut (z. B. pflanzlichen Ursprungs) und durch den unteren Tubus durch einen Hahn wieder in den Siedekolben zurück; vor dem Rücklauf wird es in geeigneter Weise filtriert (z. B. durch einen Bausch Glaswolle, oder durch ein mit einem dünnen Drahtgeflecht umgebenes perforiertes Glasrohr. Das Rücklaufrohr mündet am Boden des Siedekolbens.

### 3. Extraktion von Flüssigkeiten.

#### a) Ausschütteln.

Verwendung eines Scheidetrichters (Schütteltrichters) von konischer oder zylindrischer Form. Die letztere<sup>1</sup> ermöglicht (insbesondere, wenn der Zylinder eine Graduierung besitzt) eine Messung der Flüssigkeitsmengen. Wird eine wäßrige Lösung mit einem spezifisch leichteren Extraktionsmittel ausgeschüttelt, so läßt man die untere Schichte durch den Hahn ab, während die obere durch den Tubus ausgegossen wird. Bei wiederholten Ausschüttelungen entfernt man die obere Schichte am besten mittels eines Heberrohres, das man an einen Saugkolben anschließt. Die auszuschüttelnde Lösung kann dann bis zur Erschöpfung im Scheidetrichter verbleiben. Spezifisch schwerere Extraktionsmittel (wie Chloroform usw.) werden einfach unten abgelassen. Zum Ausschütteln kleiner Flüssigkeitsmengen (einige Kubikzentimeter) verwendet man am besten ein einfaches Proberöhrchen und entfernt die obere Schicht mittels eines Capillarhebers. Derselbe besteht aus einer zweimal gebogenen Capillare von etwa 0,75 mm lichter Weite<sup>2</sup>.

#### b) Kontinuierliche Flüssigkeitsextraktoren.

Je nach dem spezifischen Gewicht des Extraktionsmittels gegenüber Wasser sind verschiedene Modelle zu unterscheiden, da vor allem wäßrige Lösungen zu extrahieren sind.

*Extraktion mit spezifisch leichteren Extraktionsmitteln* (wie Äther, Petroläther, Benzol usw.) vor allem im Extraktionsapparat

<sup>1</sup> Nach SCHIFF: A. 261, 255 (1891).

<sup>2</sup> Vgl. EMICH: Lehrbuch der Mikrochemie S. 43 (1926).

von KUTSCHER und STEUDEL<sup>1</sup>. Wir verwenden dabei ein mit Normalschliffen versehenes Modell (Abb. 39), das ein Auswechseln des Extraktionsgefäßes ermöglicht je nach der Menge der zu extrahierenden Flüssigkeit.

Aus dem Siedegefaß gelangt der Dampf des Extraktionsmittels durch den Zwischenteil in den Rückflußkühler, wird hier kondensiert

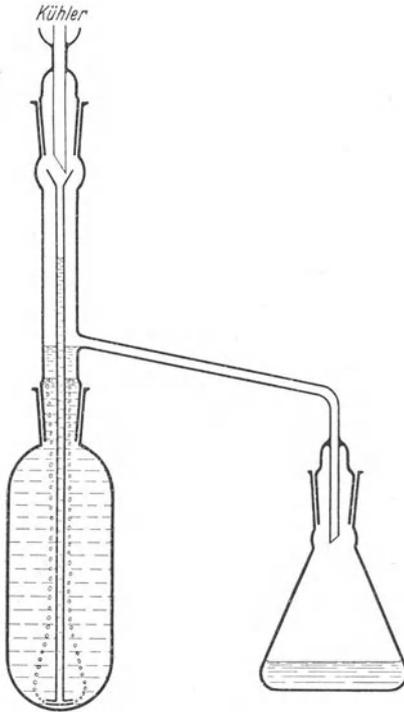


Abb. 39. Flüssigkeitsextraktor. M = 1:5.

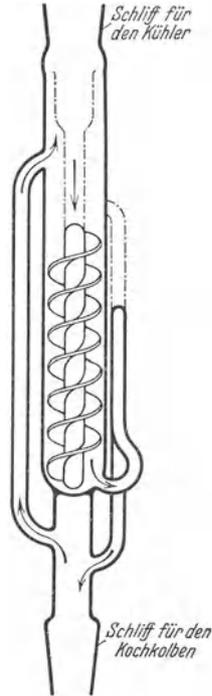


Abb. 40. Kleiner Flüssigkeitsextraktor für spezifisch schwerere (ausgezogene Linien) oder spezifisch leichtere Extraktionsmittel (gestrichelte Linien).

siert und tropft in das Trichterrohr, tritt durch dessen Capillaröffnungen (2 bis 4 ausgezogene Röhrchen<sup>2</sup>) in einem dauerndem Strom kleiner Tröpfchen aus, sammelt sich nach dem Durchströmen der zu extrahierenden Flüssigkeit oberhalb derselben an und fließt

<sup>1</sup> KUTSCHER und STEUDEL: H. 39, 474 (1903); vgl. auch KEMPFF: Chem. Ztg. 37, 774 (1913).

<sup>2</sup> Diese Anordnung bewährte sich besser als die Anwendung einer Glasspirale wie beim ursprünglichen Modell von KUTSCHER und STEUDEL.

wieder in das Siedegefaß zurück. Das Trichterrohr muß genügend lang sein, damit das spezifisch leichtere Extraktionsmittel den hydrostatischen Druck der zu extrahierenden Lösung überwinden kann. Das Extraktionsgefäß kann je nach Wunsch dimensioniert werden; man hält am besten Gefäße mit etwa 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  l Inhalt bereit. Bei größeren Flüssigkeitsmengen verwendet man entweder entsprechend lange Gefäße oder auch Rundkolben. Für kleinere Mengen genügt als Extraktionsgefäß ein entsprechend schmales Rohr.

Zur *Mikroextraktion* verwendet man einen im Prinzip analogen Apparat, der entsprechend klein dimensioniert ist. Das eigentliche Extraktionsgefäß und der Zwischenteil bestehen dann aus einem Stück. Einen derartigen Apparat mit einem Extraktionsgefäß von 7 cm Inhalt hat F. LAQUER<sup>1</sup> beschrieben. Ein anderes Modell ist in Abb. 40 wiedergegeben und zwar gemäß der Strichlierung; die Spirale hat oben einen Trichter und unten eine Öffnung. Der Ablauf befindet sich oben.

Es wurde außerdem eine sehr große Anzahl anderer Extraktionsapparate angegeben, die aber zumeist recht kompliziert gebaut sind, und gegenüber den beschriebenen Apparaten kaum wesentliche Vorteile bieten dürften. Soll die Extraktion bei höherer Temperatur vorgenommen werden, so wird bei Verwendung des oben beschriebenen Apparates (Abb. 39) das Extraktionsgefäß in ein passendes Wasserbad eingesenkt, das auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird.

*Extraktion mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln* (wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.). Apparat von STEPHANI und BÖCKER<sup>2</sup>, der auch für die Extraktion von festen Körpern dienen kann. Für kleine Flüssigkeitsmengen eignet sich gut der Apparat gemäß Abb. 40 (ausgezogene Linien).

### c) Anhang: Dialyse<sup>3</sup>.

*Anwendung.* Trennung kristalloider Körper (Elektrolyte) von nicht kristalloiden auf Grund der Diffusion der gelösten Körper durch Membranen. Ist in vielen Fällen der einzige Weg, um zu einheitlichen Substanzen zu gelangen, so bei der Befreiung von natürlichen Eiweißlösungen von den mitgelösten Salzen. Die Dialyse ist vor allem in der Enzymchemie zur Reinigung von Fermentlösungen von großer Bedeutung geworden (vgl. auch S. 106).

*Dialysiermembranen.* Pergament, sogenannte Fischblasen, oder käufliche Dialysierhülsen oder Dialysierschläuche (z. B. von SCHLEICHER & SCHÜLL); Herstellung geeigneter Membranen aus Kollodium<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> F. LAQUER: H. 118, 215 (1922).

<sup>2</sup> STEPHANI und BÖCKER: B. 35, 2698 (1902); siehe auch H. MEYER: Konstitutionserm. 4. Aufl., S. 70. Berlin: Julius Springer 1922.

<sup>3</sup> Vgl. RHEINBOLDT in HOUBEN-WEYL I, S. 465 (1925).

<sup>4</sup> Siehe RONA: Praktikum d. physiol. Chem. 1. Teil, S. 5, Berlin, 1926.

*Dialysiervorrichtungen:* Beschleunigung der Dialyse durch Vergrößerung der Oberfläche sowie durch Bewegung der zu dialysierenden Flüssigkeit oder des umgebenden Wassers.

Im einfachsten Fall verwendet man einen Dialysierschlauch, der an beiden Enden an passenden Glasröhren befestigt ist; derselbe wird in einem hohen Glaszylinder U-förmig aufgehängt und durch dauernde Zuführung von frischem Wasser (mittels eines auf den Boden des Zylinders reichenden Glasrohres) gespült; die so entfernten Elektrolyte gehen dabei verloren. — Andererseits läßt sich eine innige Berührung zwischen der zu dialysierenden Flüssigkeit und dem umgebenden Wasser durch Rühren im Inneren der Lösung erzielen oder durch Bewegung der ganzen Dialysiervorrichtung (Schnelldialysatoren<sup>1</sup>, Gleitdialysatoren<sup>2</sup> usw.).

Sehr zweckmäßig sind die *Extraktionsdialysatoren* von GODOLETZ<sup>3</sup>, die eine rasche und quantitative Dialyse ermöglichen und in bestimmter Ausführung auch für das Arbeiten in indifferenten Gasatmosphäre sowie im Vakuum geeignet sind<sup>4</sup>.

## D. Reinigung organischer Substanzen durch Krystallisation.

Für das organisch-präparative Arbeiten ist von großer Bedeutung, zu krystallisierten Substanzen zu gelangen, da eine Reinigung und Identifizierung derselben in der Regel wesentlich einfacher ist als bei Flüssigkeiten. Insbesondere im Schmelzpunkt krystallisierter Substanzen besitzt man ein einfaches und wichtiges Kriterium für ihre Reinheit und Einheitlichkeit (vgl. auch S. 12), während dem Siedepunkt bei weitem nicht diese Bedeutung zukommt. Die Vorteile, die das Arbeiten mit krystallisierten Substanzen bietet, sind insbesondere bei kleinen Substanzmengen stark ausgeprägt, da es z. B. durch Destillation kaum gelingen wird, kleine Mengen flüssiger Substanzen in ausreichendem Maße zu trennen und zu reinigen. Man wird daher bemüht sein, auch flüssige Substanzen nach Möglichkeit in krystallisierte Derivate überzuführen. Die weitere Reinigung krystallisierter Substanzen erfolgt vor allem durch Umkrystallisieren oder Sublimieren, neuerdings ist ferner auch der Wert der Adsorptionsmethoden erkannt worden. — Im folgenden wird zunächst die allgemeine Technik des Umkrystallisierens beschrieben und sodann auf die maßgeblichen Einzeloperationen näher eingegangen.

### 1. Lösungsmittel und allgemeine Technik des Umkrystallisierens.

Krystallisation im weitesten Sinne: Übergang einer Substanz aus irgend einem Aggregatzustand in den krystallinischen; und zwar Erstarren einer Schmelze (Krystallisieren aus dem Schmelzfluß), Übergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand usw. Krystallisation im engeren Sinne: Übergang

<sup>1</sup> GUTBIER, HUBER und SCHIEBER: B. 55, 1518 (1922).

<sup>2</sup> THOMS: B. 50, 1235 (1917).

<sup>3</sup> GODOLETZ: H. 86, 315 (1913).

<sup>4</sup> MANN: C. 1921, II, 533.

vom gelösten in den festen (krystallinen) Zustand. Von dieser Art der Krystallisation wird bei der *Reinigung von Substanzen durch Umkrystallisieren* vor allem Gebrauch gemacht, indem eine Substanz gelöst und dann wieder zur Abscheidung gebracht wird. Dabei bleiben Verunreinigungen entweder in der Mutterlauge oder sie gehen in dem betreffenden Lösungsmittel gar nicht in Lösung.

Weiterhin gelingt es vielfach, durch Zusatz von Adsorptionsmitteln (Tierkohle usw.) gefärbte oder andere Verunreinigungen zu entfernen. Man macht beim Umkrystallisieren insbesondere von der Eigenschaft organischer Substanzen Gebrauch, daß dieselben in den meisten Lösungsmitteln in der Hitze leichter löslich sind als in der Kälte, und daher aus heiß gesättigten Lösungen beim Erkalten auskrystallisieren.

*Allgemeiner Vorgang beim Umkrystallisieren.* Die betreffende Substanz wird in einem geeigneten Lösungsmittel in der Wärme gelöst, durch eventuellen Zusatz eines Adsorptionsmittels von Verunreinigungen befreit und nach dem Filtrieren zum Auskrystallisieren gebracht; sodann werden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und gegebenenfalls getrocknet.

*Wahl des Lösungsmittels,* für das Umkrystallisieren von größter Bedeutung. Im folgenden einige allgemeine Grundsätze, die wegweisend sein können. Zusammenhänge zwischen der Konstitution eines Körpers und des Lösungsmittels: Kohlenwasserstoffe sind vor allem aus Petroläther, Benzol, Toluol oder deren Homologen umkrystallisierbar, hydroxylhaltige Verbindungen (einfache Zuckerarten, aliphatische und auch aromatische Oxysäuren, vielfach aber auch einfache Carbonsäuren) aus Wasser oder Alkohol, Säuren aus Eisessig (oder Ameisensäure) usw. — Im allgemeinen besitzen Äther, Chloroform und Benzol (sowie verwandte Lösungsmittel) ein sehr großes, Petroläther und Wasser ein geringeres Lösungsvermögen für organische Stoffe; Alkohol und Eisessig stehen etwa dazwischen. Die Löslichkeit in Homologen des betreffenden Lösungsmittels ist meist größer; so wird man vielfach statt Äthylalkohol mit einem höheren Alkohol zum Ziele kommen, oder statt Benzol mit Toluol oder Xylol (oder Tetralin, Hexalin usw.), statt Petroläther mit einer höher siedenden Fraktion (Ligroin usw.) usw. — Durch *Mischung von Lösungsmitteln* kann man ein Solvens erhalten, das gerade die zum Umkrystallisieren richtige Löslichkeit besitzt. Zumeist arbeitet man aber dabei nicht von vornherein mit dem Gemisch, sondern löst zunächst in dem einen Lösungsmittel und versetzt erst zum Auskrystallisieren mit dem zweiten (vgl. S. 88).

*Löslichkeitsproben.* Unbedingt notwendig, zunächst durch Vorproben die Löslichkeit und das Krystallisationsvermögen der

betreffenden Substanz in den verschiedenen Solventien festzustellen, etwa in folgender Reihenfolge: Wasser, sodann Äthylalkohol (eventuell Methylalkohol), Eisessig (eventuell Essigester), schließlich Chloroform (oder Tetrachlorkohlenstoff), Benzol und Petroläther. Erst sobald sich diese Lösungsmittel als ungeeignet erweisen, probiert man zunächst Mischungen sowie dann die sonstigen Lösungsmittel, und zwar zunächst die Homologen der oben genannten, und schließlich seltener verwendete Lösungsmittel wie Pyridin, Phenole, Nitrobenzol, Aceton, Äther, Mineralsäuren (insbesondere Salzsäure), Methylal, Acetal u. a.

*Lösungsmittel als Krystallverbindungen.* Die verschiedenen Lösungsmittel treten sehr häufig beim Umkrystallisieren in die sich abscheidenden Krystalle ein. Außer Substanzen mit Krystallwasser wurden daher auch solche mit Krystallalkohol, -Äther, -Aceton, -Hexan, -Chloroform, -Tetrachlorkohlenstoff, -Essigsäure, -Benzol, -Toluol, -Pyridin usw. beobachtet<sup>1</sup>.

*Chemische Indifferenz der Lösungsmittel* von großer Wichtigkeit. Beim Umkrystallisieren aus Alkoholen kann Esterifizierung von Säuren stattfinden, oder Austausch von Alkylresten (Umesterung), ferner auch Ersatz von Acetylresten durch Alkylreste usw. Basische Stoffe dürfen nicht aus Chloroform umkrystallisiert werden, da sie dasselbe beim Kochen zerlegen oder auch selbst Zersetzung erleiden können (vgl. auch S. 33).

Als *Reinheitskriterium für die umkrystallisierte Substanz* gilt in der Regel deren Schmelzpunkt. Man wird daher so lange umzukrystallisieren haben, bis der Schmelzpunkt konstant ist, bis also die direkt auskrystallisierende Substanz den gleichen Schmelzpunkt besitzt, wie die durch Einengen der Mutterlauge erhaltenen Krystalle. Vielfach ergibt sich jedoch erst beim Wechsel des Lösungsmittels oder Änderung der Umkrystallisierungsmethode eine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes.

## 2. Die Einzeloperationen des Umkrystallisierens.

a) Allgemeine Reinigungsmethoden, Entfernung von Verunreinigungen, Entfärbungsmittel usw.<sup>1</sup>

Gefärbte Verunreinigungen (von meist gelber bis brauner Farbe) gehen häufig beim Umkrystallisieren nicht in die Mutterlauge, sondern haften an den Krystallen. Entfernung derselben mittels besonderer Methoden. (Falls diese nicht zum Ziele führen und die Substanz dazu geeignet ist, wird man jedoch lieber die Reinigung durch Sublimation vornehmen, wodurch man zumeist rascher zum Ziele kommt.)

<sup>1</sup> Vgl. die Zusammenstellung und Literaturangaben bei H. MEYER, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 5. Aufl. 1931. S. 6ff.

**α) Entfärbung durch Adsorptionsmittel.** Dieselben werden zu der betreffenden Lösung zugesetzt und nach eventuellem Aufkochen abfiltriert. Das Adsorptionsmittel nimmt dabei die Verunreinigungen auf. Man sucht mit einem Minimum an Adsorptionsmittel zu arbeiten, da durch dasselbe auch die zu reinigende Substanz adsorbiert werden kann, wodurch manchmal große Verluste eintreten können. Verwendung von *Tierkohle* (Wirksamkeit derselben sehr von der verwendeten Sorte abhängig); Entfärbung nicht immer erzielbar; dies ist vielfach auch vom Lösungsmittel abhängig. Das Adsorptionsvermögen in den einzelnen Lösungsmitteln nimmt in folgender Reihe ab: Wasser > Äthylalkohol > Methylalkohol > Essigester > Aceton > Chloroform.

Vielfach gehen die feinsten Teilchen der Kohle durchs Filter (insbesondere bei Wasser und anderen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln); dies merkt man oft gar nicht an der filtrierten Lösung, sondern erst an der Färbung der Krystalle. Abhilfe durch Wahl einer dichteren Filtrierpapiersorte oder nochmaliges Filtrieren durch dasselbe Filter (dessen Poren sich allmählich verstopfen). Empfehlenswert ist auf jeden Fall, die erhaltenen Krystalle nochmals (nach Möglichkeit aus einem hydroxylfreien Lösungsmittel) ohne Tierkohle umzu-krystallisieren. Ferner ist zu beachten, daß Tierkohle vielfach eine chemische Veränderung von Substanzen verursacht; so dürfen leicht oxydable Stoffe nicht mit Tierkohle entfärbt werden, und insbesondere Erwärmen wird dann zu vermeiden sein. Übrigens ist die Adsorption zumeist wenig von der Temperatur abhängig; manchmal erzielt man auch bessere Entfärbung, wenn man die betreffende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam durch ein Kohlefilter hindurchsaugt.

**Sonstige Adsorptionsmittel:** Fullererde (Bleicherde, ein Aluminium-Magnesium-hydro-Silicat), Kieselgur (Infusorierende, fast reines Siliciumdioxid), Bolus alba (weißer Ton, hauptsächlich bestehend aus Aluminiumoxyd), Talkum (Magnesiumhydro-silicat). Für diese gelten im allgemeinen die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Tierkohle.

**β) Klärungsmethoden. Ausfällung von Verunreinigungen.** Fällungsmittel, insbesondere zur Klärung von *trüben Lösungen*; zugleich findet vielfach auch Entfärbung statt. Zwei Methoden: Entweder setzt man zu der zu klärenden Lösung Bolus alba, kolloidale Tonerde, Talkum, Kieselgur usw. zu (eventuell auch zugleich fein gerissene Papierschnitzel) und schüttelt eine zeitlang oder kocht auf und läßt dann absitzen. Im anderen Fall erzeugt man eine Fällung in der betreffenden Lösung, und zwar entweder enthält diese selbst fällbare Stoffe (man versetzt dann mit neutralem oder basischem Bleiacetat oder auch mit Quecksilbersalzen usw.) oder man setzt erst Bleiacetat oder Bariumchlorid usw. zu

und fällt dann mit Sodalösung (oder Aluminiumsulfat mit Barytwasser); zugleich mit dem erzeugten Niederschlag werden dabei die krystallisationsstörenden Verunreinigungen niedergeschlagen.

$\gamma$ ) **Entfärbung durch Zerstörung der Verunreinigungen**, nur anwendbar, wenn nicht die zu reinigende Substanz zugleich angegriffen wird. *Oxydationsmittel* zum Entfärben von Lösungen: Kaliumpermanganat, in einzelnen Fällen auch Salpetersäure, Chlorkalk, Chlordioxyd, Wasserstoffsuperoxyd u. a. *Reduktionsmittel*: Schweflige Säure (vor allem in der Technik) sowie unterschweflige Säure und Salze derselben, ferner Aluminiumamalgam u. a. *Kondensationsmittel usw.*, zur Entfernung von reaktionsfähigen Verunreinigungen oder zur Verharzung oder Verkohlung derselben: Aluminiumchlorid, Chlorzink, konzentrierte Schwefelsäure, Thionylchlorid, Chlorschwefel u. a.

#### b) Lösen und Filtrieren.

$\alpha$ ) **Umkrystallisieren größerer Mengen**. Die Substanz wird im betreffenden Lösungsmittel in einem Kolben in der Wärme gelöst, am besten unter allmählichem Zusatz des betreffenden Lösungsmittels, und bei niedrig siedenden Solventien unter Anwendung eines Rückflußkühlers (vgl. S. 19); sodann gießt man die Lösung durch ein Faltenfilter, das mit dem Lösungsmittel angefeuchtet wurde, und das sich in einem Trichter mit ganz kurzem Hals befindet; sehr wichtig ist die Wahl eines geeigneten, rasch filtrierenden Papiers.

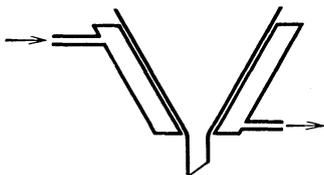


Abb. 41. Dampftrichter.

Adsorptionsmittel erst zusetzen, sobald die ganze Substanz in Lösung gegangen ist; bei unlöslichen Rückständen ist zunächst von diesen abzufiltrieren. Bei schwer löslichen Substanzen verwendet man eine Heizvorrichtung für den Trichter, um das sehr lästige Auskrystallisieren der Substanz im Filter oder aber die Anwendung größerer Mengen Lösungsmittel zu vermeiden. Heizvorrichtungen: Warmwassertrichter, Dampftrichter oder elektrisch heizbare Trichter. Ein sauberes und einfaches Arbeiten ermöglicht insbesondere die Benützung des *Dampftrichters* (Abb. 41). In den aus Metall hergestellten Mantel wird dabei ein Glastrichter mit kurzem Hals eingesetzt. Heizung des Trichters mittels eines kleinen Dampfentwicklers (vgl. S. 69); der abgehende Dampf wird am einfachsten durch Einleiten in kaltes Wasser, das leicht erneuert werden kann, kondensiert.

**β) Umkrystallisieren kleiner Mengen.** Die Substanz wird in einem Proberöhrchen oder in einem Mikrogefäß gelöst<sup>1</sup> (Abb. 42a). Wir verwenden einen Satz derartiger Gefäße von verschiedener Größe (und zwar breitere Gefäße mit 6,4 und 3 ccm Gesamthalt, und engere Gefäße mit 2 und 1 ccm Inhalt). Hinzufügen des Lösungsmittels stets mittels eines, an einem Ende verengten Glasröhrchens (Tropfrohr). Erhitzen mit einem Mikrobrenner (oder mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners); dabei wird die Flüssigkeit mit einem kleinen Glasquirl (ein dünner Glasstab, am Ende etwas abgebogen und breit gedrückt) (Abb. 42b) dauernd gerührt. Filtration nach PREGL (l. c.) durch einen Mikrotrichter (Abb. 42c), mit kugeligter Erweiterung für die Aufnahme von Watte oder Asbest als Filtermasse. In diesem Falle arbeitet man in größerer Verdünnung, um ein Auskrystallisieren der Substanz im Trichter zu vermeiden. Zum Umkrystallisieren in konzentrierter Lösung haben wir mit einem mit Glasmantel versehenen Mikrotrichter (Abb. 42d) die besten Erfahrungen gemacht.

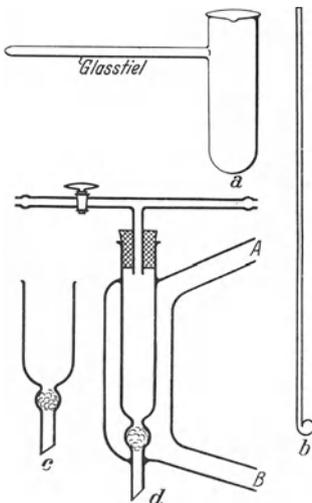


Abb. 42.

Geräte zum Mikroumkrystallisieren. M = 1:2. [A führt weiter, dann senkrecht nach oben und trägt einen kleinen N.-Schl. (Außenkonus Nr. 0) für den Kühler; B führt weiter, dann senkrecht nach unten und trägt einen kleinen N.-Schl. (Innenkonus Nr. 0) für das Siedekölbchen.]

Durch den Mantel wird der Dampf jenes Lösungsmittels geleitet, aus dem umkrystallisiert wird, indem an den Apparat ein kleiner Siedekolben sowie ein Rückfluschkühler angeschlossen werden. — Falls die Lösung schwer abläuft, kann man durch Anwendung von Druck die Filtration wesentlich beschleunigen. Zu diesem Zwecke wird das Filtriergefäß mit einem Gummistöpsel mit Einleitungsrohr und Entlüftungshahn versehen. Das Einleitungsrohr wird mit einer Druckpumpe oder einer Bombe verbunden (zumeist reicht es aus, wenn der Druck mit dem Munde erzeugt wird). — Auch größere Modelle haben sich bestens bewährt.

### c) Auskrystallisieren.

**α) Krystallisation aus heiß gesättigter Lösung.** Die Substanz krystallisiert aus dem Filtrat beim allmählichen Erkalten desselben. Maßnahmen für das Krystallisieren übersättigter Lösungen:

<sup>1</sup> PREGL: Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 243, Berlin: Julius Springer 1930.

Abkühlen auf tiefere Temperatur durch Einstellen in Eis oder in eine Kältemischung oder in einen Kühlschrank usw. (vgl. S. 17). Bei hitzeempfindlichen oder tiefschmelzenden Substanzen wird bei Raumtemperatur eine gesättigte Lösung hergestellt, die man durch starke Unterkühlung zur Krystallisation bringt (insbesondere bei Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel). Absaugen dann auch in der Kälte, vgl. S. 93/94. Krystallisation durch Kratzen der Gefäßwände mit einem Glasstab; Impfen mit Krystallen der betreffenden Substanz; die Impfkristalle werden dabei am besten in die noch nicht ganz erkaltete Lösung unter Kratzen mit einem Glasstab eingetragen.

Es ist daher ratsam, von der umzukrystallisierenden Substanz stets einige Kryställchen zu diesem Zwecke zurückzubehalten. Sehr träge krystallisierende Substanzen stellt man an einen kühlen Ort; die Krystallisation ist vielfach erst nach einigen Tagen, manchmal sogar erst nach Wochen beendet. Niedrig schmelzende Substanzen läßt man mit besonderer Vorsicht auskrystallisieren, um ölige Abscheidung zu vermeiden; und zwar muß insbesondere für sehr allmähliche Abkühlung gesorgt werden, am besten, indem man das betreffende Gefäß in einem Bad von einer der Lösung entsprechenden Temperatur allmählich erkalten läßt.

Die Krystalle sollen weder zu fein noch zu grob sein; im ersten Falle besteht die Gefahr, daß Lösungsmittel oder Verunreinigungen infolge der großen Oberfläche adsorbiert sein können, im zweiten Fall schließen die Krystalle vielfach Lösungsmittel und damit Verunreinigungen ein. Es ist daher die Erzielung von Krystallen mittlerer Größe anzustreben. Die Erzielung gut ausgebildeter Krystalle ist auch für deren Untersuchung auf Krystallform (mittels Lupe oder Mikroskop) von Wichtigkeit, da dies vielfach ein wichtiges Kriterium für organische Substanzen vorstellt.

**β) Krystallisation durch Abdunsten des Lösungsmittels.** Anwendung, wenn die Lösung nicht genügend konzentriert ist und auf andere Weise keine Krystallisation erzielt werden kann. Vorgang wie früher beschrieben (vgl. S. 67), indem man insbesondere über Absorptionsmitteln im Vakuum verdunsten läßt. Die Operation darf nicht bis zu Ende durchgeführt werden, sondern die Verunreinigungen sollen in der Mutterlauge zurückbleiben.

**γ) Krystallisation durch Zusatz anderer Lösungsmittel.** (Vgl. auch S. 83). Substanz in einem Solvens von größerem Lösungsvermögen gelöst und filtriert; Filtrat (zumeist in noch heißem Zustand) mit einem Lösungsmittel versetzt, in dem die Substanz schwer löslich ist, so daß deren Löslichkeit im ersten Solvens herabgemindert wird. Zusatz von soviel Lösungsmittel, daß in der Hitze höchstens eine schwache Trübung entsteht: erst beim Erkalten soll Krystallisation stattfinden; insbesondere Abscheidung in öligem Zustand durch zu große Mengen Fällungsmittel ist zu vermeiden.

Hat man eine Substanz in Alkohol, Eisessig oder Aceton gelöst, so setzt man meist Wasser zu; bei Salzen organischer Säuren ist der Vorgang umgekehrt. Man löst in Wasser und versetzt mit Alkohol (oder auch Aceton). Zur Lösung einer Substanz in Äther, Essigester, Aceton, Benzol oder Chloroform setzt man am besten Petroläther zu. Pyridinlösungen kann man mit Wasser, Äther oder Alkohol versetzen. Weiterhin kommen auch folgende Mischungen in Betracht: Benzol-Chloroform, Benzol-Pyridin, Aceton-Benzol, Aceton-Chloroform, Alkohol-Chloroform, Alkohol-Äther, Pyridin-Toluol, Chloroform-Essigester und viele andere.

Vielfach muß zugleich auch von der Abdunstungsmethode Gebrauch gemacht werden, indem die Mischung über ein Absorptionsmittel gebracht wird, das das Solvens mit dem größeren Lösungsvermögen aufnimmt. So kann z. B. aus einem Alkohol-Wasser-Gemisch der Alkohol leichter entfernt werden (z. B. im Vakuum), worauf sodann Krystallisation einsetzt. Oder man entfernt aus einer wäßrigen Lösung Ammoniak oder auch Salzsäure, die eine stärkere Löslichkeit bedingen können, durch Aufbewahren über einem geeigneten Absorptionsmittel (Schwefelsäure einerseits und Ätzkali andererseits). In anderen Fällen kann man das störende Lösungsmittel auch durch Ausschütteln mit einem geeigneten anderen Lösungsmittel entfernen, so z. B. den Alkohol aus einer Alkohol-Äther-Mischung oder aus einer Alkohol-Chloroform-Mischung mittels Wasser.

δ) **Krystallisation durch Aussalzen.** Die Löslichkeit der abzuschheidenden Substanz (vor allem in Wasser) kann auch durch Zusatz von anorganischen Salzen verringert werden. Hiervon macht man vielfach bei der Gewinnung von krystallisierten Substanzen Gebrauch (ebenfalls beim Ausschütteln, vgl. S. 76). Abscheidung von Seifen, verschiedenen Farbstoffen und Sulfosäuren, Eiweißkörpern usw. Man verwendet zum Aussalzen  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. a. Man setzt dabei entweder eine konzentrierte Salzlösung zu oder aber das Salz in fester Form.

ε) **Umfällen von Substanzen**, insbesondere bei amorphen Substanzen: Lösen in einem Solvens und Ausfällen durch ein anderes. Auch dann anzuwenden, wenn eine Substanz wegen zu großer Zersetzlichkeit nicht unter Erwärmen gelöst werden darf; man bereitet dann eine kalt gesättigte Lösung und fällt mit einem geeigneten Lösungsmittel (falls nicht Krystallisation durch starke Unterkühlung erzielbar ist). Säuren oder Basen werden in Alkalien (insbesondere Ammoniak) bzw. Säuren (Salzsäure, Essigsäure usw.) gelöst und nach dem Entfärben und Filtrieren durch Zusatz von Säure bzw. Alkali wieder abgeschieden.

ζ) **Krystallisation ölig** (sowie schmieriger und harzartiger) **Substanzen.** Naturgemäß ist es nicht möglich, in allen diesen Fällen stets zu krystallisierten Substanzen zu gelangen; in erster Linie darf man nicht die Geduld verlieren, da manchmal derartige Substanzen beim längeren Stehen krystallisieren oder erstarren.

Methoden zur Beschleunigung dieses Prozesses: Bei Ölgemischen (die durch fraktionierte Destillation nicht weiter getrennt werden können) wird man versuchen, durch Abkühlung Krystallisation zu erzielen, indem man die einzelnen Fraktionen längere Zeit bei tieferer Temperatur aufbewahrt; vielfach ist es von Vorteil, dieselben zu diesem Zweck in einem geeigneten Lösungsmittel (Petroläther u. a.) zu lösen, da insbesondere bei Temperaturen unter  $-40^{\circ}$  viele Substanzen nur glasig werden und dann nicht krystallisieren können. Weiterhin kann man versuchen, durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (in der Kälte oder in der Hitze) einen Anteil in Lösung zu bringen, woraufhin dann vielfach entweder der zurückbleibende oder der gelöste Anteil krystallisiert, da nun das Mischungsverhältnis verändert ist. Als Lösungsmittel kommt dabei z. B. manchmal Wasser in Betracht, das mit kleinen Mengen anderer Lösungsmittel versetzt ist (z. B. Alkohol, Äther, manchmal auch Ammoniak, Säuren usw.). Ferner ist es oft zweckmäßig, das Öl in einem Lösungsmittel zu lösen und ein zweites zuzusetzen, in dem das Öl schwer löslich ist, und dann stehen zu lassen, sobald eine schwache Trübung entsteht. Weiterhin bewährt sich vielfach, das Öl in Äther usw. zu lösen und nun im Vakuum verdunsten zu lassen; durch die starke Abkühlung tritt dann oft Krystallisation ein (vgl. S. 18). Bei schmierigen oder harzartigen Substanzen gelingt es manchmal, durch Verreiben mit einem Lösungsmittel (insbesondere Methylalkohol oder Petroläther) Krystallisation zu erzielen. Aus derartigen Substanzen kann man ferner vielfach durch Sublimation (besonders im Vakuum) in bequemer Weise krystallisierte Substanzen gewinnen.

η) **Reinigung von Substanzen durch Überführung in Derivate**, manchmal die einzige Methode, krystallisierte Produkte zu erhalten. Darstellung solcher Derivate, aus denen der Ausgangskörper leicht und ohne wesentliche Verluste wiedergewinnbar ist. Das betreffende Derivat wird in üblicher Weise so lange umkrystallisiert, bis es genügend rein ist, und sodann aus demselben der auf diese Weise gereinigte Ausgangskörper gewonnen.

Diese Methode ist vielfach dann anzuwenden, wenn die Ausgangssubstanz leicht zersetzlich ist und daher direkt nicht gereinigt werden kann, oder wenn die sonstigen Eigenschaften (wie Löslichkeit usw.) eine direkte Reinigung nicht gestatten; ferner ist von Wichtigkeit, daß auf diese Weise auch flüssige Stoffe (z. B. Aldehyde oder Kohlenwasserstoffe usw.) aus Substanzgemischen isoliert und gereinigt werden können, indem sie in krystallisierte Derivate übergeführt werden. — Säuren kann man über ihre Salze oder Ester reinigen, Alkohole oder überhaupt OH-haltige Substanzen über ihre Acetyl- oder Benzoylderivate. Basen können als Chloroplatinate oder Aurochlorate abgeschieden werden, ferner als Quecksilbersalze, weiterhin mittels Phosphorwolframsäure usw. oder schließlich als Pikrate oder Oxalate usw.; nach dem Umkrystallisieren derselben wird durch Alkali in der Regel leicht wieder die ursprüngliche Base in nun reinem Zustand regeneriert. Aldehyde und Ketone können als schwerlösliche Bisulfitverbindungen abgeschieden und nach der Reinigung mittels Soda regeneriert werden. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole (ferner auch Lactone, Aldehyde und Ketone der aroma-

tischen Reihe) können als Additionsprodukte mit aromatischen Nitroverbindungen (insbesondere Pikrinsäure oder Styphninsäure) abgeschieden und nach dem Umkrystallisieren durch Alkali (insbesondere wäßriges Ammoniak) wieder regeneriert werden.

### 3. Trennung der festen Substanzen von der Mutterlauge.

Je nach der Menge und nach der Art der Substanz wählt man eine jeweils geeignete Methode. In der Regel wird man durch Absaugen zum Ziel kommen, insbesondere dann, wenn es sich um gut krystallisierte Substanzen handelt.

#### a) Absaugen.

*α) Allgemeiner Vorgang.* Benützung einer Wasserstrahlpumpe; falls ein schwächeres Vakuum erwünscht ist, so stellt man dasselbe mit Hilfe eines Entlüftungshahnes ein (vgl. S. 26). *Absaugvorrichtungen:* Zwei prinzipiell verschiedene Formen, und zwar entweder trichterförmige Gefäße, die eine Filtrierplatte besitzen (Nutschen), auf die die abzusaugende Substanz gebracht wird; diese Saugtrichter werden auf ein zweites Gefäß aufgesetzt, in dem das Filtrat aufgefangen wird. Zweiter Fall: „Umgekehrte Filtration“, der filtrierende Teil der Apparatur (PUKALL-Filter, Saugstäbchen usw.) wird in die abzusaugende Masse eingesenkt und das Filtrat in ein zweites Gefäß hineingesaugt. Die erstgenannte Art des Absaugens wird zumeist angewendet, die zweite Art nur für spezielle Zwecke.

*Absaugvorgang.* Größe der Absaugvorrichtung proportional der Menge der abzusaugenden Krystalle. Wird mit Filtrierpapier gearbeitet (also bei Gefäßen der erstgenannten Art), so feuchtet man dasselbe an und saugt es fest, so daß es gut anliegt und bringt die abzusaugende Masse darauf. Die abgesaugte Substanz wird zweckmäßigerweise mittels eines geeigneten Gerätes (flacher Glasstöpsel oder breit gedrückter Glasstab usw.) festgepreßt, um möglichst viel Mutterlauge zu entfernen.

*Auswaschen* der Krystallmasse von wesentlicher Bedeutung, da auf diese Weise die Mutterlauge mit den in derselben vorhandenen Verunreinigungen entfernt wird; man verwendet dazu in der Regel dasselbe Lösungsmittel, aus dem umkrystallisiert wurde; bei leicht löslichen Substanzen kann man das Lösungsvermögen des Solvens durch Vorkühlen oder Zusatz eines geeigneten anderen Lösungsmittels herabsetzen.

*Auswaschvorgang.* Die abgesaugte Krystallmasse wird ohne zu Saugen mit dem betreffenden Lösungsmittel gut durchfeuchtet; erst dann saugt man wieder ab, und wiederholt diese Operation je nach Bedarf mehrmals. Falls das Filter viele Verunreinigungen aufgenommen hat, entfernt man am besten dasselbe und setzt ein neues ein. Falls die Substanz sehr fein krystallinisch ist und sich daher nicht gut auswaschen läßt, ist es zweckmäßig, die ganze Masse in einer Schale mit dem Lösungsmittel gut zu verreiben oder auch

gegebenenfalls in einer Flasche zu schütteln und dann wieder abzusaugen. Geräte zum Auswaschen: Spritzflaschen<sup>1</sup> (bei kleinen Substanzmengen Tropfrohre), zum kontinuierlichen Auswaschen besondere Vorrichtungen, und zwar verwendet man entweder eine MARIOTTESche Flasche oder Vorrichtungen, die auf demselben oder einem ähnlichen Prinzip beruhen. — Falls eine Substanz in dem betreffenden Lösungsmittel zu leicht löslich ist, kann das Auswaschen mittels eines durch Versprühen des Lösungsmittels erzeugten Nebels vorgenommen werden (vgl. auch Auswaschen in der Siebzentrifuge, S. 94).

Weitere *Verarbeitung der Mutterlaugen*: Verdampfen des Lösungsmittels, oder Zusatz anderer Lösungsmittel, die eine weitere Krystallisation oder Fällung bewirken (vgl. auch fraktionierte Krystallisation, S. 99).

**β) Absaugen größerer Substanzmengen.** *Saugtöpfe* bestehen entweder aus einem perforierten Porzellanstück, das auf ein Glasgefäß aufgesetzt wird, oder sie sind ganz aus gebranntem Ton hergestellt (in der prinzipiellen Ausführungsform im übrigen analog). Absaugen etwas geringerer Substanzmengen mittels der bekannten BÜCHNER-Trichter (Porzellannutschen mit perforierter Platte) versehen mit einem passenden kreisrunden Filtrierpapier; auf einen Saugkolben mittels eines Gummistöpsels oder einer konischen Gummimanschette aufzusetzen. Falls nur eine geringe Menge Filtrat aufzufangen ist, benützt man eine Saugeprouvette oder auch eine gewöhnliche Eprouvette, die man in einen Saugkolben hineinstellt. Statt einer BÜCHNERSchen Nutsche kann man auch einen gewöhnlichen Glastrichter verwenden, in den eine WITTSche *Filterplatte* (perforierte Porzellanplatte) eingesetzt wird. Seit kurzem befinden sich auch BÜCHNER-Trichter aus Jenaer Glas im Handel. Ein bequemes Arbeiten gestatten insbesondere die SCHOTTschen *Sinterglasnutschen*, bei denen kein Filtrierpapier gebraucht wird; daher insbesondere zum Absaugen von Substanzen bzw. Mutterlaugen, die Filtrierpapier angreifen, anzuwenden; mit verschiedener Porenweite im Handel.

Zu beachten ist, daß mit denselben keine unlöslichen (und zugleich sehr feinen) Substanzen abgesaugt werden dürfen, da sich sonst die Poren so verstopfen, daß die Geräte wertlos werden. Im übrigen kann man zum Absaugen von Stoffen, die Filtrierpapier angreifen, auch Trichter verwenden, die als Filtermasse mit einem Bausch Glaswolle versehen werden. Man verwendet dazu insbesondere Trichter, deren Hals beim Ansatz an den trichterförmigen Teil erweitert ist (Kropftrichter).

**γ) Absaugen von kleinen Substanzmengen.** *Absaugen von Dezigrammen Substanz.* Entweder kleine Porzellantrichter mit

<sup>1</sup> Sehr zweckmäßig erscheint ein Modell mit Glaskugelschlüssen (wie man sie auch für Büretten verwendet), das man sich in sinnvoller Weise leicht selbst herstellen kann.

perforiertem Boden oder kleine Trichter mit Sinterglasplatte; nach DIEPOLDER<sup>1</sup> verwendet man als Filtrierunterlage einen breit gedrückten dünnen Glasstab (mit einer Scheibe von etwa 0,5 bis 1 cm Durchmesser), der in einen gewöhnlichen Trichter eingesetzt wird (Abb. 43).

Zur Filtration dient eine passende Scheibe Filtrierpapier, die zugleich am Trichter anliegt und nach dem Befeuchten mit dem betreffenden Lösungsmittel unter Zuhilfenahme eines Glasstabes festgesaugt wird. Die abgesaugte Substanz wird erst nach dem Trocknen vom Filter abgenommen.

*Absaugen von Zentigrammen Substanz.* Benützung von Saugstäbchen zu empfehlen, und zwar entweder Glasstäbchen mit eingeschmolzenem Sinterglasfilterplättchen (Abb. 44 a) (nach SCHOTT, Jena) oder Porzellanstäbchen mit porösem Filterboden (b) (hergestellt von der staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin). Die Handhabung der Filterstäbchen ist aus Abb. 44 ersichtlich.

Man beginnt mit dem Absaugen an der Oberfläche der Flüssigkeit und folgt durch allmähliches Heben des Bechers nach. Ein Festhaften der Substanz an der Filterfläche ist nach Möglichkeit zu vermeiden, damit nicht die Poren eventuell vorzeitig verstopft werden. Nach dem sinngemäßen Auswaschen wird die im Bechergläschen zurückgebliebene Substanz samt dem Stäbchen getrocknet und dann erst gesammelt. Diese Art des Absaugens wird sich insbesondere dann bewähren, wenn sich in einem relativ großen Flüssigkeitsvolumen eine kleine Menge fester Substanz befindet.

*Isolierung von Milligrammen Substanz.* Entweder gleichfalls entsprechend kleine Filterstäbchen, oder die SCHWINGERSche Mikronutsche, die PREG<sup>2</sup> für diesen Zweck empfiehlt.

δ) **Absaugen bei tieferen Temperaturen.** Verwendung der sogenannten Eistrichter (Abb. 45a), oder von Saugtrichtern mit einem Mantel, durch den man ein Kältesol (vgl. S. 17) langsam hindurchleitet (Abb. 45b); als Filtrierunterlage kann entweder

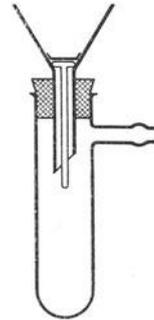


Abb. 43.  
Absaugtrichter  
nach  
DIEPOLDER.  
M = 1:3.

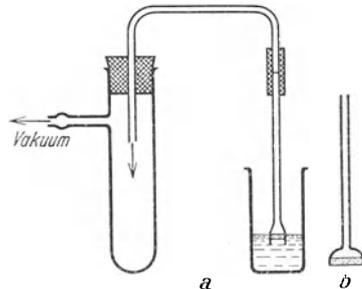


Abb. 44.  
Absaugvorrichtung mit Filterstäbchen.

<sup>1</sup> Vgl. auch GATTERMANN - WIELAND: Praxis des organischen Chemikers.

<sup>2</sup> PREG<sup>2</sup>: Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 244, 245; 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1930.

eine WITTSche Platte oder ein breit gedrückter Glasstab (gemäß Abb. 43) oder aber Glaswolle in sinngemäßer Weise verwendet werden. Derartige Kältenutschen vor allem dann anzuwenden,

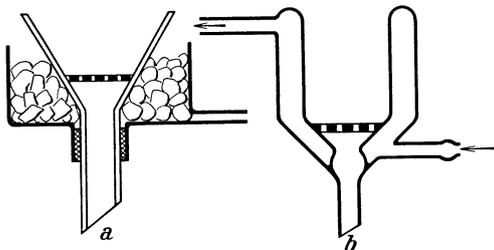


Abb. 45. Kältenutschen.

wenn eine Substanz bei tieferer Temperatur zum Ausrystallisieren gelangt ist, bzw. bei tiefschmelzenden Substanzen.

Das Absaugen im indifferenten Gasstrom sowie unter Feuchtigkeitsausschluß wird erst später im Zusammenhang mit der Besprechung der betreffenden Gesamtoperation behandelt.

#### b) Zentrifugieren.

Benützung einer Sedimentierzentrifuge oder einer Siebzentrifuge. Im ersten Fall entweder hochtourige Zentrifugen mit Motorantrieb oder kleine Handzentrifugen. Nach dem Zentrifugieren wird die überstehende Mutterlauge durch Dekantieren entfernt und der Bodensatz in der Weise ausgewaschen, daß er in frischem Lösungsmittel aufgeschlemmt und nochmals abzentrifugiert wird.

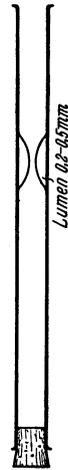
Benützung dieser Art des Zentrifugierens insbesondere bei Substanzen, die sich in einer relativ großen Menge Mutterlauge befinden und andererseits schwer absaugbar sind. Anwendung im allgemeinen weniger bei der Isolierung von Substanzen nach dem Umkrystallisieren, sondern vielmehr bei der Klärung trüber Flüssigkeiten, wenn deren Filtration Schwierigkeiten macht.

*Siebzentrifugen*, Benützung bei krystallisierten Substanzen; zur Trennung der festen Substanz von der Mutterlauge dient ein Filterboden. Das Sieb wird entweder mit Filtrierpapier oder einem geeigneten Filterstoff versehen. Insbesondere zur Isolierung großer Substanzmengen leisten die Siebzentrifugen sehr wertvolle Dienste, und weiterhin dann, wenn sirupartige Mutterlauge entfernt werden sollen. Auswaschen in der Siebzentrifuge ebenso wie beim Absaugen. Besonders das Waschen mit Nebeldecke ist sehr zu empfehlen.

Bei *kleineren Substanzmengen*, die sich nur schwer absaugen lassen (die also insbesondere in sirupartiger Mutterlauge ein-

gebettet sind), kann man so vorgehen, daß die abzuschleudernde Masse in eine hohe Sinterglasnutsche eingefüllt wird, die man (sinngemäß ähnlich wie beim Absaugen) mit einer sturk-wandigen Eprouvette verbindet und dann in das Rohr einer Sedimentierzentrifuge einsetzt. Zur Isolierung von Milligrammen empfiehlt PREGL<sup>1</sup> die Benützung einer *Mikrozentrifugalnutsche*, ein Rohr mit einer Verengung (an der ein Wattebüschchen eingesetzt wird), das unten durch einen porösen Kork verschlossen wird (Abb. 46).

Man benützt dabei eine kleine Handzentrifuge, in deren Gläschen das Rohr eingesetzt wird. Auf die Herstellung des entsprechenden Gegengewichtes muß natürlich wie bei allen Zentrifugierarbeiten Rücksicht genommen werden. Nach Entfernen der Mutterlauge und der Waschflüssigkeit kann man die Masse durch weiteres Zentrifugieren fast völlig trocknen. Die Krystalle werden sodann von unten her mittels eines passenden Glasfadens mit dem Wattebüschchen herausgeschoben.



### c) Abpressen.

Anwendung, wenn ein Krystallbrei nur relativ geringe Mengen Mutterlauge einschließt, oder wenn es sich um sehr feinkrystalline Substanzen handelt, aus denen die Mutterlauge auf andere Weise kaum zu entfernen ist. Benützung von Pressen von verschiedener Konstruktion. Die betreffende Masse wird in ein Preßtuch eingeschlagen, in die Presse gelegt und der Druck *allmählich*, im Ausmaße der ablaufenden Mutterlauge gesteigert. Zum Auswaschen wird die Masse nochmals mit dem Lösungsmittel angeteigt und die Abpressung wiederholt. Falls eine Substanz auf Grund ihres sehr fein krystallinen Zustandes die Mutterlauge besonders hartnäckig festhält oder dieselbe sehr sirupös ist, wird man von einer hydraulischen Presse Gebrauch machen.

Abb. 46.  
M = 1:1.

**Verwendung von Ton**, insbesondere zur Befreiung kleinerer Substanzmengen von anhaftender Mutterlauge; vor allem zur Entfernung von Verunreinigungen zähflüssiger oder schmieriger Natur bewährt sich das Aufstreichen auf Ton vorzüglich.

Für diesen Fall empfiehlt SKRAUP<sup>2</sup>, die Tonplatte mit der Substanz in einem Exsiccator aufzubewahren, der mit dem der Substanz anhaftenden Lösungsmittel beschickt ist. — Beim Arbeiten mit Ton lasse man stets die Substanz längere Zeit (Stunden bis Tage) liegen.

<sup>1</sup> PREGL: Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 244, 245; 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1930.

<sup>2</sup> SKRAUP: M. 9, 974 (1888), s. ferner SCHULZE und LIEBNER: Arch. 254, 577 (1916).

Falls die Verwertung der Mutterlauge von Wichtigkeit ist, wird man das Absaugen oder eine andere Trennungsoption vorziehen, da beim Abpressen auf Ton die Mutterlauge erst durch Extraktion gewonnen werden muß. In sehr vielen Fällen ist jedoch die Verwendung von Ton nicht zu vermeiden. Die im Handel befindlichen Tonteller werden zweckmäßig in kleinere Stücke zerteilt und diese sauber aufbewahrt. — Regenerierung der Tonstücke am besten durch Ausglühen in einem elektrisch geheizten Ofen.

#### d) Trocknen fester Substanzen.

Entfernung des noch anhaftenden Lösungsmittels nach der Gewinnung von Substanzen durch Absaugen usw. Zum Großteil gelingt dies bereits durch das Trockensaugen oder Trockenzentri-

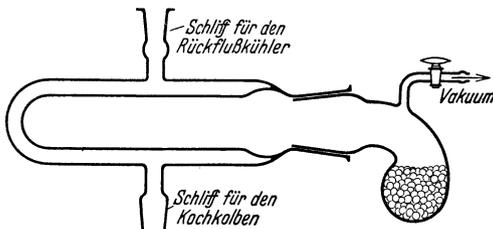


Abb. 47. Röhrenexsiccator<sup>1</sup> zum Trocknen bei höherer Temperatur. M=1:8.

fugieren der Substanz, oder beim Auftragen derselben auf Ton usw. Um die noch verbleibenden Reste an Lösungsmittel zu entfernen (was vor allem für die Analyse der Substanzen und Ermittlung der physikalischen Konstanten von Wichtigkeit ist), bedient man sich besonderer *Trockenmethoden* und *Trockenapparate*. Man arbeitet dabei vor allem im Vakuum, und zwar entweder bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. Als *Trockenmittel* kommen die gleichen in Betracht wie bei der Entfernung von Lösungsmitteln durch Abdunsten (vgl. S. 64).

*α) Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur.* Exsiccatoren oder Trockentischchen (vgl. S. 67), je nach dem Verwendungszweck verschieden gebaut, und zwar Exsiccatoren für flüssige Trockenmittel (Schwefelsäureexsiccatoren) und solche für feste Trockenmittel (Chlorcalciumexsiccatoren). Exsiccatoren mit flachem Deckel sind für die Verwendung im Vakuum unbrauchbar. Für mikrochemische Zwecke Dosenexsiccator oder Mikrodosenexsiccator<sup>1</sup>. Zum Trocknen im Hochvakuum *Röhrenexsiccatoren* (im Prinzip gemäß Abb. 47), in die am besten eine mit Löchern versehene Schiene aus Kupferblech geschoben wird, in die die

<sup>1</sup> Vgl. ЕМИЧ: Mikrochemisches Praktikum, S. 57, Berlin 1931.

Gefäße mit der zu trocknenden Substanz eingesetzt werden (Tiegel oder kleine Glasschalen).

β) **Trocknen bei höherer Temperatur.** Trockenschränke (deren nähere Beschreibung unterbleiben kann) oder Röhren-exsiccatoren mit Glasmantel; durch diesen leitet man den Dampf einer Flüssigkeit von dem gewünschten Siedepunkt und kondensiert denselben in einem aufgesetzten Rückflußkühler (Abb. 47). Es können auch einige solche Trockenröhren übereinander angebracht werden; auch zum Trocknen im Hochvakuum geeignet. Zum Trocknen kleinster Substanzmengen im Vakuum *Mikroröhren-exsiccator* nach PREGL (l. c.), im sogenannten Regenerierungsblock auf die gewünschte Temperatur zu erhitzen; zur Aufnahme der Substanz dient dabei ein kleines Schiffchen.

#### 4. Spezielle Krystallisationsmethoden.

##### a) Umkrystallisieren in indifferenter Gasatmosphäre.

Substanzen, die an der Luft Zersetzung erleiden, müssen in indifferenter Gasatmosphäre ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) umkrystallisiert werden. Alle Einzeloperationen (Lösen, Filtrieren, Auskrystallisieren, Absaugen) erfolgen dabei unter Sauerstoffausschluß. Es dienen dazu besondere Apparate, die mehr oder weniger kompliziert gebaut sind, je nachdem, ob nach dem Lösen eine Filtration erforderlich ist oder nicht. Im ersten Falle kann die Apparatur von STEINKOPF<sup>1</sup> verwendet werden, die zugleich auch ein Trocknen der Substanz in indifferenter Gasatmosphäre ermöglicht. Für den zweiten Fall und zugleich eine wiederholte Umkrystallisation kann die Apparatur von EULER, KARRER und RYDBOM<sup>2</sup> empfohlen werden. In Anlehnung an diese ist in Abb. 48 das einfachste Modell einer Apparatur



Abb. 48. Apparat zum Umkrystallisieren in indifferenter Gasatmosphäre (das Rohr bei A wird entweder bis zum Boden geführt oder mit einem Saugstäbchen verbunden).

<sup>1</sup> STEINKOPF: B. 40, 400 (1907).

<sup>2</sup> V. EULER, KARRER und RYDBOM: B. 62, 2449 (1929).

zum Umkrystallisieren in indifferenten Gasatmosphäre wiedergegeben.

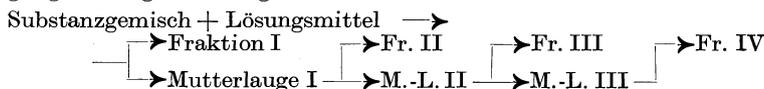
In den Kolben A wird die umzukrystallisierende Substanz eingefüllt, sodann die Apparatur geschlossen und evakuiert. Das Vakuum wird dann durch ein indifferentes Gas her aufgehoben und die Operation einigemal wiederholt, sodann wird durch den Tropftrichter das betreffende Lösungsmittel zulaufen gelassen und der Siedekolben A in einem geeigneten Bad bis zum Auflösen der Substanz erhitzt. Während dieser Operation kann weiter der indifferente Gasstrom durchgeleitet werden. Sodann läßt man erkalten, wobei zweckmäßigerweise der Kolben A so geneigt wird, daß die Krystalle nicht in das Absaugrohr gelangen können und saugt nach beendeter Krystallisation die Mutterlauge durch B nach C ab (dabei wird Gas hindurchgeleitet, der Hahn des Tropftrichters bleibt geschlossen). Die im Kolben A zurückbleibenden Krystalle können auf diese Weise wiederholt umkrystallisiert werden. Schließlich wird die ganze auskrystallisierte Substanz samt dem Lösungsmittel (unter Umschwenken des Kolbens A) nach B abgesaugt, und in sinngemäßer Weise gewaschen. — Statt der Sinterglasnutsche B kann das Absaugrohr im Kolben A auch mit einem Saugstäbchen versehen werden. Die Substanz bleibt dann im Kolben A zurück.

#### b) Die fraktionierte Krystallisation.

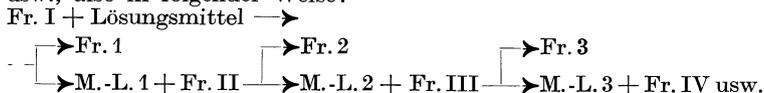
Prinzip: Trennung zweier Substanzen auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch; erste Aufgabe: Auffindung eines geeigneten Solvens durch Vorversuche. Verschiedene Methoden zur Durchführung der fraktionierten Krystallisation, Gewinnung von zwei oder mehreren Krystallfraktionen. Kontrolle jeder einzelnen Fraktion durch Schmelzpunktbestimmung und Feststellung der Schmelzpunktänderung bei Wiederholung des Fraktionierungsvorganges. Die Operation ist so oft zu wiederholen, bis jede einzelne Fraktion einen konstanten Schmelzpunkt zeigt.

Die fraktionierte Krystallisation ist zumeist recht zeitraubend und verlustreich; man wird dieselbe als präparative Trennungsmethode daher erst dann anwenden, sobald andere Methoden nicht zum Ziele führen, also insbesondere bei chemisch nahe stehenden Substanzen; so z. B. zur Trennung von o-, m- und p-Isomeren usw., wenn also die Substanzen nicht auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften getrennt werden können (vgl. S. 9). Aber auch bei der Trennung von Substanzen auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit (wie dies auch bei der fraktionierten Krystallisation der Fall ist), wird man die Trennung lieber durch Ausschütteln zwischen zwei verschiedenen Lösungsmitteln oder durch eine andere geeignete Extraktionsmethode (insbesondere Auskochen mit einem Lösungsmittel, in dem nur die eine Substanz leicht löslich ist) anzustreben suchen. Weiterhin hat sich in letzter Zeit insbesondere die Trennung von Substanzen auf Grund ihres verschiedenen Adsorptionsvermögens der fraktionierten Krystallisation vielfach überlegen gezeigt.

**$\alpha$ ) Fraktionierte Krystallisation durch Verdampfen (oder Verdunsten) der Mutterlauge.** Das Substanzgemisch wird zunächst unter Anwendung einer etwas größeren Menge Lösungsmittel umkrystallisiert und dabei eine erste Krystallisation erzielt. Beim Abdampfen oder Verdunsten des Lösungsmittels (vgl. S. 64 u. 67) kann man sodann weitere Fraktionen gewinnen, in denen die zweite Substanz mehr oder weniger stark angereichert ist; Vorgang etwa gemäß folgendem Schema:



Jede Fraktion wird sodann sinngemäß weiter umgelöst, wobei man die Fr. I aus frischem Lösungsmittel umkrystallisiert und die dabei abfallende Mutterlauge zum Umkrystallisieren der Fr. II verwendet usw., also in folgender Weise:



Dieser Prozeß muß in der Regel des öfteren wiederholt werden.

**$\beta$ ) Fraktionierung durch Fällung der Mutterlauge,** im Prinzip analog; Gewinnung der einzelnen Fraktionen nicht durch Abdunsten des Lösungsmittels, sondern durch beschränkten Zusatz eines zweiten Lösungsmittels, das Krystallisation oder Fällung bewirkt.

**$\gamma$ ) Fraktionierung durch Krystallisation bei verschiedenen Temperaturen;** anzuwenden, wenn die Löslichkeit zweier Substanzen sehr von der Temperatur abhängig ist. Vorgang: Die bei bestimmten Temperaturpunkten auskrystallisierten Anteile werden sogleich abgetrennt. Zum Absaugen dient dabei ein heizbarer Saugtrichter (vgl. Abb. 45b). Auch hier muß die Operation in sinngemäßer Weise einige Male wiederholt werden.

Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß auch dann, wenn nur eine Substanz umkrystallisiert wird, die Mutterlauge stets ähnlich wie unter  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) angegeben, weiter zu verarbeiten ist, um einerseits die in der Mutterlauge noch vorhandene Substanz zu gewinnen und um sich andererseits zu überzeugen, ob nicht noch eine zweite Substanz vorhanden ist. Die gewissenhafte Aufarbeitung der Mutterlauge ist insbesondere dem Anfänger strengstens einzuschärfen.

## E. Reinigung und Trennung organischer Substanzen durch Adsorption.

Es sind zwei Ausführungsarten der Adsorption zu unterscheiden, und zwar je nach deren Anwendung für wohl definierte organische Substanzen oder zur Reinigung von Enzymen, Toxinen u. dgl.

Prinzipielle Unterschiede der beiden Ausführungsarten:

Methode I. Man geht von einem chemisch wohl definierbaren Substanzgemisch (in der Regel krystallisierter Stoffe) aus, löst dasselbe und trennt die Bestandteile durch Adsorption in Adsorptionsröhren.

Methode II. Man geht von einer in der Regel wäßrigen, aus tierischen oder pflanzlichen Rohprodukten durch Extraktion gewonnenen Lösung aus und sucht die gewünschten Stoffe durch Eintragen von Adsorptionsmitteln unter Rühren oder Schütteln zur Adsorption zu bringen.

Die Adsorptionsmethode hat vor allem in der Enzymchemie große Bedeutung erlangt; und zwar handelt es sich dabei um eine auswählende Adsorption und Elution auf Grund des verschiedenartigen Verhaltens der einzelnen Enzyme gegenüber den verschiedenen Adsorbentien sowie auch Elutionsmitteln. Die Bedeutung der Adsorptionsmethode zur Reinigung wohl definierter chemischer Substanzen auf Grund desselben Prinzipes, und zwar insbesondere zur Trennung von Farbstoffen (aber auch von farblosen Substanzen) wurde jedoch erst in jüngster Zeit voll erkannt, wenn auch die gelegentliche Anwendung der Methode bereits einige Zeit zurückreicht.

### 1. Anwendung der Adsorptionsmethode für wohl definierte organische Substanzen<sup>1</sup>.

Die Adsorptionsmethode gewährleistet eine weitgehende Schonung der Substanzen, da ohne jede Temperaturerhöhung gearbeitet werden kann und sie ist auch zur Reinigung geringer Substanzmengen sowie weiterhin zur Zerlegung von Substanzgemischen, bestehend aus einigen Komponenten (in erster Linie Farbstoffen) vorzüglich geeignet. Die Methode stellt vielfach den einzigen Weg zur Trennung nahe verwandter Stoffe dar. In der Zukunft dürfte derselben noch eine sehr große Bedeutung zukommen, insbesondere dort, wo durch fraktionierte Krystallisation oder andere Operationen eine Trennung oder Reinigung nur sehr mühsam und verlustreich ist oder überhaupt nicht erzielt werden kann.

#### a) Methodik.

Prinzip der Methode: Das Substanzgemisch wird in einem geeigneten Solvens gelöst und die Lösung sodann durch das in einem Rohr befindliche Adsorptionsmittel hindurchgesaugt. Die einzelnen Substanzen werden beim Nachwaschen mit dem Lösungsmittel

---

<sup>1</sup> Unter Mitberücksichtigung der neuesten Erfahrungen folge ich hier der eingehenden Beschreibung der Methode durch A. WINTERSTEIN: „Fraktionierung und Reinigung von Pflanzenstoffen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse“ in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse IV, S. 1403, Wien: Julius Springer 1933. — Vgl. auch WINTERSTEIN und STEIN: H. 220, 247, 263 (1933).

je nach ihrer Adsorbierbarkeit in verschiedenen Schichten des Adsorptionsmittels festgehalten, und sodann aus den einzelnen, mechanisch voneinander getrennten Schichten durch Elution mit Hilfe eines anderen Lösungsmittels wiedergewonnen.

a) **Adsorptionsmittel.** Die richtige Wahl des Adsorptionsmittels ist für das Gelingen der Operation von entscheidender Bedeutung. Adsorptionsmittel: Salze, Oxyde, Zuckerarten usw., so z. B. Faser-tonerde, Aluminiumoxyd<sup>1</sup>, Calciumoxyd, -hydroxyd, -carbonat, Zucker, Silicagel (Bleicherde), Talkum, eventuell auch Blutkohle usw.; ferner auch Gemische, wie Zucker-Talkum, Aluminiumoxyd-Fasertonerde usw. Wirksamkeit der Adsorptionsmittel wesentlich von deren Trockenheit abhängig.

So verwendet man gefälltes Calciumcarbonat, das 2 Stunden bei 150° getrocknet und in gut schließenden Flaschen oder im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> aufbewahrt wird. Aluminiumoxyd aktiviert man durch zweistündiges Erhitzen auf etwa 200° im CO<sub>2</sub>-Strom. Ferner sollen die Adsorptionsmittel möglichst fein sein (Mahlen und Sieben derselben vor dem Aktivieren).

Das *Adsorptionsvermögen* der einzelnen Adsorptionsmittel wie auch die *Adsorptionsaffinität* der einzelnen Substanzen ist recht verschieden. Relativ schwache Adsorptionsmittel: z. B. Rohrzucker, Talkum, Calciumcarbonat; stärkere bzw. starke Adsorptionsmittel: Silicagel, Aluminiumoxyd, Faser-tonerde. Adsorptionsaffinitäten der einzelnen Substanzen von der Konstitution viel mehr abhängig als die Löslichkeiten. Einige Richtlinien für die Wahl der Adsorptionsmittel in Abhängigkeit von der Konstitution der Substanzen werden noch später gegeben (vgl. S. 103).

β) **Vornahme der Adsorption.** *Absorptionsröhren* (Abb. 49), einfache Glasröhren, unten verengt, oben mit einem Tropftrichter oder einem Einleitungsrohr (für ein indifferentes Gas) versehen; dieselben werden auf eine Saugflasche aufgesetzt. Länge sehr verschieden: etwa 3 bis 15 cm (manchmal bis etwa 50 cm), die Breite 1 bis 3 cm und darüber.

<sup>1</sup> Die Darstellung von 6 Sorten aktiven Aluminiumoxyds beschreiben HOLMES und Mitarbeiter [I. biol. Chem. 99, 417 (1933)]; die betreffenden Präparate zeigen gegenüber verschiedenen Substanzen wesentliche Unterschiede in ihrem Adsorptionsvermögen. — Ein nach H. BROCKMANN aktiviertes und standardisiertes Aluminiumoxyd wird von E. MERCK hergestellt.

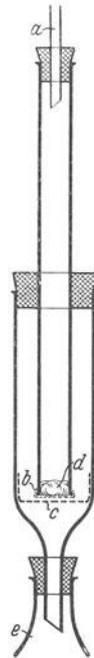


Abb. 49.  
 Adsorptionsröhr.  
 a = Tropftrichter.  
 b = engmaschiges  
 Kupferdrahtnetz.  
 c = weitmaschiges  
 Kupferdrahtnetz.  
 d = Watte.  
 e = Saugflasche.  
 M = 1:5.

KOSCHARA<sup>1</sup> empfiehlt einen einfachen, geraden Vorstoß mit eingeschmolzener Glassiebplatte und Rundfilter.

*Beschickung der Adsorptionsröhren.* Möglichst gleichmäßiges Einfüllen des Adsorptionsmittels und Feststampfen desselben mittels eines breitgedrückten Glasstabes. Bei Röhren, die über 20 cm lang und über 3 cm breit sind, empfiehlt WINTERSTEIN als unumgänglich notwendig, das Adsorptionsmittel in einem indifferenten Lösungsmittel wie Benzin zu suspendieren, und die Füllung des Rohres im Vakuum vorzunehmen, da sonst die Zonen nicht parallel verlaufen, sondern vielfach stark gewellt sind, was die Ausbildung und Abtrennung der einzelnen Fraktionsschichten erschwert.

*Herstellung des Chromatogramms* (bzw. Durchführung der Adsorption überhaupt). Lösungsmittel für das Substanzgemisch: vor allem Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Gemische derselben, ferner auch Wasser<sup>2</sup>. Bei einem Vakuum von etwa 60 mm wird die ganze Säule mit Petroläther usw. getränkt; sobald nur noch eine Schicht von 2 bis 3 mm Lösungsmittel über der Adsorptionsschicht steht, läßt man die Lösung des Substanzgemisches zufließen. Bevor der letzte Rest der Lösung eingesickert ist, gießt man Petroläther (usw.) nach, wodurch das Chromatogramm entwickelt wird. Durch Waschen wird der Abstand zwischen den einzelnen Zonen vergrößert. Das Lösungsmittel wird sodann möglichst vollständig, eventuell in indifferenten Gasatmosphäre abgesaugt.

γ) *Trennung der Adsorbate und Eluierung derselben.* Bei gefärbten Substanzen ist die Lage der einzelnen Adsorbatschichten leicht zu erkennen; dieselben werden mechanisch getrennt, indem das Adsorptionsmittel fraktionsweise herausgekratzt oder bei größeren Röhren mittels geeigneter Schaufeln herausgehoben wird. Die einzelnen Fraktionen werden sodann der Elution unterworfen. Bei farblosen Substanzen sind die einzelnen Zonen natürlich nicht als solche zu erkennen und die Zerlegung des Adsorbates muß gefühlsmäßig erfolgen, indem man dasselbe in drei oder mehr Teile zerlegt. Nach WINTERSTEIN und STEIN (l. c.) lassen sich diese Schwierigkeiten durch Zusatz kleiner Mengen Farbstoffe, deren Adsorptionsaffinitäten im Vergleich

<sup>1</sup> KOSCHARA: B. 67, 765 (1934).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. RUDI: Biochem. Z. 253, 204 (1932). — Insbesondere KOSCHARA (l. c.) beschreibt die chromatische Adsorptionsanalyse mit wäßrigen Farbstofflösungen (Uroflavin) unter Benützung von Bleicherde als Adsorptionsmittel.

zu denjenigen der farblosen Verbindungen genau bekannt sind, wenigstens teilweise beheben.

*Elution.* Dieselbe beruht auf Adsorptionsverdrängung; man verwendet dazu insbesondere Methanol, das zu Petroläther oder Benzin zugesetzt wird. Digerieren der einzelnen Fraktionen in Kölbchen mit dem Eluierungsgemisch in der Kälte oder eventuell in der Wärme. Sodann wird auf einer Nutsche abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen.

Nach KOSCHARA<sup>1</sup> kann die Trennung der Adsorbate zugleich mit deren Eluierung vorgenommen werden, indem man unter Benützung eines einfachen Adsorptionsröhres (vgl. S. 102) die einzelnen Adsorbatfraktionen mit einem starken Entwickler (wäßrige Pyridinlösung, bei der Adsorptionsanalyse wäßriger Farbstofflösungen) zugleich eluiert und in den Saugkolben austreibt, wo die einzelnen Eluate getrennt aufgefangen werden.

Falls man durch einmalige Adsorption keine genügende Trennung erzielt, so wird die weitere Trennung mit den einzelnen Fraktionen in entsprechend kleineren Adsorptionsröhren durchgeführt. Bei Substanzgemischen von sehr verschiedener Adsorptionsaffinität verwendet man einige Adsorptionsmittel die in Schichten übereinander eingefüllt werden (vgl. auch Abb. 50).

## b) Anwendbarkeit der Adsorptionsmethode.

*α) Beziehungen zwischen Adsorptionsvermögen und Konstitution.* Die im folgenden angeführten Gesetzmäßigkeiten sind auch für die Wahl der Adsorptionsmittel von Wichtigkeit. Die *Adsorptionsaffinität* der verschiedenen Substanzen nimmt in folgender Reihe ab: Alkohole > Ketone > Ester > Kohlenwasserstoffe. Ferner nimmt die Adsorbierbarkeit mit der Anzahl der OH-Gruppen sowie der Doppelbindungen zu.

Bei den Carotinoidalkoholen daher folgende Reihe: Fucoxanthin ( $C_{40}H_{56}O_6$ ) > Violaxanthin und Taraxanthin ( $C_{40}H_{46}O_4$ ) < Flavoxanthin ( $C_{40}H_{54}O_3$ ) > Zeaxanthin und Lutein ( $C_{40}H_{38}O_2$ ). Bei den Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Anzahl der Doppelbindungen folgende Reihe: Lycopin (13  $\bar{=}$ ) >  $\gamma$ -Carotin (12  $\bar{=}$ ) >  $\beta$ - und  $\alpha$ -Carotin (11  $\bar{=}$ ). Es zeigen jedoch auch noch Substanzen mit sehr geringen konstitutionellen Unterschieden eine verschiedene Adsorptionsaffinität und lassen sich auf Grund derselben trennen (Beispiele weiter unten).

In Übereinstimmung mit dem Adsorptionsvermögen der einzelnen Adsorptionsmittel (vgl. S. 101) und der Adsorptionsaffinität steht, daß z. B. Kohlenwasserstoffe, oder zumeist auch Alkohole von Zucker wenig adsorbiert werden, und Kohlenwasserstoffe auch kaum von  $CaCO_3$ . Sogar von starken Adsorptionsmitteln wie Aluminiumoxyd werden dieselben bei genügendem Nachwaschen schwer oder kaum

<sup>1</sup> KOSCHARA: B. 67, 765 (1934).

festgehalten. Auf Grund dessen lassen sich z. B. Gemische von Kohlenwasserstoffen mit Alkoholen oder Ketonen glatt trennen, indem nur die letzteren adsorbiert bleiben (Beispiele weiter unten).

**β) Leistungsfähigkeit der Methode.** Einige Beispiele, durch die die Leistungsfähigkeit der Methode zur Trennung und Reinigung von Substanzen besonders demonstriert wird, und zwar sowohl bei Farbstoffen als auch bei farblosen Substanzen:

*Bei Farbstoffen.* Zerlegung von Carotinoiden: z. B. Trennung von Lycopin,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Carotin, wobei das Mengenverhältnis der Komponenten sehr verschieden sein kann (z. B. 1 Teil  $\gamma$ -Carotin gegenüber 1000 Teilen  $\beta$ - und  $\alpha$ -Carotin<sup>1</sup>). Trennung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin mittels CaO oder Ca(OH)<sub>2</sub> als Adsorptionsmittel<sup>2</sup>. Zerlegung von cis-trans-Isomeren: Trennung von cis- und trans-Bixin oder von cis- und trans-Crocetin<sup>3</sup>. — Trennung von Blattfarbstoffen: Ein sehr instruktives Bild erhält man, wenn man den

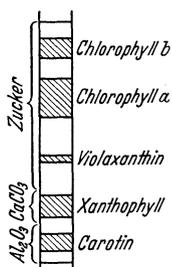


Abb. 50.  
Chromatogramm  
(schematisch).

Benzinextrakt frischer Blätter der chromatographischen Analyse unterwirft (Benützung von Adsorptionsmitteln von verschiedenem Adsorptionsvermögen in Schichten übereinander (Abb. 50).

*Bei farblosen Substanzen.* Reinigung des Vitamins A mittels Ca(OH)<sub>2</sub> als Adsorptionsmittel<sup>4</sup>. Trennung von Kohlenwasserstoff-Alkoholgemischen mit Hilfe von Aluminiumoxyd; der Kohlenwasserstoff wird nicht adsorbiert und findet sich im Filtrat, der Alkohol im Adsorbat (bzw. Eluat): Trennung von Oleanol und Oleanylen oder von Geraniol und Limonen<sup>5</sup>. Zerlegung von

Kohlenwasserstoff-Keton-Gemischen: Abtrennung von kleinsten Mengen Dipalmitylketon (2 mg) aus Hentriakontan<sup>5</sup> (das gemäß der Elementaranalyse bereits als „analysenrein“ anzusehen war!).

## 2. Benützung der Adsorptionsmethode zur Enzymreinigung u. dgl.<sup>6</sup>

Insbesondere zur Isolierung und Reinigung von Enzymen, ferner von Toxinen und anderen chemisch in der Regel noch nicht

<sup>1</sup> WINTERSTEIN und EHRENBERG: H. 207, 25 (1932), KUHN und BROCKMANN: B. 66, 407 (1933).

<sup>2</sup> KARRER und WALKER: Helvet. chim. Acta 16, 641 (1933).

<sup>3</sup> KUHN und WINTERSTEIN: B. 64, 326 (1931); 66, 209 (1933).

<sup>4</sup> KARRER und Mitarbeiter: Helvet. chim. Acta 16, 625 (1933).

<sup>5</sup> WINTERSTEIN und STEIN, l. c.

<sup>6</sup> Zusammenfassende Darstellungen: H. KRAUT: Methoden der Adsorption und Elution, in OPPENHEIMER-PINKUSSEN: Methodik der Fermente, S. 445, Leipzig: Thieme 1929. — W. GRASSMANN: Neue Methoden und Ergebnisse der Enzymforschung, in Erg. Physiol. 27, 407 (1928).

definierbaren organischen Stoffen pflanzlichen sowie tierischen Ursprungs, aber auch für manche chemisch definierbare Substanzen stellt die Verwendung von Adsorptionsvorgängen in der zweiten Ausführungsform die einzige Methode vor, die sich entwicklungsfähig und brauchbar erwiesen hat.

#### a) Methodik.

*Allgemeiner Vorgang.* Extraktion der Enzyme (nach eventueller Freilegung derselben) durch Behandlung des Ausgangsmaterials (pflanzlichen oder tierischen Ursprungs) mit geeigneten Lösungsmitteln; Klärung und Vorreinigung der Rohenzymlösungen; Adsorption der Enzyme durch Hinzufügen von Adsorptionsmitteln, Isolierung der Adsorbate, Elution der Adsorbate durch geeignete Elutionsmittel. Da organisch-chemische bzw. physikalisch-chemische Methoden zur Prüfung auf die Enzyme fehlen, ist zur Verfolgung des Reinigungsprozesses die quantitative Bestimmung der Enzyme auf Grund ihrer Wirkung erforderlich (dazu dienen Maßeinheiten, und zwar wird die Enzymmenge durch die „Enzymeinheiten“ ausgedrückt, die Enzymkonzentration durch die „Enzymwerte“.

*α) Die Adsorbentien und ihre prinzipielle Anwendung.* In Betracht kommen verschiedene anorganische Hydroxyde, Carbonate, Salze; z. B. Tonerde, Eisenhydroxyd, Zinkhydroxyd, Zinnsäure, Kieselsäure, Kaolin, Calcium- oder Bleiphosphat, Bariumsulfat, Asbest, Bolus alba, Talkum usw.; organische Stoffe wie Tristearin, Cholesterin, Casein, Fibrin, Wolle, Seide usw. Von besonderer Bedeutung ist die Anwendung gut definierter und exakt dosierbarer Kolloidgele: Tonerdesorten von bestimmter Zusammensetzung, z. B. die Polyaluminiumhydroxyde A und B, Orthohydroxyde  $C\alpha$   $[Al(OH)]$ ,  $C\beta$  und  $C\gamma$   $[Al(OH)_3]$ , Metahydroxyde  $[[AlOOH]$  usw. von verschiedener saurer oder basischer Natur.

Anwendung der Adsorptionsmittel sehr verschieden. Vielfach hat sich auch bewährt, nach der Benützung eines elektropositiven Adsorbens ein elektronegatives anzuwenden und umgekehrt. Als Maß der Adsorption dient der „Adsorptionswert“ (A.W.), der die von 1 g Adsorbens aufgenommene Zahl der Enzymeinheiten ausdrückt. Feststellung der Enzymeinheiten durch Ermittlung der Enzymwirkung; dabei kann das Enzym im Adsorbat selbst seine Wirksamkeit beibehalten oder nicht (falls die spezifische Gruppe des Enzyms an der Adsorption beteiligt ist); im letzten Falle muß zunächst eine Elution vorgenommen werden.

**β) Die Freilegung und Extraktion der Enzyme** (Gewinnung der Rohenzymlösungen) bildet die Voraussetzung für die Vornahme der Adsorption. *Freilegung der Enzyme* durch Lockerung bzw. Zerstörung der Zellstruktur; verschiedene Methoden anwendbar: 1. Entwässerung durch Vakuumtrocknung oder durch Behandlung mit wasserentziehenden organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton usw.), 2. Herstellung von Preßsäften nach Verreiben des Ausgangsmaterials mit Quarzsand usw. und Auspressen in einer hydraulischen Presse. 3. Zerstörung der Zellstruktur durch Plasmolyse oder Einfrieren zwecks Sprengung der Zellwände. 4. Auflockerung des Zellgefüges auf enzymchemischem Wege durch Autolyse, in Gegenwart von narkotischen Zellgiften, nach ursprünglicher Zerstörung der Zellstruktur. — *Extraktion der Enzyme* durch Digerieren des aufgeschlossenen Materials mit verdünnten wäßrigen Säuren oder Alkalien oder Salzlösungen, oder mit Glycerin usw. *Vorreinigung der Enzymlösungen*: Klärung mittels Kieselgur usw. und Abzentrifugieren, Umfällen der Enzyme (z. B. mit Alkohol oder Aceton usw.), Entfernung von Begleitstoffen durch Dialyse usw. Eventuelle Zusätze von Alkohol oder Aceton usw. vor der Adsorption.

**γ) Vornahme der Adsorption.** Eintragung des Adsorbens in die Rohenzymlösung und innige Mischung (durch Schütteln oder Rühren) bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes (zumeist mehrere Minuten, manchmal auch länger). Trennung der Lösung vom Adsorbat in der Regel mittels einer Zentrifuge (mit mindestens 3000 Touren pro Minute); vielfach sind Salzzusätze empfehlenswert. Manchmal ist Absaugen durch gehärtete Filter notwendig, eventuell auch durch Glassinternutschen. Ermittlung des geeignetsten *Verdünnungsgrades* sowie der *Wasserstoffionenkonzentration* vor der Durchführung der Adsorption. Genaue *Dosierung des Adsorbens*, um die Adsorption von Begleitstoffen möglichst einzuschränken, wobei allerdings ein Teil des Enzyms nicht mehr adsorbiert wird und verloren geht; Feststellung der Adsorptionskurve durch Vorversuche. *Fraktionierte Adsorption*: Portionsweiser Zusatz des Adsorbens und jeweilige Isolierung der Adsorbatfraktionen; die ersten und letzten Anteile an Adsorbens nehmen dabei vielfach größere Mengen an Begleitstoffen auf, als die Mittelfraktionen (Hauptadsorption nach Durchführung der Voradsorption).

**δ) Die Elution der Adsorbate.** Das Adsorbat wird mit dem Elutionsmittel eine zeitlang unter Rühren oder Schütteln bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung digeriert; Gewinnung des

Eluates durch Zentrifugieren oder Absaugen. Die Elution ist vielfach in erheblichem Umfange durch Wasser allein durchführbar. Meist ist eine zweckmäßige Veränderung der Reaktion der Lösung erforderlich: man benützt schwach alkalische Mittel, z. B. Ammoniak, Alkalicarbonate und Bicarbonate, alkalisch reagierende Salze (Alkaliphosphate, Citrate usw.) oder andererseits schwache Säuren wie Essigsäure. Wirkung der Elutionsmittel: Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes bzw. Adsorptionsverdrängung oder Umsetzung mit dem Adsorptionsmittel. *Auswählende Elution*: Anwendung von Elutionsmitteln, die aus einem Adsorbat, das einige Enzyme enthält, nur ein einziges herauslösen, während die anderen zurückbleiben; es werden dabei spezifische enzymatische Affinitäten ausgenützt.

*Effekt der Adsorption und Elution*. Anreicherung des Enzyms gegenüber den Begleitstoffen, ohne daß eine vollkommene Entfernung dieser erreichbar ist. Daher die öftere Wiederholung der Operation notwendig. Vielfach ist Wechsel des Adsorbens sowie des Elutionsmittels erforderlich, um eine weitere Anreicherung zu erzielen. Die Wirkung ist besonders stark, wenn sich die aufeinanderfolgenden Adsorbentien durch ihre elektrische Ladung unterscheiden.

#### b) Anwendbarkeit der Adsorptionsmethode.

*α) Enzymreinigung durch Abtrennung von Begleitstoffen*. Zu unterscheiden sind Begleitstoffe, die vom Enzym unabhängig sind und solche, die mit dem Fermentmolekül zu Aggregaten vereinigt zu sein scheinen. Begleitstoffe der ersten Art sind im allgemeinen leichter abtrennbar, während im zweiten Falle erst die verknüpfenden Adsorptionskräfte überwunden werden müssen. Die damit meist verbundenen Schwierigkeiten und ferner die Unbeständigkeit der hochgereinigten Enzympräparate setzen der Enzymreinigung durch Adsorption gewisse Grenzen.

*β) Zerlegung von Enzymgemischen*. Das Ziel ist hier die Gewinnung von Präparaten im Zustand „enzymatischer Einheitlichkeit“ unter Verzicht auf die chemische Reindarstellung. Hier hat sich die Adsorptionsmethode als sehr fruchtbar erwiesen: *auswählende Adsorption* auf Grund der unterschiedlichen Adsorbierbarkeit der einzelnen Enzyme aus einem natürlichen Gemisch mit Hilfe der verschiedenen Adsorptionsmittel und *auswählende Elution* auf Grund der Herauslösbarkeit eines einzelnen Enzymes aus einem Adsorbatgemisch.

*γ) Isolierung und Reinigung chemisch definierbarer Stoffe*. Gewinnung von Stoffen in krystallisierter Form aus meist wäß-

rigen Lösungen neben zahlreichen sonstigen Stoffen. Die Extraktion der gewünschten Stoffe mittels organischen Lösungsmitteln ist dabei wegen der Unlöslichkeit der zu gewinnenden Substanzen in diesen nicht anwendbar, wogegen die Adsorption zum Ziel führt. Anwendung z. B. für die Isolierung wasserlöslicher Vitamine (z. B. der Flavine<sup>1</sup> aus Molke, Harn und dergl.).

## Anhang I.

# Die chemischen Geräte und Hilfsmittel im allgemeinen.

### I. Glasgeräte.

*α)* **Glasblasen.**<sup>2</sup> Mit den Grundzügen desselben muß sich jeder Chemiker unter direkter Anleitung vertraut machen; insbesondere mit den einfachsten Manipulationen wie Schneiden und Ab Sprengen von Glasröhren, Rundschmelzen scharfer Ränder (Glasstäbe und Glasröhren sollen stets nur in abgeschmolzenem Zustand verwendet werden), Biegen von Glasröhren und Glasstäben, Ausziehen von Glasröhren (Herstellung von Siedecapillaren und Schmelzpunktcapillaren), Zuschmelzen von Glasröhren (insbesondere von Bombenröhren), Zusammenschmelzen von Glasröhren, Verengung und Erweiterung von Glasröhren (Herstellung von Oliven usw.), Herstellung von T-Stücken, Ansetzen von Glasröhren, Kugelblasen, ferner Schneiden von Glasplatten (mit Diamanten, manchmal genügt auch Schneiden unter Wasser mit einer gewöhnlichen Schere) usw.

*β)* **Benützung von Normalschliffen.** Dieselben sind sehr zu empfehlen, da sie ein rasches und bequemes Zusammenstellen von Apparaturen ermöglichen, und da bei deren Benützung die einzelnen Apparaturteile leicht auswechselbar sind. Insbesondere für alle Arbeiten im Vakuum bieten die Normalschliffe außerordentliche Vorteile. — Vor allem werden Normal-

<sup>1</sup> Vgl. R. KUHN, P. GYÖRGYI und Th. WAGNER-JAUREGG: B. **66**, 317, 576, 1034 (1933). — H. **223**, 27 (1934). — ELLINGER und KOSCHARA: B. **66**, 315, 808, 1411 (1933). — KOSCHARA: B. **67**, 761 (1934).

<sup>2</sup> Eine allererste Anleitung zum Glasblasen vgl. in ARENDT-DOERMER: Technik der anorganischen Experimentalchemie, S. 156ff., Hamburg und Leipzig 1910. — Vgl. auch HERRMANN-KÜHLING: Anleitung zum Experimentieren, S. 58ff. Braunschweig 1904. — Ausführliche Beschreibung des Glasblasens: C. WOYTACEK: Lehrbuch der Glasbläserei. Berlin: Julius Springer 1932. — H. VIGREUX: Das Glasblasen im wissensch. Laboratorium und in der Industrie. Paris 1920.

schliffe mit einer Kegelverjüngung 1:10 benützt, wobei dieselben folgenden Röhrendurchmesser besitzen: Nr. 000: 4 mm, Nr. 00: 5 mm, Nr. 0: 8 mm, Nr.  $\frac{1}{2}$ : 10 mm, Nr. 1: 12 mm, Nr. 2: 15 mm, Nr. 3: 20 mm usw. (jede nachfolgende Größe bis Nr. 10 um je 5 mm mehr). — Größere Kolben versieht man mit einem Mantelkonus Nr. 3, größere Kühler, Fraktionieraufsätze usw. mit einem Innenkonus Nr. 3; für kleinere Kolben, Kühler, Aufsätze usw. verwendet man die Normalschliffe Nr. 2 oder 1 usw. Für besonders große Apparaturen (5 l-Kolben usw.) verwendet man entsprechend große Schliffe. Von großer Wichtigkeit sind auch die *Verbindungsschliffe*, bei denen z. B. ein Mantelkonus Nr. 3 an einen Innenkonus Nr. 2 angeschmolzen ist, oder ein Mantelkonus Nr. 2 an einem Innenkonus Nr. 3 usw. Auf diese Weise kann man z. B. einen größeren Kolben mit Mantelkonus Nr. 3 gegebenenfalls mit einem kleinen Fraktionieraufsatz mit Innenkonus Nr. 2 verbinden usw.

In den Abbildungen 21, 28, 32, 37, 39, 40, 47 u. a. sind Normalschliffe eingezeichnet, doch sind naturgemäß fast überall dort, wo bei anderen Abbildungen Gummistöpsel oder Schlauchstücke zur Verbindung eingezeichnet sind, Normalschliffe verwendbar, also z. B. in den Abbildungen 27, 30, 32 usw. — Ferner sind Thermometer mit Normalschliff Nr. 1 für Destillationen im Vakuum sehr zu empfehlen. Die Hälse der zu benützenden Aufsätze müssen dann natürlich alle gleiche Länge haben.

**γ) Behandlung von Glasschliffen und Glashähnen.** Dieselben werden meist unter Anwendung von Fettungsmitteln benützt. Bei Schliffen, die ohne Fettungsmittel verwendet werden (insbesondere bei Glasstöpselflaschen) kommt es vielfach zum Festsitzen der Schliffstelle.

*Lockerung von festsitzenden Glasstöpseln.* Befeuchten der Schliffstelle mit Wasser oder Säuren oder längeres Einstellen in diese; Klopfen mit Holz führt meist zu allmählicher Lockerung, vielfach erst nach längerer Manipulation; Erhitzen des äußeren Glasteiles durch Reiben mit einer Schnur oder indem man heißes Wasser darüber laufen läßt oder durch direktes Erhitzen in einer kleinen leuchtenden Flamme.

*Zusammenhalten von Glasschliffen.* Beide Schliffteile sind mit Glashäkchen zu versehen, die mit Stahlfedern (Spiralen) verbunden werden.

*Fettungsmittel* für Glashähne, sowie in der Regel auch für die eigentlichen Glasschliffe zu verwenden. Empfohlen wird zumeist wasserfreies Lanolin; dagegen sind Vaseline, Fette, Öle wegen stärkerer Flüchtigkeit bzw. Ranzigwerden nicht verwendbar (jedenfalls nicht für Vakuumapparaturen). Für höhere Temperaturen ist Lanolin allein zu weich, und wird je nach der Temperatur mit

steigenden Mengen weißem Wachs gemischt, bis zu dem Verhältnis 1:2<sup>1</sup>. Auch für Hochvakuumapparaturen sehr brauchbar, da es fast keine Dampfspannung besitzt<sup>2</sup>. Für manche Zwecke wurde auch dickflüssige Phosphorsäure empfohlen. Schliffstellen für hohe Temperaturen dichtet man nach KEMPF<sup>3</sup> durch Einreiben mit Graphit (z. B. durch Bestreichen mit einem mittelharten Bleistift).

*Hahnfett für gewöhnliche Zwecke* (nicht für Hochvakuum). Mischung von 1 Teil Lanolin mit 1 Teil Gummilösung (Parakautschuk in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Toluol gelöst durch allmähliches Quellenlassen und Zusatz von Lösungsmittel bis eine homogene gelatinöse Masse entstanden ist, auf 50 g Kautschuk etwa 1 l Lösungsmittel); größere Zähigkeit wird durch Zusatz von etwas Kolophonium erzielt.

*Durchführung der Fettung* (insbesondere für Vakuumapparaturen). Die Schliffstelle wird mit nicht zu viel Fett bestrichen und dieses durch vorsichtiges Erwärmen über der Flamme gleichmäßig verteilt; die Schliffteile müssen völlig durchsichtig sein.

*Verbindung von Glasröhren*. Statt mit Schlifften kann man bei Hochvakuumapparaten die Glasröhren vielfach in der Weise miteinander verbinden, daß ein passendes Glasrohr über die beiden Teile gezogen und das Ganze sodann mit *Picein* eingedichtet wird (unter leichtem Anwärmen). Dasselbe ist nicht spröde und haftet auch auf Metall, Holz usw.

δ) **Reinigung von Glasgeräten**. *Mechanische Reinigung*. Schonung der Glaswände erforderlich, daher Auskratzen mit Metalldrähten usw. nach Möglichkeit zu vermeiden. Anwendung von Röhrenbürsten verschiedener Länge, Größe und Konstruktion, ferner von Federn, Holzstäbchen usw., unter Spülung mit warmem Wasser.

*Chemische Reinigung*. Bei fettigen Gefäßen: Lauge, Chromschwefelsäure oder organische Lösungsmittel (man hält zu diesem Zweck gebrauchte Lösungsmittel bereit, die des öfteren benützt werden können und eventuell auch wieder regenerierbar sind). Bei Gefäßen, die mit anorganischen und auch manchen organischen Substanzen belegt sind: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Bei Gefäßen, an denen harzartige Substanzen haften: organische Lösungsmittel sowie Chromschwefelsäure; bei besonders hartnäckigen Harzen: Auskochen mit einem organischen Lösungsmittel unter Rückflußkühlung oder mit Chromschwefelsäure. Reinigung der Gefäße von außen gleichfalls von Wichtigkeit. Zum Schluß Nachspülen mit destilliertem Wasser und Aufhängen auf besonderen Trockengestellen.

ε) **Sonstiges**. Ankleben von Etiketten auf Glasgefäßen: Dextrin- oder Gummilösung; zweckmäßiger Weise wird die Außenfläche nach der Beschreibung mit Dammarharz oder Schellacklösung (in Spiritus) bestrichen. — Schreiben auf Glas: Fettstifte; die betreffende Glasstelle soll gut entfettet sein und wird zuerst erwärmt. —

<sup>1</sup> Siehe HANSEN in HOUBEN-WEYL I. S. 604. — Vgl. auch STOCK: B. 47, 3124 (1914).

<sup>2</sup> Vgl. B. 55, 780 (1922): Mischung von Bienenwachs, Lanolin und Vaselin.

<sup>3</sup> KEMPF: J. pr. (2) 78, 207 (1908).

Zum Ätzen von Glas: Glastinte (z. B. von MERCK, Darmstadt), die gut entfettete und sodann beschriebene Stelle wird in der Flamme erwärmt. — Mattieren von Glasscheiben: Eine Mischung von 10 g Bariumsulfat, 10 g Ammoniumfluorid und 12 g Flußsäure wird mittels eines Pinsels aufgestrichen und eintrocknen gelassen.

## 2. Porzellengeräte.

Von Wichtigkeit erscheint das *Kitten* gebrochener Porzellengeräte (Pistille oder Nutschen usw.). Bleiglätte wird mit soviel Glycerin gemischt, daß eine weiche plastische Masse entsteht und damit die Bruchstellen bestrichen (wird auch in der Wärme oder durch Säuren usw. nicht angegriffen). Dichtung mit dem Universal kitt: 4 Teile Alabastergips und 1 Teil fein pulverisiertes arabisches Gummi in einer kalt gesättigten Boraxlösung zu einem dicken Brei angerührt (erhärtet erst nach 1–1½ Tagen). Ist auch zum Kitten anderer Materialien (Bein, Horn, Steingut, Holz usw.) geeignet, verträgt aber keine Nässe<sup>1</sup>.

## 3. Behandlung von Kork und Kautschuk.

*Kork* benützt man (außer zum Verschließen von Flaschen) entweder in Form von Stöpseln zur Verbindung von kolbenartigen Gefäßen mit Glasröhren oder in Form längerer zylindrischer Stücke (sogenannter Topeten) zur Verbindung von Glasröhren (in beiden Fällen nach dem Bohren).

Vor der Benützung eines Korkes (auch vor dem Bohren desselben) muß derselbe weich gemacht werden: Walzen des Korkes am Laboratoriumstisch mit Hilfe eines Brettchens unter genügend starkem Druck oder mittels einer Korkpresse; falls bei dieser nicht zugleich ein Walzen des Korkes erfolgt, muß vorsichtig gepreßt und der Kork gedreht werden.

*Korkbohren.* Verwendung eines Korkbohrersatzes; eventuell Korkbohrmaschine. Der Korkbohrer wird mit Natronlauge oder Glycerin befeuchtet (oder auch in der Flamme erwärmt); sodann wird auf einer festen Unterlage senkrecht unter dauerndem Drehen gebohrt; am besten von beiden Seiten. Kleine Bohrlöcher: Durchbrennen mittels eines glühenden Stahldrahtes. Erweiterung von Bohrlöchern mittels einer Rundfeile.

*Dichtung von Korken.* Gegen Entweichen von Gasen und Dämpfen (z. B. organischer Lösungsmittel, wie Äther usw.) Chromgelatine<sup>2</sup>. Man löst 4 Teile Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, filtriert und setzt 1 Teil Ammoniumbichromat zu; Aufstreichen mittels eines Pinsels auf die zu dichtenden Stellen und zwei Tage dem Lichte aussetzen. Oder Wasserglas mit aufgeschlemmtem Asbest und eintrocknen lassen. Dichten gegenüber wäßrigen Flüssigkeiten: Aufstreichen von geschmolzenem Paraffin (von nicht zu hohem Schmelzpunkt), oder Kollodiumlösung (gelöst in etwas Alkohol, Zusatz von Äther).

<sup>1</sup> Hinsichtlich verschiedener Kitten, Klebmittel usw. vgl. ARENDT-DOERMER (l. c. S. 433); vor allem O. LANGE: Chemisch-technische Vorschriften. Leipzig: Spamer.

<sup>2</sup> Nach NEUMANN: B. 18, 3061 (1885).

*Kautschukstöpsel* werden im Prinzip ebenso wie Korkstöpsel angewendet, doch insbesondere dann, wenn dieselben nicht unmittelbar mit organischen Lösungsmitteln oder deren Dämpfen in Berührung kommen, und weiterhin, wenn auf besonders gutes Dichten Wert zu legen ist (wie z. B. beim Arbeiten im Vakuum).

Das *Bohren von Gummistöpseln* erfolgt am besten auf einer Drehbank. Die Bohrröhren müssen sehr scharf sein und werden am besten mit Glycerin befeuchtet. Während des Bohrens wird der Gummistöpsel festgehalten und allmählich nachgeschoben. Kleine Bohrlöcher werden auch hier durchgebrannt. Beim Einsetzen von Glasröhren usw. in die Bohrlöcher, sowie beim Einsetzen der Gummistöpsel selbst soll stets mit etwas Glycerin geschmiert werden. Der Praktikant mache sich dies möglichst bald zur selbstverständlichen Gewohnheit.

*Kautschukschläuche*. In verschiedenster Stärke und Ausführung zu verwenden. Vakuumschläuche mit besonders starker Wandung und meist relativ engem Lumen. Druckschläuche, mit Stoffeinlage versehen.

Zur Verbindung mit Glasröhren sollen die Schläuche stets mit Glycerin befeuchtet werden (insbesondere die Vakuumschläuche). Aufbewahren von Gummischläuchen (und Gummistopfen usw.) unter destilliertem Wasser oder auch mit Glycerin befeuchtet oder in einer Atmosphäre von Ammoniumcarbonat.

*Verschlüsse von Gummischläuchen*. Quetschhähne, Schraubenquetschhähne oder Glaskugelverschlüsse (indem in einen passenden, meist relativ dünnen (unbenützten) Schlauch eine Glaskugel eingesetzt wird; durch Drücken an der Kugel erfolgt die Flüssigkeitsentnahme; insbesondere geeignet für Büretten oder Spritzflaschen).

#### 4. Metallgeräte.

*Verwendung von Metallgeräten*. Metallgefäße zur Durchführung gewisser chemischer Operationen: Schalen und Kolben aus Platin, Silber, Kupfer, Nickel usw., Kupfergeräte meist in verzinnem Zustand. Spateln zum Arbeiten mit festen Substanzen aus Platin oder Nickel, von verschiedener Größe und Form. Hilfsgerätschaften wie insbesondere Klammern usw. aus Eisen.

*Rostschutzmittel*. 5 Teile Paraffinöl und 8 Teile Lanolin (wasserfrei) gut verrieben und mittels eines Lappens aufgetragen. — Anstreichen mit Eisenlack.

*Reinigung verrosteter Gegenstände*. Mechanisches Abbürsten mit einer Drahtbürste, Einlegen in Petroleum und Abreiben; Schmiergelpapier. Lockerung festsitzender Schraubengewinde durch Einlegen in Petroleum, Erhitzen der festsitzenden Stelle, Schraubstock. *Metallklammern*: Gute Ölung der Gewinde soll nie versäumt werden, da dadurch die Bruchgefahr für einzuspannende Glasgeräte wesentlich vermindert wird; Metallklammern sollen nur verwendet werden, wenn sie mit Korkplatten belegt oder die Glasgeräte mit Schlauchstücken usw. geschützt sind.

*Kitten von Metall an andere Materialien.* Zum Einkitten von Glasröhren in Metallröhren dient am besten Bleiglätte-Glycerin (vgl. Kitten von Porzellan); man läßt die gekitteten Röhren bis zum völligen Trocknen ruhig liegen. Unter den in Betracht kommenden Metallen läßt sich nur Platin vollkommen mit gewöhnlichem Glas vereinen (Einschmelzen), Chrom-Nickel-Drähte mit Bleiglas.

## 5. Sonstiges.

*Schwarzfärben von Tischen sowie Holzgeräten* (säurefest). Lösung I (86 g Kupferchlorid, 67 g Kaliumchlorat, 33 g Ammoniumchlorid in einem Liter Wasser gelöst) und Lösung II (600 g Anilinchlorhydrat in 4 Liter Wasser) werden kurz vor Gebrauch gemischt und etwa viermal mit eintägigen Pausen aufgestrichen; dann einige Tage im Licht stehen lassen, mit lauwarmem Wasser abwaschen, nach dem Trocknen mit einem Gemisch von 1 Vol. Terpentinöl und 1 Vol. Leinfirnis einreiben, bis das Holz mit Leinöl gesättigt ist. Nach einigen Tagen Ölüberschuß abreiben. (Weitere Rezepte vgl. VANINO.<sup>1</sup>)

## Anhang II.

# Handhabung ätzender, giftiger und leicht brennbarer chemischer Stoffe usw.

## 1. Ätzende Substanzen.

Schutz des Gesichtes (insbesondere der Augen) und Hände gegen das Verspritzen der Substanzen. Vornahme der betreffenden Operation im Digestorium, dessen vordere Scheibe herabgezogen ist, Hände bei der Manipulation mit Handschuhen zu schützen. Kalischmelze, Arbeiten mit Oleum usw. Bei Verätzungen mit starken Säuren oder kaustischen Alkalien wasche man zunächst stets gründlich mit Wasser, dann mit Bicarbonatlösung bzw. verdünnter Essigsäure. Bei Verätzungen mit organischen Substanzen suche man dieselben mit reichlichen Mengen eines organischen Lösungsmittels (Alkohol, Benzol usw.) zu entfernen.

## 2. Giftige Stoffe.

Falls man mit solchen *in fester oder flüssiger Form* umzugehen hat, wird nach Durchführung der Operation insbesondere auf die Säuberung der Hände sowie des Arbeitsplatzes zu achten sein. Stoffe, die bereits bei Berührung der Haut giftig wirken (wie Dimethylsulfat), müssen sofort mit einem geeigneten Lösungsmittel (Alkohol usw.) entfernt werden. Falls man mit giftigen oder

<sup>1</sup> L. VANINO: Handbuch der präparativen Chemie. I. Bd. Stuttgart: Enke.

stark reizenden *Gasen* (Reizung der Luftwege oder der Augen) zu tun hat, muß unter einem guten Abzug oder im Freien gearbeitet werden (eventuell Schutz durch Gasmasken): Chlor, Brom, Stickoxyde, Kohlenoxyd, Blausäure, Phosgen usw. Bei Unfällen ärztliche Behandlung erforderlich.

### 3. Explosible Stoffe und Arbeiten im Vakuum sowie unter Druck.

Schutz der Augen durch Brillen mit starken Gläsern. Beim Evakuieren noch nicht benützter Exsiccatoren, beim Arbeiten mit Einschmelzröhren, Druckflaschen usw. Explosive Substanzen zunächst stets in kleinen Mengen prüfen.

### 4. Leicht entzündliche Stoffe.

Die üblichen Vorsichtsmaßregeln sind streng einzuhalten. Lösungsmittel usw. sollen nie in der Nähe einer Flamme stehen. Insbesondere größere Vorratsflaschen sollen nie auf den Arbeitstischen herumstehen. Zum Erhitzen leicht entzündlicher Stoffe (insbesondere niedrig siedender Lösungsmittel wie Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff usw.) verwendet man insbesondere elektrische Heizvorrichtungen (vgl. S. 14) oder gut überprüfte Sicherheitsbrenner. Zu beachten ist, daß sich die Dämpfe solcher Lösungsmittel häufig nicht sofort in der Atmosphäre verteilen, sondern zu Boden sinken und dort weiterstreichen („kriechen“); daher notwendig, daß beim Destillieren von Äther, Petroläther usw. das Auffanggefäß (angeschlossene Saugflasche) mit einem Schlauch verbunden wird, der die Dämpfe zum Fußboden führt, so daß sie nicht auf den Laboratoriumstisch gelangen. Vorsicht beim Umfüllen von Äther. Trichter mit langem und engem Hals dürfen nicht verwendet werden (Reibung an den Glaswänden bedingt Entzündungsgefahr, Ätherperoxyd). Vorsicht beim Arbeiten mit Natrium oder Kalium (oder auch Natriumamid), besonders beim Zersetzen von Reaktionsgemischen, bei denen dieselben verwendet wurden, mit Wasser (gegebenenfalls unter  $\text{CO}_2$  vorzunehmen).

*Laboratoriumsbrände.* Bei Entzündung kleinerer Mengen Lösungsmittel in einem Gefäß: Darüberdecken einer Holzplatte oder Porzellanschale usw. führt in der Regel zum raschen Ersticken der Flamme. Falls das Gefäß springt oder in anderer Weise brennendes Lösungsmittel sich über den Arbeitsplatz ergießt verwendet man kleine Löscharparate, und zwar entweder kleine  $\text{CO}_2$ -Bomben oder kleine Apparate, die mit niedrigen chlorierten Kohlenwasser-

stoffen gefüllt sind<sup>1</sup>. Bei größeren Bränden: Ersticken mit Kohlen- säure, ferner Sand, Asbestscheiben. Die üblichen größeren Feuer- löschapparate nur im bestimmten Notfall verwenden. Falls mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel brennen, führt natürlich Spritzen mit Wasser nicht zum Ziel. Nach dem Löschen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen ist wegen eventueller Phosgen- bildung gründlich zu lüften. Erste Maßregel bei Bränden: Gas- hähne schließen und eventuell herumstehende Lösungsmittel ent- fernen, Ruhe bewahren.

*Verbrennungen.* Bestreichen mit Leinöl (gegebenenfalls auch andere Öle) oder Brandsalbe. Entfernung von Verunreinigungen (z. B. aus Ölbädern) durch Waschen mit Leinöl.

### Anhang III.

## Allgemeine Laboratoriumseinrichtungen und -Anordnungen.

### (Organisatorisches zum Laboratoriumsbetrieb).

Insbesondere für Laboratorien von beschränktem Ausmaße (mit etwa 6—12 Mitarbeitern) erscheint es sehr zweckmäßig, in erhöhtem Maße allgemeine Einrichtungen vorzunehmen, etwa folgendermaßen: In einem gesonderten Raum eine Anzahl spezieller kleiner Arbeits- plätze für die einzelnen Praktikanten, im übrigen in bestimmten Räumen (oder an besonderen Plätzen) allgemeine Einrichtungen unterzubringen, wo bestimmte Apparaturen dauernd aufgebaut sein können und zur sofortigen Verwendung bereit sind; auf diese Weise große Zeitersparnis möglich, und daher größere Leistungsfähigkeit. Sinngemäße Anordnung notwendig. Unbedingte Aufrechterhaltung der Ordnung erforderlich. Obwohl derartige allgemeine Einrichtungen bis zu einem gewissen Ausmaße vielfach vorhanden sein werden, erscheint es mir nicht überflüssig, auf einige prinzipiell wichtige Anordnungen eigens hinzuweisen, und zwar insbesondere auf *ständige Einrichtungen*.

### 1. Allgemeine Einrichtungen für die Durchführung von Reaktionen.

*Allgemeine Apparate.* Eine Anzahl von Rückflußkühlern (am besten mit Normalschliff), Wasserturbine oder kleiner Elektromotor mit Anschluß an einen vertikalen Stab, der eine Anzahl von Schnur- scheiben trägt (zum unmittelbaren Anschluß an die Rührvorrich- tungen); ein komplettes Rührwerk (etwa gemäß Abb. 17). Eine Hydrierapparatur samt allem Zubehör.

<sup>1</sup> MACURA empfiehlt zu diesem Zweck eine gewöhnliche Syphon- flasche zu  $\frac{3}{4}$  mit Tetrachlorkohlenstoff zu füllen und aus einer CO<sub>2</sub>-Bombe Kohlensäure mittels eines Reduzierventiles unter etwa 2 At. Druck einzupressen. An das Mundstück mittels Druckschlauches und Ligatur eine Metall- oder Glasdüse ansetzen. Syphonmäßige Verwendung.

## 2. Allgemeine Einrichtungen für die Aufarbeitung von Versuchen und zur Reinigung von Substanzen.

*Extraktionseinrichtungen.* Für Ausschüttelungen werden die Scheidetrichter am besten in einem eigenen Holzgestell untergebracht (am einfachsten ein Brett mit Löchern von verschiedener Größe für die Aufnahme der Schütteltrichter, an einem zweiten Brett montiert (auf diese Weise auch Vermeidung von Glasbruch und einfache Ordnunghaltung). Extraktionsapparate für feste Substanzen sowie Flüssigkeiten (falls der Arbeitsrichtung entsprechend) in Batterieform zu montieren. Apparaturen zum Regenerieren von Lösungsmitteln (Ätherdestillation usw.).

*Destilliereinrichtungen* für Operationen unter Atmosphärendruck. Liebigkühler für gewöhnliche Destillation zum sofortigen Anschluß von passenden Kolben parat. Apparatur zur Dampfdestillation.

*Vakuumeinrichtungen* (am besten in einem Raum). Gewöhnliche Vakuumanlagen (vgl. Abb. 9a) mit Wasserstrahlpumpen. Vakuumverdampfungsanlage (vgl. S. 66). Größere Apparatur zur Fraktionierung im Vakuum, bestehend aus Liebigkühler und Fraktioniervorstoß (etwa gemäß Abb. 28); dabei Geräte mit Normalschliff unbedingt zu empfehlen, die übrigen Apparaturteile (Fraktionierkolonne, Kolben) sind dann je nach dem beabsichtigten Zweck, leicht anzusetzen. Hochvakuumanlage (vgl. Abb. 10). Kleinere Apparaturen für Vakuumdestillation und Sublimation für den jeweiligen Gebrauch zusammenzustellen.

*Einrichtungen zum Umkrystallisieren* (auf einem allgemeinen Arbeitsplatz). Kleine Flaschen mit den erforderlichen Lösungsmitteln. (diese niemals in dünnwandigen Kolben aufbewahren). Geräte zum Umkrystallisieren in Laden zur sofortigen Verwendung parat halten (kleine Trichter, Bechergläser, Schalen, Eprovetten, Saugtrichter mit Zubehör, passende Filter, Glasstäbe, Tropfrohre, Abpreßstäbe, Tonstücke, Spateln, komplettes Zubehör zum Mikroumkrystallisieren usw.); Dampftrichter; Vakuumanlage zum Absaugen und kleine Vakuumverdampfungsanlage (vgl. S. 67) samt Zubehör, Exsiccatoren und andere Trocknungseinrichtungen; Schmelzpunktapparat samt Zubehör und anderes.

## 3. Allgemeine analytische und physikalisch-chemische Einrichtungen.

Verbrennungsofen für C-H-Bestimmung sowie für N-Bestimmung nach DUMAS. Apparate für Methoxyl-, Acetylgruppenbestimmung usw. Alle Apparate sollen dauernd gebrauchsfertig sein. Daher muß auch alles Zubehör (wie Reagenzien usw.) ständig erneuert werden.

*Titrationstisch.* Auch für das organisch-chemische Arbeiten ist von großer Wichtigkeit, daß alle maßanalytischen Einrichtungen ständig gebrauchsfertig vorhanden sind. Automatische Büretten.

*Physikalisch-chemische Einrichtungen.* In einem besonderen Raum unterzubringen, der verdunkelt werden kann. Meßapparate vor dem Verstauben schützen. Komplettes Zubehör stets parat halten.

## Anhang IV.

## Leitlinien für die Protokollführung und Veröffentlichung.

### 1. Protokollführung.

Jeder Praktikant soll sogleich, sobald er mit der Arbeit im organisch-chemischen Laboratorium (ebenso natürlich bei der Durchführung experimental-wissenschaftlicher Untersuchungen überhaupt) dazu angehalten werden, ein Tagebuch zu führen, in das die Versuche mit allen Beobachtungen, der Art der Aufarbeitung usw., am besten schlagwortartig eingetragen werden (Versuchsprotokolle; daneben in einem eigenen Literaturheft Eintragung der zugehörigen Literaturangaben<sup>1</sup>).

Die Versuchsprotokolle sollen alle Einzelheiten bei der Durchführung eines Versuches oder einer chemischen Operation enthalten; also z. B. bei der Durchführung einer Reaktion unter Erhitzen: Beginn des Anheizens, Zeitpunkt der Erreichung der Siedetemperatur, Dauer des weiteren Erhitzens, Dauer des Erhaltens, Badtemperatur, Beobachtungen, die auf den Reaktionsverlauf schließen lassen (wie Entwicklung von Gasen), Art der verwendeten Apparatur usw.; oder bei Destillationen in Form einer Tabelle mit folgendem Kopf:

Fraktion	Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur (Intervalle)	Haupt-siedepunkte	Destillierdauer der Einzel-fractionen	Menge	Aussehen der Fraktionen usw.
Nr.	mm Hg					g	

ferner Angaben über die verwendete Apparatur usw. Ähnliche Protokollierung bei Sublimationen. Bei anderen Operationen analoge sinngemäße Notizen; auch z. B. beim Umkrystallisieren von großer Wichtigkeit. Alle diese Angaben können für die Wiederholung der betreffenden Versuche oder Operationen von größter Bedeutung sein. Die Protokollierungen sind während eines Versuches oder sofort nach Beendigung desselben vorzunehmen; man verlasse sich nie auf sein Gedächtnis. Dasselbe gilt für die Bezeichnung von Substanzen, Mutterlaugen, Fraktionen usw.

Es erscheint weiterhin von großer Wichtigkeit, das Wesentliche aus den Versuchsprotokollen in gewissen Zeitabschnitten übersichtlich (in Form von Tabellen usw.) zusammenzustellen, um sich so einen Überblick über die bereits durchgeführten Versuche

<sup>1</sup> Hinsichtlich einer Anleitung zur Benützung der organisch-chemischen Literatur vgl. GATTERMANN-WIELAND, Praxis des organischen Chemikers.

zu verschaffen. Auf diese Weise wird man auch zur Zeit auf Lücken in der Untersuchung aufmerksam.

## 2. Publikationstechnik.

Das Bestreben, eine möglichste Verbilligung der chemischen (und auch sonstigen naturwissenschaftlichen) Zeitschriften zu erzielen, macht eine kurze und prägnante Art der Veröffentlichung notwendig; es sind daher gewisse Anforderungen sachlicher sowie formeller Natur an eine Publikation zu stellen. Die des öfteren herausgegebenen Richtlinien für die Aufnahme wissenschaftlicher Arbeiten in Zeitschriften sollen daher streng eingehalten und durchgeführt werden, wie auch aus der Stellungnahme der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte „zur Frage der medizinischen und naturwissenschaftlichen Zeitschriften“ (August und November 1933) ersichtlich ist.

### **Inhalt der Publikationen (Anforderungen sachlicher Natur).**

Jeder Autor lege sich zunächst sehr gewissenhaft die Frage vor, ob die gewonnenen Ergebnisse tatsächlich publikationsreif sind und ob deren Veröffentlichung auch der Kritik der engeren Fachkollegen standzuhalten vermag. In diesem Sinne soll daher nur das publiziert werden, was eine wirkliche Bereicherung für die Wissenschaft darstellt und außerdem einen gewissen Abschluß erreicht hat. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß nicht jedes Laboratoriumsergebnis, auch wenn es mit viel Arbeit und Mühe gewonnen wurde, zur Veröffentlichung geeignet ist. Vor allem sind Berichte über Arbeiten ohne positives wissenschaftliches Resultat zu vermeiden; gegebenenfalls wird ein gelegentlicher kurzer Hinweis im Rahmen einer ähnlichen Arbeit oder eine kurze „Notiz“ von Vorteil sein, da sich dann andere Autoren die nochmalige Bearbeitung des betreffenden Themas ersparen können. Die Aufnahme von Monographien, Festschriften, umfangreichen Habilitationsschriften werden von den Redaktionen der Zeitschriften mit Recht abgelehnt (die letztgenannten können in stark gekürzter Form aufgenommen werden). Der Inhalt von Dissertationen kann in kurzer Form wiedergegeben werden, falls dieselben überhaupt wertvolle Ergebnisse enthalten. Ebenso sollen Arbeiten rein theoretischer oder spekulativer Natur in experimental-naturwissenschaftlichen Zeitschriften keine Aufnahme finden.

### **Abfassung der Publikationen (Anforderungen formeller Natur).**

In erster Linie sind weitschweifige Darstellungen unbedingt zu

vermeiden<sup>1</sup>. Die Abfassung soll gemäß gewissen Leitlinien vorgenommen werden, wie im folgenden eingehender auseinandergesetzt wird.

a) Allgemeines.

**Stilistisches.** Die Vorwürfe, die gegenüber dem Stil wissenschaftlicher Publikationen gemacht werden, sind vielfach leider nur allzu berechtigt. Die Bemühungen O. v. LIPPMANNs gegen die Stilwidrigkeiten in wissenschaftlichen Zeitschriften sind daher sehr zu begrüßen. Es sei hier auf die zahlreichen, der Literatur entnommenen Beispiele, die der genannte Autor zusammengestellt hat, hingewiesen<sup>2</sup>; im folgenden nur einige wenige den erwähnten Zusammenstellungen entnommene Beispiele:

1. **Wort-ungeheuer** („Ersparnis“ an Bindestrichen usw.): Succinationen, Diesterreaktion, Hochtontone, Naßwegkohlenstoffbestimmung, Acidomischsalze, Orceineinkristalle, Arsenatanion-enspaltung, Kesselspeisewasseranalysendarstellungsmethode.

2. **Grobe grammatische Fehler:** Zinkblende läßt sich schwer in sein Oxyd überführen. — Die Verbindung wird jetzt auf seine Wirksamkeit geprüft. — Die Angabe stammt von N., eines sonst zuverlässigen Forschers. — N. war sicher einer der ersten Fachgroßen.

3. **Falsche und absonderliche Wortbildungen:** Ein Abfuhrmittel für die Lösung erübrigt sich, das vorhandene Rohr genügt. — Bei der sauren Zuendestillation erhält man . . . — Rühmlich ist die gute Verträglichkeit des Mittels. — Der Verstorbene, auch vielfach patentierte Chemiker . . . — Die emulgierte Synthese verläuft aber ganz anders.

4. **Falsche Bilder und Vergleiche:** Hier ergibt sich der verborgene Pferdefuß der Methode.

5. **Falscher oder unlogischer Wortausdruck:** Das Chlor leiteten wir unter lebhafter Rührung ein. — Unsere radioaktiven Überlegungen zeigen . . . — Diese neue Theorie erklärt die unerklärbaren Vorgänge.

---

<sup>1</sup> Während die rein chemischen Zeitschriften diese Grundsätze zumeist schon seit längerer Zeit ziemlich weitgehend befolgen, findet sich (ganz abgesehen von rein deskriptiven Wissenschaften) in den Zeitschriften anderer Experimentalwissenschaften (also in biologischen, medizinischen, physiologischen Zeitschriften, insbesondere auch in der botanischen und zoologischen Literatur) zum großen (manchmal sogar überwiegenden) Teile eine außerordentliche Weitschweifigkeit der Darstellung, und zwar sowohl bei der Schilderung der Versuche, als auch bei der Wiedergabe der Ergebnisse; daran werden meist ausführliche theoretische Erwägungen und Diskussionen angeknüpft, wobei vielfach die Breite der Darstellung zum Wert und zur Bedeutung der Ergebnisse in argem Gegensatz steht.

<sup>2</sup> O. v. LIPPMANN: Z. angew. Chem. **36**, 306 (1923); **38**, 547 (1925); **40**, 925 (1927); **41**, 159 (1928); **42**, 156 (1929); **43**, 349 (1930). Naturwissenschaften **22**, 235 (1934).

— Unsere Temperatur ist 50°, wo andere Pilze schwer fortkommen. — Das aus den Hoden von N. isolierte Spermin. — Der unter dem Insulin aufgespeicherte Zucker.

6. Falsche und verworrene Beschreibungen: Die Ausbeute war größer, als sie in Wirklichkeit gefunden wurde. — Wir stellten diese Studien im Säuglingsalter an. — Die Amylose ist ein Mehl in unlöslicher Form, aus dem die lösliche entsteht. — Dabei erfolgt Energiezuwachs in Form oxydativer Synthese.

**Sonstiges.** Wiedergabe von Analysen und Messungsergebnissen vgl. unten. Darstellung von Ergebnissen in Tabellen und Kurven vgl. unten. *Literaturangaben* werden am zweckmäßigsten in Form von Fußnoten gegeben, unter Anführung des Autors (falls derselbe nicht schon im Text genannt ist), ohne Titel der Arbeit, mit Angabe der Band-, Seiten- und Jahreszahl. Nur bei Büchern ist Titelangabe notwendig. Zur Anführung der Zeitschriften sollten einheitlich die in BEILSTEINS Handbuch üblichen Abkürzungen benutzt werden; in anderen Fällen soll nur soweit abgekürzt werden, daß der Name der betreffenden Zeitschrift noch zweifelsfrei entnehmbar ist. Bei schwerer zugänglichen Literaturstellen ist die Anfügung des zugehörigen Zitates aus dem Chemischen Zentralblatt oft von großem Nutzen; z. B.:

1. B. 27, 1801 (1894).
2. A. 310, 55 (1900).
3. J. pr. (2) 51, 100 (1895).
4. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1921, 154 (C. 1923, I 944).

Die *Formelschreibung* soll zweckmäßig sein und zugleich der Forderung nach Raumersparnis Rechnung tragen. Seitenketten werden daher nicht herausgestellt sondern in Klammer gesetzt. Ferner werden häufiger angeführte Verbindungen mit einer römischen Zahl bezeichnet und auf diese Bezug genommen, ohne daß also der Name oder die Formel der betreffenden Verbindung nochmals genannt zu werden braucht. Die Namen chemischer Verbindungen sind sinngemäß mit Bindestrichen zu versehen, wodurch dieselben besser lesbar werden (vgl. oben).

#### b) Art der Abfassung von Publikationen.

Jeder Autor muß sich dessen bewußt sein, daß seine Veröffentlichung in erster Linie für die Fachleute auf dem betreffenden engeren Forschungsgebiet geschrieben sein soll. Bei genügender Beherrschung dieses Grundsatzes wird jede Weitschweifigkeit leicht zu vermeiden sein. Sowohl im theoretischen Teil als auch bei der Wiedergabe der Versuche und experimentellen Tatsachen ist eine knappe Formulierung anzustreben.

Insbesondere bei chemischen Publikationen hat sich seit langem eine bestimmte Art der Anordnung entwickelt und bewährt, die

eine übersichtliche und klare Darstellung ermöglicht, nämlich eine scharfe Trennung in einen theoretischen und einen experimentellen Teil. Der erstgenannte enthält die Problemstellung, den Anschluß an die Literatur, die Wiedergabe der gewonnenen Ergebnisse sowie eine kurze und klare Skizzierung des Weges, auf dem dieselben gewonnen wurden. Im experimentellen Teil sind die Versuche, deren Aufarbeitung, die Analysen, physikalisch-chemischen Messungen usw. kurz anzuführen. Eventuell ist zum Schluß eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse anzufügen.

**Theoretischer Teil.** Historische Einleitungen sind unbedingt zu vermeiden, da diese in Büchern, Monographien usw. zur Darstellung gelangen. Die *Fragestellung* ist durch wenige Sätze klarzulegen. Zum Anschluß an frühere Bearbeitungen des Themas (eigene sowie anderer Autoren) genügt ein kurzer Hinweis mit der Charakterisierung der Art der Fortsetzung des Themas; ferner wird auf die letzten zusammenfassenden Literaturzusammenstellungen (in Monographien, Handbüchern, „Ergebnissen“ usw.) zu verweisen sein. Sodann schildert man in knapper Form die bei der betreffenden Untersuchung gewonnenen *Ergebnisse* und bringt dieselben in übersichtlicher Weise zur Darstellung, so daß die gewonnenen *neuen* Befunde dem Leser sofort klar werden. Die Zusammenfassung der Hauptergebnisse in Tabellen oder Kurven ist dabei zweckmäßig; zu vermeiden ist jedoch die mehrfache Darstellung im Text *oder* in Form von Tabellen *oder* Kurven. Die ausführliche Entwicklung von Arbeitsprogrammen usw. ist zu vermeiden; gegebenenfalls hat ein kurzer Hinweis zu genügen.

**Experimenteller Teil.** Für diesen ist entweder gänzlich oder zum großen Teil Kleindruck zu verwenden, insbesondere für Methodik, Protokolle und andere weniger wichtige Teile. Das Wesentliche erscheint dann durch normalen Druck hervorgehoben. Eine ausführliche Darstellung der *Methodik* wird nur dann von Wert sein, wenn sie wesentlich Neues enthält. Im übrigen genügt völlig ein kurzer Hinweis. Die *Schilderung der Versuche* hat möglichst knapp zu erfolgen, am besten im Telegrammstil. Von jeder Versuchsart bzw. jedem Tatsachenbefund braucht nur ein Beispiel angeführt werden. Die Ergebnisse anderer analoger Versuche sind in knapper Form in Tabellen oder Kurven wiederzugeben. Natürlich wird man für jede Versuchsart, jedes Präparat usw. nur ein gleichartiges Bild, bzw. eine Kurve usw. anwenden. Bei Abbildungen wird eine kurze, aber erschöpfende Unterschrift die nochmalige Beschreibung im Text erübrigen. Ferner ist eine weitschweifige Diskussion von Ergebnissen, die aus Tabellen oder Kurven für den Fachmann ohne

weiteres ersichtlich sind, unbedingt zu vermeiden; gegebenenfalls genügt ein kurzer Hinweis auf gewisse Einzelergebnisse. Im folgenden sollen noch einige der Originalliteratur entnommene Beispiele angeführt werden, in welcher Weise chemische Substanzen zu beschreiben sind, und wie deren Analysenwerte und physikalischen Messungsergebnisse usw. wiederzugeben sind:

*Beispiel I: Lactoflavin* stellt braunorange gefärbte, feine Nadeln dar, die mitunter zu kugeligen Drusen vereinigt sind und zwischen gekreuzten Nicols etwa gerade Auslöschung zeigen. Beim Erhitzen im BERL-Block (zugeschmolzenes Röhrchen) tritt von etwa  $240^{\circ}$  an zunehmende Dunkelfärbung und bei  $267^{\circ}$  (korr.  $271^{\circ}$ ) Zersetzung unter Sintern ein.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei  $100^{\circ}$  über Phosphor-pentoxyd 5 Stdn. getrocknet.

2,329 mg Sbst.: 4,61 mg  $\text{CO}_2$ , 1,14 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,005 mg Asche. —  
2,344 mg Sbst.: 4,575 mg  $\text{CO}_2$ , 1,15 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,025 mg Asche. —  
2,242 mg Sbst.: 0,299 ccm N ( $22^{\circ}$ , 752 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$  (376). Ber. C 54,4 H 5,33 N 14,9  
Gef. C 53,98, 53,81, H 5,48, 5,54, N 15,24

*Colorimetrische Bestimmung* im Stufen-Photometer (C. ZEISS):  
Konzentrat. der Lösung (Wasser) = 0,095%, Schichtdicke = 0,25 cm,  
Wellenlänge = 470 m $\mu$  (Farbfilter S 47). Durchlässigkeit = 51 %,  $\epsilon = 1,17$ .

*Beispiel II: Wiedergabe sonstiger Analysenzahlen und phys.-chem. Messungen:*

a) 0,0945 g Sbst. (aus Benzol umkrystallisiert): 0,1355 g AgJ (nach ZEISEL). — 0,0800 g Sbst. in 21,29 g Benzol:  $\Delta = 0,050^{\circ}$ .

Ber.  $\text{OCH}_3$  12,82, Mol.-Gew. 379. Gef.  $\text{OCH}_3$  12,94, Mol.-Gew. 376,2.

b) 18,690, 10,115 mg Sbst.: 1,33, 0,73 ccm  $\text{CH}_4$  ( $18^{\circ}$ , 744 mm, Zerewitinoffbestimmung in Pyridin).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NO}_9$  (353,2). Ber. 1 OH 4,82. Gef. 1 OH 4,07, 5,04.

c) 0,0180 g Sbst. in 0,1791 g Campher:  $\Delta = 9^{\circ}$  (nach RAST)  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_7$ . Ber. Mol.-Gew. 430,24. Gef. Mol.-Gew. 423.

d) 0,0161 g Sbst.: 0,83 ccm 0,1-n. KOH (Bromthymolblau).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_9$ . Ber. Äqu.-Gew. 376. Gef. Äqu.-Gew. (zweibasisch) 385.

e)  $d_4^{24} = 1,049$ ,  $n_D^{24} = 1,5640$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (202,11 | $\bar{5}$ ). Ber. M.-R. 59,35. Gef. M.-R. 63,00 (Exaltat. 3,65).

f) 0,0266 g Sbst. in 1,0209 g Wasser, 0,5 dm-Rohr,  $17^{\circ}$ :  $\alpha_D = +0,36^{\circ}$ ;  
 $[\alpha]_D^{17} = +27,63^{\circ}$ .

In analoger Weise werden auch die sonstigen Angaben anzuordnen sein.

**Zusammenfassung der Ergebnisse.** Ist bei kurzen Arbeiten überflüssig, bei längeren Arbeiten (solche über  $1\frac{1}{2}$  Druckbogen werden bei chemischen oder biochemischen Zeitschriften wohl kaum noch aufgenommen), insbesondere solchen mehr biologischer oder physiologischer Natur, zweckmäßig. Dieselbe soll möglichst kurz sein (allerhöchstens eine Druckseite) und nur die wirklich wichtigen und wesentlichen Ergebnisse enthalten. Es ist eine bekannte Erfahrungstatsache, daß der Wert einer Arbeit in der Regel um so größer ist, je kürzer und präziser man die Ergebnisse zusammenfassen kann, während halbe oder weniger wichtige Ergebnisse eine ausführliche Zusammenfassung als „notwendig“ erscheinen lassen.

## Sachverzeichnis.

- Abdunsten 63.  
Abpressen 91, 95.  
Absaugen 91 ff.  
Absaugrohr 64.  
Absaugtrichter 93.  
Absorption, von Gasen 43 ff., 64.  
— von Lösungsmitteln 64.  
Absorptionsmittel 64.  
Absorptionsspektrum 13.  
Aceton 33, 34, 75, 84.  
Adsorbat, Trennung 102.  
— Elution 102, 103, 106.  
Adsorption 9.  
— von Gasen 20, 23.  
— als Reinigungsmethode 99 ff.  
— fraktionierte 106.  
— auswählende 107.  
Adsorptionsaffinität 101, 103.  
Adsorptionsmethode, zur Vakuum-  
erzeugung 23.  
— zur Reinigung organischer Sub-  
stanzen 100, 107.  
— Anwendbarkeit 103, 107.  
— zur Enzymreinigung 104.  
— zur Zerlegung von Substanz-  
gemischen 104.  
Adsorptionsmittel, für Gase 24.  
— zur Entfärbung 85.  
— zur Trennung von Substanzen  
101, 105.  
Adsorptionsrohr 101.  
Adsorptionsverdrängung 103, 107.  
Adsorptionsvermögen 101, 103.  
Adsorptionswert 105.  
Äther 33, 75.  
— Destillation 20, 116.  
— Reinigung 34.  
— Verwendung 39.  
— Entfernung 61.  
— Absorption 64, 67.  
— als Extraktionsmittel 76, 79.  
— als Krystallisationsmittel 83, 84.  
Ätherdampfdestillation 68.  
Ätzkalk 33, 64.  
Aldehyde, Abtrennung 8.  
Alkoholdampfdestillation 69.  
Alkohole, Abrennung 8, 34.  
— Entwässerung 33, 34.  
— Dehydrierung 37.  
— Absorption 64.  
— Lösungsvermögen 75.  
— als Extraktionsmittel 76.  
— als Krystallisationsmittel 83, 84.  
Aluminiumoxyd, als Adsorptions-  
mittel 85, 101, 105.  
Aluminiumspäne, zur Badfüllung  
15.  
Ameisensäure 83.  
Analyse organ. Subst. 13.  
Anorganische Substanzen, Löslich-  
keit 75.  
Asbest, als Filtermasse 87, 92.  
— als Adsorbens 105.  
Atomgruppen, Best. 5, 11.  
Auskrystallisieren 87 ff.  
Aussalzen 76, 89.  
Ausschütteln 79.  
Auswaschen 91, 94.  
Autoklav 39.  
Baboscher Trichter 14.  
Badflüssigkeiten 15.  
Bäder 14, 15.  
— für Destillationen 51, 61.  
Basen, Abtrennung 8.  
Benzin 39.  
Benzindampfdestillation 68.  
Benzol 33, 75.  
— Reinigung 34.  
— Verwendung 36.  
— als Extraktionsmittel 76, 77, 79.  
— als Krystallisationsmittel 83, 84.  
Bleicherde 85, 101.  
Bolus alba 85, 105.  
Bombenröhren 38.  
Bombenwasserbad 38.  
Brechungsvermögen 12.  
Büchner-Trichter 92.

- Capillarhahn 28, 57.  
 Capillarheber 79.  
 Chlorcalcium, zur Abtrennung von  
   Alkoholen 8, 34.  
   — für Kältemischungen 17, 19.  
   — als Trockenmittel 30, 31, 34,  
     51, 62, 64, 96.  
 Chlorcalciumexsicicator 96.  
 Chloroform 33.  
   — als Extraktionsmittel 75, 76,  
     79, 81.  
   — als Krystallisationsmittel 83, 84.  
 Chromatogramm 102, 104.  
 Claissen-Kolben 53.  
 Colorimetrie 12.  
  
 Dampfautoklav 39.  
 Dampfbad 14.  
 Dampfeinleitung 68, 69, 86.  
 Dampfentwickler 14, 69.  
 Dampfrichter 86.  
 Dehydrierung 36, 37.  
 Derivate, Darstellung 1.  
   — Substitutionsderivate 1, 3.  
   — funktionelle 1, 4.  
   — zwecks Reinigung von Sub-  
     stanzen 82, 90.  
 Destillation 47 ff.  
   — Verlauf 51.  
   — fraktionierte 52.  
   — im Vakuum 53.  
   — Leistungsfähigkeit 62.  
   — mit gesättigtem Wasserdampf  
     68.  
   — mit überhitztem Wasserdampf  
     70.  
   — Protokollierung 117.  
 Destillationsgefäße 48, 53.  
 Destillationstechnik 50, 60.  
 Destillieraufsätze 48, 55, 68.  
 Destillierkolben 48, 53.  
 Destillierkühler 19, 49, 56.  
 Destilliervorlagen 50, 56.  
 Dialyse 81.  
   — von Enzymlösungen 106.  
 Dichtung, von Vakuumapparaten  
   28.  
   — von Autoklaven 39.  
 Differentialmanometer 44.  
 Drehungsvermögen, optisches 12.  
 Druckflasche 39.  
 Druckpumpe, Verwendung 63, 87.  
 Durchflußextraktor 78.  
 Eindunsten 63.  
 Einhänggekühler 19, 20.  
 Einschmelzröhren 38.  
 Eis, für Kältemischungen 17.  
 Eisenfeile, zur Badfüllung 15.  
 Eisessig 33, 83.  
 Eistrichter 93.  
 Elektrische Heizkörper 14, 60.  
   — Heiztrichter 14.  
 Elementaranalyse 10.  
 Elution 102, 103, 106, 107.  
   — auswählende 107.  
 Emulsion, Entmischung 76, 77.  
 Entfärbung 85, 86.  
 Entlüftungshahn 28, 57, 61.  
 Entmischung 76, 77.  
 Enzyme, Reinigung 104 ff., 107.  
   — Extraktion 106.  
   — Freilegung 106.  
 Enzymeinheiten 105.  
 Enzymgemische, Zerlegung 107.  
 Enzymwerte 105.  
 Erhitzen, direktes 13.  
   — in Kolben 13.  
   — in Bädern 14, 15.  
   — in Röhren 16.  
 Essigester, Reinigung 34.  
   — Darstellung 35.  
   — Lösungsvermögen 75.  
   — als Extraktionsmittel 76.  
   — als Krystallisationsmittel 84.  
 Eutervorlage 57, 58.  
 Evakuierung 21.  
 Exsicicator 96.  
 Extraktion, fester Stoffe 77.  
   — von Flüssigkeiten 79.  
   — von Enzymen 106.  
 Extraktionsapparat, von Claus-  
   nitzer 78.  
   — von Rademacher 78.  
   — von Soxhlet 78.  
   — von Thielepape 78.  
   — von Kutscher-Steudel 80.  
   — von Stephani-Böcker 81.  
 Extraktionsdialysator 82.  
 Extraktionsmittel 75.  
   — Auswahl 76.  
 Extraktionstechnik 76.  
 Exzenter 40, 46.  
  
 Fasertonerde 101.  
 Fettungsmittel 109.  
 Filterplatte 92.

- Filterstäbchen 93, 97.  
 Filtrieren 86.  
 Flanschenschliff 66, 73.  
 Flüssigkeits-Extraktor 79, 80.  
 Föhn 63.  
 Fraktionieraufsätze 48, 55.  
 Fraktioniereuter 55, 57, 58.  
 Fraktionierkurve 53.  
 Fraktionierte Destillation 52.  
   — Krystallisation 98.  
   — Adsorption 106.  
 Fraktioniervorlagen 50, 56, 57 ff.  
 Fuller-Erde 85.  
  
 Gasabsorption 43, 44.  
 Gase, Darstellung 29.  
   — komprimierte 29.  
   — Reinigung 29.  
   — Trocknung 30.  
   — indifferente 61, 62, 67, 72, 82, 92.  
 Gasentwicklung 29.  
 Gaskondensationsgefäße 20, 27.  
 Gasometer 30, 43, 62.  
 Gasstrommesser 43.  
 Gastechnik 29 ff.  
 Glasblasen 108.  
 Glasgeräte 108, 110.  
 Glashähne 109.  
 Glaskugelverschluß 112.  
 Glasquirl 87.  
 Glasscheiben, Schneiden 108.  
   — Mattieren 111.  
 Glasschliffe 108, 109.  
 Glassinternutsche 92.  
 Glasstöpsel, Lockerung 109.  
 Glastinte 110.  
 Glaswolle, als Filtermasse 92.  
 Gleitdialysator 82.  
 Glycerin, als Badflüssigkeit 15.  
   — als Extraktionsmittel 106.  
 Graphitbad 15.  
  
 Hahnfett 110.  
 Hahnvorstoß 57.  
 Halbmikrodestillation 56.  
 Hauptlauf 52.  
 Heizkörper 14, 60.  
 Heizmantel 58, 60.  
 Hexalin 83.  
 Hochvakuum, Erzeugung 22, 23.  
   — Anlagen 27.  
   — Fett 28, 110.  
 Hochvakuum-Destillation 53.  
 Hydrierungsapparate 45, 46.  
  
 Impfkrystalle 88.  
 Implosion 50.  
 Indifferente Gasatmosphäre, beim  
   Destillieren 62.  
   — — beim Sublimieren 72.  
   — — bei der Dialyse 82.  
   — — beim Umkrystallisieren 97.  
 Interferometrie 12.  
 Isoprenlampe 37.  
  
 Kältemischungen 17, 35, 93.  
 Kältenutsche 94.  
 Kahlbaum-Aufsatz 48.  
 Kaliumcarbonat (Pottasche), als  
   Trockenmittel 51.  
   — zur Abscheidung von Alko-  
   holen 76.  
 Kaliumhydroxyd, als Trocken-  
   mittel 51.  
 Kautschuk, Behandlung 111.  
 Kettenlampe 37.  
 Kieselgur 85.  
 Kieselsäure, aktive 24.  
 Kieselsäuregel 24.  
 Kippscher Apparat 29.  
 Kitte 111, 113.  
 Kjeldahl-Aufsatz 68.  
 Klärungsmethoden 85, 106.  
 Kohle, aktive 24.  
 Kohlensäure, feste 17, 24.  
 Kolloidgele, als Adsorptionsmittel  
   105.  
 Kolonnen 49.  
 Kombinationsmethode, zur Va-  
   kuumerzeugung 24.  
 Kondensation,  
   — von Gasen 20.  
   — des Dampfes 18.  
 Kondensationsmethode, zur Va-  
   kuumerzeugung 23, 24.  
 Kondensationsreaktionen 1, 2.  
 Konstitutionsermittlung 5, 6.  
 Kork, Behandlung 111.  
 Krystallform 88.  
 Krystallisation 82 ff, 87.  
   — durch Abdunsten 88.  
   — durch Aussalzen 89.  
   — öliger Substanzen 89.  
   — fraktionierte 98.  
   — bei verschiedenen Tempera-  
   turen 99.  
 Kühler 18, 19, 49, 56.  
 Kühlgefäß 17, 20, 34.

- Kühlmittel 16, 17.  
 Kühlrohr 20.  
 Kühlschlange 34.  
 Kühlschrank, Verwendung 17, 88.  
 Kühlung, von Flüssigkeiten 16.  
 — des Dampfes 18, 49, 56, 68.  
 — bei Reaktionen 32, 34, 35.  
 Kugelkühler 19.  
 Kupfersulfat, als Trocknungs-  
 mittel 34, 51.
- Laboratoriumsbrände 114.  
 Laboratoriumseinrichtungen 115.  
 Liebig-Kühler 19, 20, 49.  
 Ligroin 34.  
 — als Extraktionsmittel 75.  
 — als Krystallisationsmittel 83.  
 Löschapparate 114.  
 Lösen 86.  
 Löslichkeit 9, 76, 84.  
 — anorganischer Substanzen 75.  
 Löslichkeitsproben 84.  
 Lösungsmittel, Verdunstung 18,  
 63, 64, 67.  
 — Trocknung 33.  
 — Indifferenz 33, 84.  
 — Absorption 64, 67.  
 — zur Extraktion 75, 76.  
 — Mischung 83, 84, 89.  
 — zum Umkrystallisieren 83, 84.  
 — als Krystallverbindungen 84.  
 — bei Adsorptionen 85.  
 Lovibond-Tintometer 13.  
 Luft, flüssige 17, 24, 62.  
 Luftbad 14, 39, 41.  
 Luftkühlung 18, 20.
- Manometer, für Vakuummessung  
 24, 25.  
 — für Druckmessung 40.  
 Metallbäder 15.  
 Metallgeräte 112.  
 Methanol, als Elutionsmittel 103.  
 — siehe Alkohole.  
 Mischungsoperationen 40.  
 Mischungsschmelzpunkt 12.  
 Mikrodestillation 50.  
 — im Vakuum 55.  
 Mikrodosenexsiccator 96.  
 Mikroextraktion 79, 81.  
 Mikrofraktionierkolben 55.  
 Mikrofraktioniervorlagen 59, 60.  
 Mikronutsche 93.
- Mikroröhrenexsiccator 97.  
 Mikrosublimation 72, 73, 74.  
 Mikrotrichter 87.  
 Mikro-Umkrystallisieren 87.  
 Mikrozentrifugalnutsche 95.  
 Mutterlauge, Abtrennung 91.  
 — Verarbeitung 92, 99.  
 — Verwertung 96.
- Nachlauf 52.  
 Natrium, zum Trocknen 34, 51.  
 Natriumchlorid, für Kälte-  
 mischungen 17.  
 — zum Aussalzen 76, 89.  
 Natriumsulfat, zum Trocknen 34,  
 51.  
 Nebel, zum Auswaschen 92, 94.  
 Normalschliffe 28, 35, 53, 108.
- Ölbad 15, 39, 41, 61.  
 Ölpumpe 22, 27.  
 Operationen, chemische 13 ff.
- Papinscher Topf 39.  
 Paraffin, zur Absorption von Lö-  
 sungsmitteln 64.  
 Paraffinbad 15, 61.  
 Paraffinöl, für Bäder 15.  
 Perkolator 77.  
 Petroläther 75.  
 — Reinigung 34.  
 — zum Extrahieren 76, 79.  
 — zum Umkrystallisieren 83.  
 — als Krystallisationsmittel 83,  
 84, 88, 90.  
 — bei der Adsorption 102, 103.  
 Phenole, Abtrennung 8.  
 Phosphorpentoxyd, als Trocken-  
 mittel 30, 34, 51, 62, 64.  
 Picein 110.  
 Porzellangeräte 111.  
 Porzellannutsche 92.  
 Presse 95.  
 Protokollführung 117.  
 Publikationstechnik 118.  
 Pukallfilter 91.  
 Pyknometer 12.  
 Pyroreaktionen 2, 37.
- Quecksilberpumpe 22, 23, 27, 28.  
 Quecksilberverschluß 38, 43.  
 Quetschhahn 69, 112.

- Reaktionen (organisch-chemische),  
   Charakteristik 1.  
 — Bedeutung von Temperatur und  
   Druck 32.  
 — Durchführung 32 ff.  
 — in homogenen Systemen 33 ff.  
 — unter Destillation 35.  
 — unter Rückflußkühlung 35.  
 — unter Druck 37 ff., 43, 45, 46.  
 — unter Schütteln 40.  
 — unter Rühren 40, 41.  
 — mit Gasen 43.  
 Refraktometer 12.  
 Regenerierungsblock 72, 97.  
 Rieselturm 30, 44, 45.  
 Röhrenexsiccator 96, 97.  
 Rosesche Legierung 15.  
 Rostschutzmittel 112.  
 Rückflußkühlung 18, 19, 35.  
 Rückschlagventil 26.  
 Rührautoklav 43.  
 Rührer 42.  
 Rührwerk 42, 43.  
  
 Sandbad 15.  
 Saug-Eprouvette 19.  
 Saugstäbchen 93, 97, 98.  
 Saugtopf 92.  
 Säuren, Abtrennung 8.  
 Schäumen, bei der Destillation 61,  
   66, 71.  
 Schaumfänger 65, 66.  
 Schießkasten 38.  
 Schießofen 38.  
 Schlangenkühler 19, 20.  
 Schmelzpunkt 12, 84, 98.  
 Schnelldialysator 82.  
 Schüttelbirne 45, 46.  
 Schüttelmaschine 40.  
 Schüttelmethoden 40 ff., 77.  
 Schüttelofen 41.  
 Schutztrichter 64.  
 Schwanzzahn 26, 57.  
 Schwefelkohlenstoff 14, 33, 34, 75.  
 Schwefelsäure, als Badflüssigkeit  
   15.  
 — für Kältemischungen 17.  
 — als Trockenmittel 30.  
 Schwefelsäureexsiccator 96.  
 Schwimmexsiccator 67.  
 Sedimentierzentrifuge 94.  
 Separator 36.  
 Sicherheitsbrenner 13.  
  
 Siebzentrifuge 94.  
 Siedecapillaren, nach Knoebel 51.  
 — für Vakuumdestillation 53, 54,  
   65.  
 Siedesteinchen 51.  
 Siedeverzug, Aufhebung 51, 53,  
   54.  
 Silica-Gel 24, 101.  
 Sinterglasnutsche 92.  
 Soxhlet-Apparat 77, 78.  
 Sperrhahn 56, 57.  
 Spiralkühler 20, 49.  
 Spitzkolben 54.  
 Stopfbüchse 43.  
 Strömungsgeschwindigkeit, Mes-  
   sung 43.  
 Sublimation 71 ff.  
 — im Vakuum 72.  
 — fraktionierte 74.  
 — Leistungsfähigkeit 74.  
 — Technik 74.  
 — Protokollierung 117.  
 Sulfonierung 3.  
 — Apparatur 36.  
 Synthese, organische 1.  
  
 Talkum, als Adsorptionsmittel 85,  
   101, 105.  
 Tetrachlorkohlenstoff 33.  
 — Reinigung 34.  
 — Verwendung 36, 115.  
 — als Extraktionsmittel 76, 81.  
 — als Krystallisationsmittel 84.  
 Tetralin 83.  
 Tierkohle, Verwendung 83, 101.  
 Toluol 83.  
 Tonplatten, Verwendung 95.  
 Trennung, organischer Substanzen  
   8, 9.  
 Trockenapparate 30, 96, 97.  
 Trockenrohr 30.  
 Trockenturm 30.  
 Trocknen, von Gasen 30, 31.  
 — von Lösungsmitteln 33, 34.  
 — von Flüssigkeiten 50, 51.  
 — fester Substanzen 96, 97.  
 Tropfzerteiler 78.  
 Tropfrohr 87.  
 Tropftrichter 29, 35, 36, 41, 44,  
   68, 98, 101.  
  
 Überhitzer 70.  
 Überhitzung, Vermeidung 14.

- Überhitzung, bei der Destillation 52.  
 Überhitzungsmethoden 16, 36, 37.  
 Überlaufvorrichtungen 14.  
 Umfällen 89.  
 Umkrystallisieren 84 ff.  
 — in indifferenten Gasatmosphäre 97.  
 — fraktioniertes 98.  
 U-Röhren 20, 62.  
 — zur Gasreinigung 30.  
  
 Vakuumanlage 26, 27.  
 Vakuumdestillation 53 ff.  
 — Technik 60.  
 — schäumender Substanzen 61.  
 — hitzeempfindlicher Substanzen 62.  
 Vakuumdestillierkolben 54.  
 Vakuummessung 24.  
 Vakuummeter 25.  
 Vakuumpumpen 21.  
 Vakuumreservoir 26.  
 Vakuumsublimation 72 ff.  
 Vakuumtechnik 21 ff.  
 — Handhabung 28.  
 Vakuumverdampfungsanlagen 66.  
 Ventilator 63, 64.  
 Verbindungsschliffe 53, 109.  
 Verbrennungen 115.  
 Verdampfung 62 ff.  
 — im Vakuum 64.  
 — bei der fraktionierten Krystallisation 98, 99.  
 Verdunstung, zur Erzielung tiefer Temperatur 18.  
 — mit Hilfe von Absorptionsmitteln 64.  
  
 Verdunstung, im Vakuum 67.  
 — bei der fraktionierten Krystallisation 99.  
 Verdunstungskasten 63.  
 Veresterung 4.  
 — Apparatur 36.  
 Versprühen 66, 92.  
 Verunreinigungen, Entfernung 84.  
 Volmer-Pumpe 22.  
 Vorlage 50, 56.  
 — nach Gautier 58.  
 — nach Brühl 59.  
 — nach Konowalow 59.  
 — nach Haehn 60.  
 Vorlauf 52.  
 Vorrückraum 22.  
  
 Warmwassertrichter 86.  
 Waschflasche 30.  
 Wasserbad 14.  
 Wasserdampfdestillation 67 ff.  
 Wasserfänger 36.  
 Wasserstrahlpumpe 21, 26, 64.  
 Wasserstrahlpumpenvakuum, Messung 24.  
 — Anlage 26.  
 Widmer-Kolonnen 49, 55.  
 Wittsche Filterplatte 92, 94.  
 Woodsche Legierung 15.  
 Wulfsche Flasche 26.  
  
 Xylol 83.  
  
 Zentrifugieren 94 ff.  
 Zucker, als Adsorptionsmittel 101.

### **Berichtigung.**

Zu Seite 34, Zeile 24 von oben:

„oder Na“ ist zu streichen, da im System Natrium-Tetrachlorkohlenstoff bei Erschütterungen (Stößen usw.) Explosionen vorkommen können (vgl. Staudinger: Zeitschrift f. Elektrochem. 1925, 540; Ang. Chem. 35, 657, 1922).

Bernhauer, Einführung.