

Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik

Von

Professor Dr. Konrad Bernhauer

Direktor des Instituts für Biochemie und Nahrungsmittelchemie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

Zweite,
völlig neu bearbeitete und vermehrte Auflage

Mit 88 Abbildungen



Springer-Verlag Wien GmbH

ISBN 978-3-662-01853-8 ISBN 978-3-662-02148-4 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-02148-4

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

© 1942 Springer-Verlag Wien
Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag OHG. in Vienna 1942

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

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 wird¹ wesentlich hinaus; das Büchlein soll daher auch dem weiter Fortgeschrittenen dienlich sein.

3. Während in den großen Handbüchern der organisch-chemischen Arbeitsmethoden² 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.

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

² HOUBEN-WEYL: Die Methoden der organischen Chemie, I. Bd., Leipzig: Thieme 1925. — H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen. Berlin: Springer 1922 (in den letzten Neuauflagen 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.

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

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

Chemiker instand 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.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die vorliegende Neuauflage wurde in größeren Teilen völlig umgearbeitet. Vor allem wurden die seit dem Erscheinen der ersten Auflage gemachten neueren Erfahrungen möglichst vollständig berücksichtigt, wenn auch zum Teil nur andeutungsweise, aber doch so, daß sich der Leser durch die Literaturangaben leicht weiter zurechtfinden wird.

Die Umarbeitung der Neuauflage betraf u. a. das *einleitende Kapitel*, in dem Bedeutung und Ziel des organisch-chemischen Arbeitens erläutert werden. Es wurden hier starke Kürzungen vorgenommen. Um nämlich in dieser Hinsicht etwas wirklich Ganzes und Abgerundetes bieten zu können, wäre eine so starke Erweiterung erforderlich gewesen, daß dies den Rahmen der vorliegenden Schrift allzusehr überschritten hätte. So aber mußte ich mich zwangsläufig mit Andeutungen begnügen.

Der erste und zweite Hauptteil der ersten Auflage wurden zu einem gemeinsamen Kapitel zusammengefaßt. Dadurch konnten Überschneidungen vermieden werden, zugleich wurde eine straffere und übersichtlichere Stoffanordnung ermöglicht. In diesem Abschnitt werden *die chemischen Operationen* im allgemeinen behandelt, also die Erhitzungs- und Kühlmethode, das Arbeiten bei vermindertem sowie erhöhtem Druck, unter Schütteln und Rühren, sodann das Arbeiten mit Lösungsmitteln sowie Gasen. Dabei wird nicht nur die diesbezügliche Arbeitstechnik samt den erforderlichen Geräten und Apparaten im allgemeinen dargestellt, sondern stets auch deren Anwendung bei der Durchführung organisch-chemischer Reaktionen.

Im zweiten Abschnitt gelangen die *Methoden und Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen* zur Darstellung. Dabei werden zunächst verschiedene vorbereitende Operationen kurz beschrieben, wie Zerkleinern und Sieben, Filtrieren und Zentrifugieren sowie Trocknen fester und flüssiger organischer Stoffe. Ausführlich besprochen wird sodann die Extraktion von festen Körpern und von Flüssigkeiten, die Reini-

gung organischer Substanzen durch Krystallisation, die Destillation und Sublimation unter Atmosphärendruck sowie im Vakuum auch unter Berücksichtigung der wichtigsten Spezialmethoden, wie z. B. der Molekulardestillation. Schließlich wird in einem Abschlußkapitel die Reinigung und Trennung organischer Körper durch die Adsorptionsmethode behandelt. Stets werden dabei einerseits die anzuwendenden Geräte und Apparaturen beschrieben und andererseits wird eine kurze Anleitung zu deren Benützung gegeben, sowie Methoden und Maßnahmen angeführt, die auch in schwierigeren Fällen zum Ziele führen können.

Ebenso wie in der ersten Auflage wird in ausführlichen *Anhängen*, die gleichfalls in vielen Einzelheiten ergänzt wurden, auf verschiedene chemische Geräte und Hilfsmittel eingegangen, so auf die Behandlung von Glas und Porzellan, von Kork und Kautschuk, auf die Herstellung verschiedener Kitte und Dichtungsmittel usw. Sodann wird die Handhabung ätzender giftiger, explosibler und leicht entzündlicher Stoffe besprochen; ferner werden allgemeine Laboratoriumseinrichtungen und -anordnungen beschrieben, die für die Organisation des Laboratoriumsbetriebes wichtig erscheinen. Schließlich werden noch Leitlinien für die Protokollführung und Veröffentlichung wissenschaftlicher Arbeiten gegeben.

Die Zahl der Abbildungen wurde gegenüber der 1. Auflage um 38 vermehrt und auch sonst war ich bemüht, die Neuauflage auf den neuesten Stand zu bringen.

Prag, im März 1942.

K. Bernhauer.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung. Charakteristik der organisch-chemischen Reaktionen und Operationen.

	Seite
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	2
2. Leitlinien der Konstitutionsermittlung organischer Substanzen	2
B. Isolierung und Reinigung organischer Substanzen	3
1. Isolierung und präparative Trennung organischer Substanzen	3
a) Trennung auf Grund verschiedener chemischer Eigenschaften	3
b) Trennung auf Grund verschiedener physikalischer Eigenschaften	5
2. Reinigung von Rohprodukten	5
C. Die Charakterisierung und Identifizierung organischer Substanzen	5
1. Bestimmung der physikalischen Konstanten einer organischen Substanz	6
2. Analyse organischer Substanzen	7

I. Die chemischen Operationen im allgemeinen.

A. Arbeiten bei erhöhter Temperatur (Erhitzungsmethoden)	7
1. Erhitzen in kolbenartigen Gefäßen	7
2. Erhitzen in Röhren	10
3. Durchführung von Reaktionen bei relativ niedrigen Temperaturen (bis zum Siedepunkt).	10
a) Allgemeine Reaktionsmethoden	11
b) Spezielle Reaktionsmethoden	12
4. Überhitzungsmethoden	13
a) Überhitzung in Röhren	13
b) Überhitzung unter Rückflußkühlung	14
B. Arbeiten bei tieferen Temperaturen (Kühlungsmethoden)	14
1. Kühlung von Flüssigkeiten	14
2. Kondensation gasförmiger Stoffe durch Kühlung	17
a) Kondensation des Dampfes siedender Flüssigkeiten	17
b) Kondensation von Gasen in engerem Sinne	19

	Seite
C. Arbeiten bei vermindertem Druck (Allgemeine Vakuumtechnik)	20
1. Art der Evakuierung	20
a) Vakuumpumpen	21
b) Adsorptions- und Kondensationsmethoden zur Hochvakuum- erzeugung	23
2. Vakuummessung	23
3. Prinzipielles über Vakuumanlagen	25
a) Anlagen für Wasserstrahlpumpenvakuum	25
b) Hochvakuumanlagen	26
4. Allgemeine Richtlinien für die Handhabung der Vakuumappa- raturen	26
D. Arbeiten unter erhöhtem Druck	28
1. Überdruck bei organisch-chemischen Reaktionen (Erhitzen unter Druck)	28
a) Einschmelzröhren und Druckflaschen	29
b) Autoklaven	30
2. Überdruck bei allgemeinen organisch-chemischen Operationen	31
E. Arbeiten unter Schütteln und Rühren	32
1. Schüttelmethode	32
2. Rührvorrichtungen	33
F. Arbeiten mit Lösungsmitteln	38
G. Arbeiten mit Gasen	43
1. Darstellung und Reinigung von Gasen	44
2. Durchführung von Reaktionen mit gasförmigen Stoffen	48
 II. Methoden und Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen.	
A. Vorbereitende Operationen	52
1. Zerkleinern und Sieben	52
2. Filtrieren und Zentrifugieren	53
a) Einfaches Filtrieren unter dem hydrostatischen Druck des Filtergutes	53
b) Absaugen (Filtrieren unter vermindertem Druck)	55
c) Filtrieren unter erhöhtem Druck	55
d) Abpressen	56
e) Zentrifugieren	56
3. Trocknen	58
a) Das Trocknen fester Stoffe	58
b) Das Trocknen von Flüssigkeiten und Lösungen	60
B. Extraktion	61
1. Allgemeines über Extraktionsmittel und Extraktionstechnik .	61
a) Trennung organischer von anorganischen Substanzen durch Extraktion	61
b) Auswahl der Extraktionsmittel	62
c) Allgemeine Extraktionstechnik	63

	Seite
2. Extraktion fester Körper	63
a) Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur	63
b) Extraktion bei erhöhter Temperatur (Digerieren)	64
c) Extraktion in kontinuierlichen Extraktionsapparaten	64
3. Extraktion von Flüssigkeiten	69
a) Ausschütteln	69
b) Kontinuierliche Flüssigkeitsextraktoren (Perforatoren)	69
c) Fraktionierte Verteilung	72
d) Anhang: Dialyse	73
C. Reinigung organischer Substanzen durch Krystallisation	74
1. Lösungsmittel und allgemeine Technik des Umkrystallisierens	74
2. Die Einzeloperationen des Umkrystallisierens	77
a) Allgemeine Reinigungsmethoden, Entfernung von Verunreinigungen, Entfärbungsmittel usw.	77
b) Lösen und Filtrieren	79
c) Auskrystallisieren	81
3. Trennung der festen Substanzen von der Mutterlauge	85
a) Absaugen	85
b) Zentrifugieren	88
c) Abpressen	89
d) Verwendung von Ton	89
e) Trocknen fester Substanzen	90
4. Spezielle Krystallisationsmethoden	91
a) Umkrystallisieren in indifferenten Gasatmosphäre	91
b) Die fraktionierte Krystallisation	92
D. Destillation	94
1. Die Destillation unter Atmosphärendruck	94
a) Destillierapparate	94
b) Destillationstechnik	98
2. Vakuumdestillation	101
a) Destillationsgefäße und Fraktionieraufsätze	101
b) Destilliervorlagen und Kühler	106
c) Technik der Vakuumdestillation	112
3. Molekulardestillation (Hochvakuumdestillation im engeren Sinn)	115
4. Verdampfung	118
a) Verdampfung bei Atmosphärendruck	119
b) Verdampfung im Vakuum	120
5. Wasserdampfdestillation	126
a) Destillation mit gesättigtem Wasserdampf	127
b) Destillation mit überhitztem Wasserdampf	129
c) Technik der Wasserdampfdestillation	129
E. Sublimation	131
1. Sublimieren unter Atmosphärendruck	131
2. Vakuumsublimation	132
3. Sublimationstechnik	133

	Seite
F. Reinigung und Trennung organischer Substanzen durch Adsorption	134
1. Anwendung der Adsorptionsmethode für wohl definierte organische Substanzen	135
a) Methodik	135
b) Anwendbarkeit der Adsorptionsmethode	140
2. Benützung der Adsorptionsmethode zur Enzymreinigung u. dgl.	142
a) Methodik	142
b) Anwendbarkeit der Adsorptionsmethode	144
Anhang.	
I. Die chemischen Geräte und Hilfsmittel im allgemeinen	145
1. Glasgeräte	145
2. Porzellangeräte	150
3. Behandlung von Kork und Kautschuk	151
4. Metallgeräte	153
5. Sonstiges	153
II. Handhabung ätzender, giftiger und leicht brennbarer chemischer Stoffe usw.	154
1. Ätzende Substanzen	154
2. Giftige Stoffe	154
3. Explosible Stoffe und Arbeiten im Vakuum sowie unter Druck	154
4. Leicht entzündliche Stoffe	154
III. Allgemeine Laboratoriumseinrichtungen und -anordnungen (Organisatorisches zum Laboratoriumsbetrieb)	156
1. Allgemeine Einrichtungen für die Durchführung von Reaktionen	156
2. Allgemeine Einrichtungen für die Aufarbeitung von Versuchen und zu Reinigung von Substanzen	156
3. Allgemeine analytische und physikalisch-chemische Einrichtungen	157
IV. Leitlinien für die Protokollführung und Veröffentlichung	157
1. Protokollführung	157
2. Publikationstechnik	158
a) Allgemeines	159
b) Art der Abfassung von Publikationen	161
Sachverzeichnis	164

Einleitung.

Charakteristik der organisch-chemischen Reaktionen und Operationen.

Die Arbeit im organisch-chemischen Laboratorium bzw. die dabei einzuhaltende prinzipielle Methodik ist durch eine Dreiteilung gekennzeichnet, 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 entfällt Punkt 1.

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. Auf die zahlreichen Kondensationsvorgänge und -methoden kann hier nicht näher eingegangen werden¹.

¹ Einen guten Überblick bietet C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig: J. A. Barth 1938.

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

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 (z. B. Halogenierung, Nitrierung, Sulfonierung), im zweiten Fall: Reaktionen bestimmter funktioneller Atomgruppen mit anderen organischen Verbindungen (z. B. Verätherung, Veresterung, Amidierung, Acylierung, Acetalisierung, Darstellung von Hydrazone, Oximen u. v. a.). Die funktionellen Derivate dienen vielfach zur Identifizierung organischer Substanzen, indem so auf präparativem Wege der Beweis für das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen erbracht wird.

2. Leitlinien der Konstitutionsermittlung organischer Substanzen¹.

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.

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.

¹ Vgl. H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl. Wien: Springer 1938. — HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie. Leipzig: Thieme 1925 bis 1941.

Es ist auch 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.

B. Isolierung und Reinigung organischer Substanzen.

Verlauf organisch-chemischer Reaktionen: fast nie Bildung reiner einheitlicher Substanzen; zumeist ist 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 analysereinen 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.).

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. entfernt¹. Vgl. dazu Tabelle 1.

¹ 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: Springer 1929.

Tabelle 1.

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	Alkalilauge	Salz	Dampfdestillation oder Extraktion	verdünnte Schwefel- säure oder Phosphor- säure
Säuren	Phenole, Ester Aldehyde, Ketone	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	Alkalilauge	Phenolate	Dampfdestillation oder Extraktion	verdünnte Schwefel- säure (Kohlensäure)
Alkohole (manche ali- phatische)	Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Ester	konz. Chlor- calciumlösung	CaCl ₂ - Additions- produkte	Extraktion (Ausschütteln)	Säuren oder Alkalien
Aldehyde und Ketone	Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Phenole, Säuren	konz. Natrium- Bisulfatlösung	NaHSO ₃ - Additions- produkte	Extraktion (Ausschütteln)	Sodalösung oder verd. Schwefelsäure
Basen	Kohlenwasserstoffe, arom. Halogen- und Nitro- körper, Alkohole, Phenole, Ester, Säuren	Säuren (H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄)	Salze	Dampfdestillation oder Extraktion	Alkalilauge

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 Einzelfractionen 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 ist entweder 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.

C. Die Charakterisierung und Identifizierung organischer Substanzen.

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

1. Bestimmung der physikalischen Konstanten einer organischen Substanz¹.

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 Substanz².

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 es wird die Färbung bestimmt, die bei 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

¹ Fast alle hierher gehörigen Methoden werden beschrieben in HOUBENWEYL: Die Methoden der organischen Chemie, Bd. I (1925) sowie in C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst Leipzig: J. A. Barth 1938. Einzelne Kapitel auch in folgenden Büchern: H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb., 6. Aufl., Wien: Springer 1938; ROST und EISENLOHR: Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig: Veit 1911; vgl. ferner LÖWE: Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, Dresden: Steinkopff 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: Springer 1926/27.

² 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.

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.

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. Auf Einzelheiten kann hier nicht näher eingegangen werden¹.

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.

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-

¹ Vgl. vor allem H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl. Wien: Springer 1938. Ferner HOUBEN-WEYL: Die Methoden der organischen Chemie, 1. Bd. Leipzig: Thieme 1925. — C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig: J. A. Barth 1938. — 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: Springer 1930. — SUCHARDA und BOBRANSKY: Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1929 u. a.

ordnung besonders zur Destillation hoch siedender Substanzen im Vakuum zu empfehlen. Statt der Luftbäder aus Metall oder Asbest werden auch Luftbäder aus Jenaer Glas (Supremazylinder) verwendet, die infolge ihrer Durchsichtigkeit eine einfache Beobachtung von Reaktionen gestatten. *Elektrische Heiztrichter*; Erzielung der jeweils gewünschten Temperatur durch Verwendung von Kohlenfadenlampen verschiedener Größe oder von Heizkörpern mit Widerstandsdraht. Anwendung: besonders zum Erhitzen (Abdestillieren usw.) von niedrig siedenden, leicht brennbaren Lösungsmitteln. Zur Vermeidung einer eventuellen Überhitzung (vor allem beim Abdestillieren von Schwefelkohlenstoff) empfiehlt sich die Benutzung einer Schale mit Wasser als Bad.



Abb. 1.
BABO-Trichter in
Metallzylinder.

Bäder für relativ niedrige Temperaturen:

Wasserbäder; Anwendung zum Erhitzen „auf dem siedenden Wasserbade“ (also im Dampf) oder „im Wasserbade“. Statt der meist üblichen Wasserbäder aus Kupfer wurden auch solche aus Duranglas empfohlen¹. Überlaufvorrichtungen bei Verwendung einfacher Töpfe oder Bechergläser als Wasserbäder

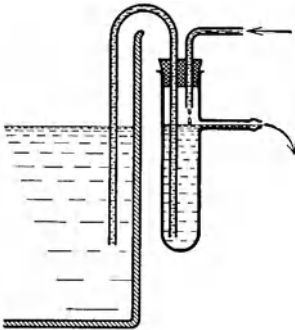


Abb. 2. Überlaufvorrichtung für
Wasserbäder nach FÖRSTER².



Abb. 3. Dampfbad.

vgl. Abb. 2. Ein neues Modell hat v. VIDITZ³ beschrieben. *Dampf-bäder* im engeren Sinne vgl. Abb. 3; auch hier befindet sich das zu erhitzende Gefäß entweder im Trichter eingesenkt oder auf

¹ Hersteller Glaswerk Schott & Gen., Jena.

² FÖRSTER: Chemiker-Ztg. **14**, 607 (1890); Fr. **30**, 219 (1891). Der eingezzeichnete Stopfen muß mit einem Schlitz versehen werden, damit ein dauerndes Funktionieren gewährleistet ist.

³ v. VIDITZ: Mikrochim. Acta [Wien] **2**, 209 (1937).

den Ringen desselben. Hinsichtlich Dampfentwicklern für Laboratorien vgl. S. 127/128.

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

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; sie werden daher jeweils am Orte der Besprechung der betreffenden Apparate behandelt.

Bäder für hohe Temperaturen: außer den Luftbädern besonders Sand- und Metallbäder. Als *Sandbäder* benützt man Metallschalen, die mit einer dünnen Sandschicht bedeckt sind, auf die das zu erhaltende 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. 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 Woodsche¹ (Schmp. 71°) oder Rosésche² Legierung (Schmp. 94°).

Elektrisch geheizte Luftbäder sind vielfach den Öl- oder Glycerinbädern vorzuziehen. Ein derartiges Heizgerät, das mittels eines

¹ Zusammensetzung: 4 Teile Wismut, 2 Teile Blei, 1 Teil Cadmium und 1 Teil Zinn.

² Zusammensetzung: 9 Teile Wismut, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn.

Rheostaten, Thermostaten oder Transformators auf wenige Grade konstant gehalten werden kann, wurde z. B. von MASTER¹ beschrieben.

Innenheizung der Gefäße. In manchen Fällen verwendet man mit Vorteil an Stelle von Bädern zur Beheizung von Gefäßen Schlangen, die in die zu beheizende Flüssigkeit eingebaut sind und durch die Dampf, Wasser von bestimmter Temperatur oder eine andere erwärmte Flüssigkeit hindurchgeleitet wird. Diese Art der Heizung ist besonders bei technischen Apparaturen in Verwendung. Zur Beheizung von Laboratoriumsgeräten kann vor allem der HÖPPLERsche *Ultrathermostat*² empfohlen werden; zum Umpumpen der Flüssigkeit durch die Schlangen bedient man sich bei größeren Apparaturen der *KPG-Umlaufpumpen* von Schott & Gen.; es kann dabei auch bei relativ hoher Temperatur gearbeitet werden³.

2. Erhitzen in Röhren.

Von dieser Erhitzungsart wird einerseits bei organisch-analytischen 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. — Hinsichtlich eines leicht selbst herzustellenden elektrischen Ofens aus Glas für Temperaturen bis zu 600° C, vgl. FRICKE u. MEYER⁴.

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

Bedeutung der Temperatur für die organisch-chemischen Reaktionen. Eine Reaktion zwischen organischen Substanzen findet entweder schon beim bloßen Zusammenbringen derselben oder aber in Gegenwart eines

¹ MASTER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 452 (1939). — Vgl. ferner PALKIN u. CHADWICK: Ebenda **11**, 509 (1939); Gerät besonders für Destillationen. — Vgl. auch Chemiker-Ztg. **63**, 72 (1939).

² Hersteller: Gebr. Haake, Medingen b. Dresden. — Beschreibung desselben vgl. REIF: Kältetechn. Anz. **13**, 123 (1938).

³ Vgl. dazu ALBRECHT: Chem. Fabrik **10**, 470 (1937).

⁴ FRICKE u. MEYER: Chem. Ztg. **66**, 53 (1942).

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* (oder unter Anwendung von Katalysatoren) arbeiten. In manchen Fällen muß die Reaktionstemperatur über den Siedepunkt der betreffenden Substanz gesteigert werden, um eine Reaktion zu erzielen; dabei arbeitet man entweder in geschlossenen Gefäßen, also *unter erhöhtem Druck* (vgl. S. 28 ff.), oder aber bei Atmosphärendruck unter *Überhitzung* der Dämpfe der betreffenden Verbindung (vgl. S. 13).

a) Allgemeine Reaktionsmethoden.

Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur. In diesem methodisch einfachsten Fall werden die zu reagierenden Verbindungen miteinander gemischt bzw. in geeigneten Solvenzien gelöst und verbleiben nun in einem passenden Gefäß (Kolben, Becherglas usw.) bis zur Beendigung der Reaktion (einige Minuten, Stunden, Tage oder Wochen). Falls zu starke bzw. unerwünschte Erwärmung stattfindet, ist zu kühlen (vgl. dazu S. 16).

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 (besonders in einem Bad, vgl. S. 8, 9) 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. 17). 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). — Es wurden auch Geräte für kleine Substanzmengen beschrieben, die nach Durchführung einer Reaktion unter Rück-

flußkühlung ein unmittelbares Abdestillieren des überschüssigen Stoffes ermöglichen¹.

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. 18) mittels eines mit Tropftrichter versehenen Destillieraufsatzes verbunden wird (vgl. Abb. 4).

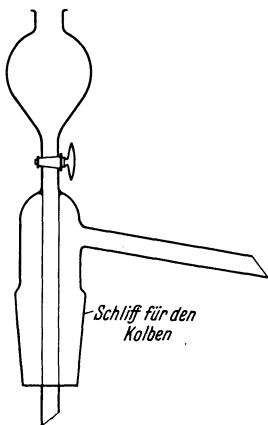


Abb. 4. Destillieraufsatz mit Tropftrichter.

Anwendung der Destillationsmethode zur Entfernung von störenden Stoffen (insbesondere des Wassers), die während

der Reaktion entstehen und deren weiteren Fortgang hemmen. Benützung eines *Wasserfängers*. Prinzip der Methode: Das entstehende Wasser wird mit Hilfe eines leichtflüchtigen Lösungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw.) abdestilliert. Das Destillat gelangt durch einen Kühler in den Wasserfänger (Separator), wird hier durch ein Trockenmittel vom Wasser befreit und gelangt sodann wieder in das Reaktionsgefäß zurück².

Die Apparatur ist auch zur Durchführung von Reaktionen im Vakuum verwendbar. Auch ist jeweils sinnmäßig vorzugehen, je nachdem ob das abzudestillierende Lösungsmittel schwerer oder leichter als Wasser ist. Für

¹ ERDÖS: Mikrochem. **24**, 278 (1938).

² Anwendung des Prinzips z. B. bei Veresterungen, Entwässerungen organischer Substanzen usw. (HULTMANN, DAVIS und CLARKE: J. Amer. chem. Soc. **43**, 366 [1921]) oder bei Sulfonierungen (H. MEYER: Liebigs Ann. Chem. **433**, 327 [1923]) u. a.

die Durchführung vieler derartiger Reaktionen eignet sich sehr gut der Extraktionsapparat von THIELEPAPE¹ (vgl. S. 66) unter Verwendung von Ca-Carbid als Wasserbindungsmittel. Auch auf den Veresterungsapparat von HAHN² sei hier hingewiesen (Hersteller: Greiner & Friedrichs).

4. Überhitzungsmethoden.

Überhitzung organischer Substanzen (Erhitzen über ihren Siedepunkt) ist entweder in geschlossenen Gefäßen erzielbar (vgl. dazu S. 28 ff.) oder indem die betreffende Substanz bei Atmosphärendruck in Gasform über eine Stelle geleitet wird, deren Temperatur 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 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 betreffenden Verbindungen wird durch das Rohr geleitet und hier überhitzt oder der Dampf der Substanz wird über glühende Metall- oder Kohlenfäden geleitet und durch Rückflußkühlung wieder kondensiert.

a) Überhitzung in Röhren.

Hinsichtlich der allgemeinen Methodik vgl. S. 10. Als Beispiel sei die Apparatur von BOUVEAULT³ für die katalytische Dehydrierung 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. 5 ersichtlich. Mit der Apparatur kann in sinngemäßer Weise auch im Vakuum gearbeitet werden. Eine Apparatur zur Dehydrierung kleiner Substanzmengen hat RUZICKA⁴ beschrieben.

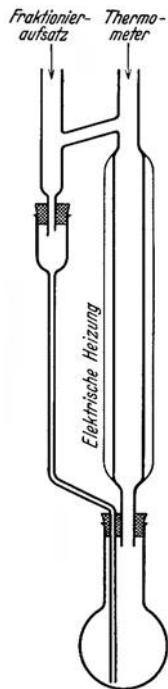


Abb. 5. Schema der Dehydrierungsapparatur von BOUVEAULT.

¹ THIELEPAPE: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1454 (1933).

² HAHN: Chem. Fabrik **9**, 165 (1936).

³ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 120 (1908).

⁴ RUZICKA: Helv. chim. Acta **7**, 90 (1924).

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 gebracht¹.

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, Reagenzglas 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°), sondern mit angefärbtem Pentan gefüllt und bis unterhalb —120° verwendbar sind.

Kühlmittel: Zumeist Schnee oder fein zerstoßenes Eis, das gegebenenfalls mit etwas Wasser durchtränkt wird. Wünscht man eine Temperatur unterhalb 0°, so verwendet man *Kältemischungen* (vgl. Tabelle 2), wobei man aber tatsächlich die vorgeschriebenen Mischungsverhältnisse einhalten muß.

¹ Benützung der Apparatur für Pyrokondensationen: MEYER, H., u. A. HOFMANN: Mh. Chem. **37**, 601 (1916); **38**, 141, 343 (1917); J. prakt. Chem. (2) **102**, 287 (1921); Depolymerisationen [„Isoprenlampe“: HARRIES u. GOTTLÖB: Liebigs Ann. Chem. **383**, 228 (1911)]; Spaltungen [„Ketenlampe“, aus einer gewöhnlichen Wolframbirne herstellbar: OTT, SCHRÖTER u. PACKENDORFF: J. prakt. Chem. (2) **130**, 177 (1931)] usw.; auch im Vakuum anwendbar: vgl. STAUDINGER u. KLEVER: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2212 (1911).

Tabelle 2.

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 100 Teile Salpeter	— 25°
100 Gew.-Teile Schnee (oder fein zerkleinertes Eis)	33 Teile Natriumchlorid (Viehsalz) .	— 20°
	100 Teile techn. Kalisalz (Staßfurter Salz)	— 30°
	100 Teile 66proz. Schwefelsäure . . .	— 37°
	150 Teile Calciumchlorid, kryst. . . .	— 49°

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

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

Der Kohlendensäureschnee wird in ein DEWARsches Gefäß¹ 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 Äther —90°. Verschiedene Temperaturstufen sind auch in der Weise erzielbar, daß in das in einem DEWARschen Gefäß befindliche Lösungsmittel feste Kohlendensäure 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 anzuwenden.

¹ Auch WEINHOLD-Gefäß genannt. Versehen mit Doppelmantel, analog den Thermosflaschen; innen meist mit Silberspiegel oder Kupferspiegel versehen. Zwischenraum evakuiert oder mit einem leicht kondensierbaren Dampf (SO₂, CS₂) gefüllt.

Kühlschränke: Verwendung, wenn eine Substanz längere Zeit bei tiefer Temperatur gehalten werden soll, also besonders zur Erzielung von Krystallisation; dieselben bieten große Vorteile, da erfahrungsgemäß organische Substanzen vielfach erst bei wochenlangem Verweilen bei Temperaturen von etwa -5 bis -10° zur Krystallisation gelangen, in wäßriger Lösung etwa zwischen $+2$ und $+5^{\circ}$ (vgl. auch S. 84).

Abkühlung durch Verdunstung eines Lösungsmittels. Es wird z. B. das in einem äußeren Gefäß befindliche Kühlmittel zur Verdunstung gebracht und so die in einem inneren Gefäß befindliche Substanz gut abgekühlt. Am einfachsten, indem das Reagenzglas bis zur Höhe des Flüssigkeitsspiegels mit Watte umgeben (Gummiring) und in Schräglage aus einem Tropftrichter mit Äther langsam beträufelt wird. Rasche Abkühlung auf -5 bis -10° . Es kann auch das Kühlmittel als Lösungsmittel zu der abzukühlenden Substanz zugesetzt und verdunsten gelassen werden. Beschleunigung der Verdunstung des Kühlmittels: Durchleiten eines raschen Luftstromes oder Anwendung von Vakuum. Bei Verwendung von Äther sinkt die Temperatur bis gegen -20° , bei Verwendung von Methylchlorid auf -53° . Der Verlust der Lösungsmittel bildet natürlich einen wesentlichen Nachteil dieser Methode.

Anwendung von Kühlmethoden bei der Durchführung organisch-chemischer Reaktionen. Viele Reaktionen müssen von vornherein bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Das Reaktionsgefäß wird dabei in der Regel in eine geeignete Kältemischung eingebettet. Aber auch bei manchen Reaktionen, die bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen sollen, ist vielfach eine Kühlung erforderlich, um zu starke oder unerwünschte Erwärmung zu verhindern.

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. 8] oder mit Zu- und Ablaufrohr). Bei Durchführung von Reaktionen in größerem Ausmaße Benützung einer *Kühlschlange*, die man in das Reaktionsgefäß einsetzt (vgl. S. 18). Durch dieselbe leitet man während der Reaktion Wasser oder, falls noch tiefere Temperatur erforderlich ist, eine geeignete Kühlflüssigkeit (vgl. S. 10, 16). Soll die Reaktion bei noch tieferer Temperatur vorgenommen werden, so wird vor allem Außenkühlung mit Hilfe einer geeigneten Kältemischung (vgl. S. 16) angewendet. Wichtig für die Beobachtung des Reaktionsverlaufes ist die dauernde Kontrolle der Temperatur im Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Thermometers oder Thermoelementes.

¹ Vgl. LUBER: Chemiker-Ztg. 60, 1006 (1936).

2. Kondensation gasförmiger Stoffe durch Kühlung.

Wir haben hier 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 Siedegefäß 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°). Bei niedriger siedenden Flüssigkeiten 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°), genügt die Wasserkühlung nicht; man leitet dann durch den Kühlmantel Flüssigkeiten von tieferer Temperatur (Chlorcalcium-Sole usw., vgl. S. 15, Tabelle 2).

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. 6), im zweiten Falle wird dieses Ziel durch die Schlangenform des Kühlrohres erreicht.

Schlangenkühler, die meist für niedrig siedende Flüssigkeiten (wie Äther usw.) verwendet werden, bedingen allerdings Rücklaufstauungen, so daß sie zweckmäßiger nicht als Rückflußkühler sondern als Destillier-

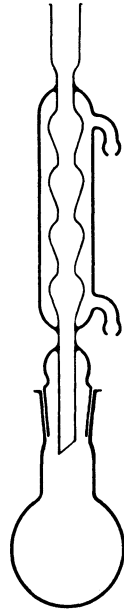


Abb. 6. Rückflußkühler mit Rundkolben.

kühler benutzt werden¹. Zweckmäßigerweise werden Zu- und Ablaufrohr der Rückflußkühler etwa rechtwinklig nach unten abgelenkt, um das lästige Knicken der Kühlschläuche zu vermeiden². 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 SOXLETSchen *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 werden³.

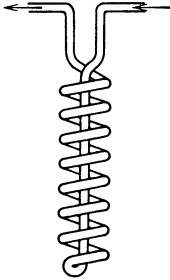


Abb. 7. Einhängekühler.

Zu erwähnen sind noch die *Einhängekühler*, 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. 7); im einfachsten Fall benützt man eine mit Zuflußrohr versehene Saugeprouvette. Ein mit Mantel versehener Einhängekühler ist der DIM-

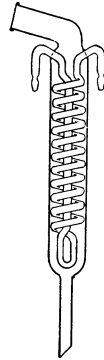


Abb. 8. DIMROTH-Kühler.

ROTH-Kühler, der als Rückflußkühler bestens zu empfehlen ist (Abb. 8). Auf besondere Konstruktionen kann nur verwiesen werden (vgl. z. B. in Abb. 77).

Absteigende Kühler (*Destillierkühler*, *LIEBIG-Kühler*) verwendet man bei den verschiedenen Destillationsmethoden. 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. 80), der in schräger Lage befestigt wird (von Vorteil ist bei dessen Konstruktion ein weites Kühlrohr, die abgelenkte Form des Ablaufrohres für das Kühlwasser und die abgebildete Form der Tulpe), oder

¹ Vgl. dazu wie über den Wirkungsgrad von Laboratoriumskühlern überhaupt FRIEDRICHS u. KRUSKA: Chem. Fabrik 7, 284 (1934).

² 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.

³ Vgl. BAUER in HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie Bd. 1, S. 349ff. Leipzig: Thieme 1925.

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 Vor-
kühlung und erst vor dem Austritt der bereits im wesentlichen kondensierten bzw. abgekühlten Flüssigkeiten findet deren Be-
rührung 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 Vakuum-

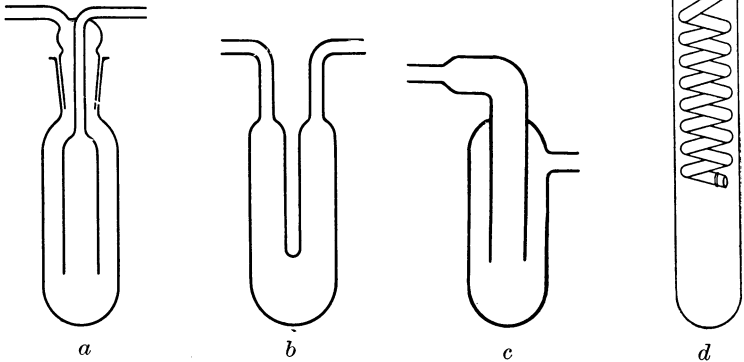


Abb. 9. Gaskondensationsgefäße.

destillation) entweichen Gase, die nur durch starke Kühlung in flüssigen oder festen Zustand übergeführt werden können. Zu diesem Zweck dienen *Gasfallen*, das sind Gefäße, die in ein geeignetes Kühlmittel (vgl. S. 15) eintauchen, und durch die die betreffenden Gase hindurchgeleitet werden. (Die Gase können auch durch Absorption und Adsorption gewonnen werden (vgl. S. 46). Die Kühlgefäße sind ähnlich wie Waschflaschen Abb. 9a und 9c) oder wie U-Röhren (Abb. 9b) konstruiert. Das kondensierte Gas scheidet sich in flüssiger oder fester Form am Gefäßboden ab. Sehr brauchbar ist auch die in Abb. 9d wiedergegebene, nach dem Gegenstromprinzip arbeitende Tiefkühlvorlage von SAUTER¹. Die Modelle b und c können gegebenenfalls auch mit einem kleinen Hahn am untersten Teil des Bodens versehen werden, wodurch eine leichte Entleerung ermöglicht wird, ohne diesen Apparatteil abnehmen zu müssen.

¹ SAUTER: Chem. Fabrik 14, 391 (1941).

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. 7), 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. 9) leicht zu bewerkstelligen, da dabei das Außengefäß mit einem Schriff versehen und daher leicht abnehmbar ist; beim Arbeiten im Vakuum wird noch ein Entlüftungshahn angebracht (vgl. Abb. 64).

C. Arbeiten bei vermindertem Druck (Allgemeine Vakuumtechnik)¹.

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 (besonders 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, 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 besprochen werden. Hinsichtlich der für das Arbeiten im Vakuum geeigneten Gefäße sei noch vorausgeschickt, daß dünnwandige Glasgeräte wie Stehkolben, Erlenmeyerkolben, Proberröhrchen 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

¹ Vgl. H. GOETZ: Physik und Technik des Hochvakuums, 2. Aufl. Braunschweig 1926. — S. DUSEMAN: Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik. Berlin 1926. — E. VON ANGERER: Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Braunschweig 1936. — ESPE u. KNOLL: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. Berlin 1936. — E. HOLLAND-MERTEN: Die Vakuumtechnik. Erfurt 1936. — PETERS: Z. angew. Chem. 41, 509 (1928). — GÜNTHER MÖNCH: Vakuumtechnik im Laboratorium. Weimar: E. Wagner Sohn 1937. (Glasinstrumentenkunde Bd. 3.) — Fortschritte der Vakuumtechnik vgl. fortlaufende Abhandlungen in der Zeitschrift Glas u. Apparat. — Allgemeine Grundlagen der Vakuumtechnik vgl. ETZRODT: Chem. Apparatur 25, 51 (1938).

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 sind 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 VOLMER-Pumpe zu empfehlen, da diese bei richtiger Konstruktion einerseits besonders wirksam und andererseits am leichtesten zu reinigen ist¹. In Abb. 10 sind zwei derartige Formen wiedergegeben.

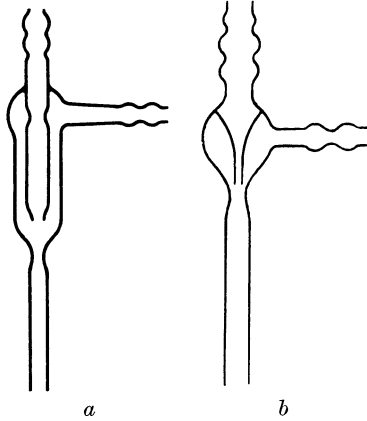


Abb. 10. Wasserstrahlpumpen nach VOLMER.

— Sehr empfehlenswert sind auch die im Handel befindlichen, analog konstruierten Wasserstrahlpumpen aus Metall.

Mittels der Wasserstrahlpumpe erzielt man ein Vakuum von etwa 10—14 mm Quecksilber, entsprechend der Wasserdampfspannung 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. halbertechnische) 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 Glasumpen helfen können, die nebeneinander geschaltet werden; diese müssen jedoch gut aufeinander abgestimmt, also gleich wirksam sein, was nicht immer leicht zu erzielen ist.

Ölpumpen. In Gebrauch sind zahlreiche ausgezeichnete Typen, so die GERYK-Ölluftpumpe, die rotierenden Kammer- und Kapsel-

¹ 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.

pumpen, in verschiedenen Modifikationen; für Motorenantrieb eingerichtet. Für Laboratorien kommen vor allem die kleinen Modelle in Betracht, wie sie z. B. von E. Leybolds Nachfolger (Köln) oder 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. Meist kommt man mit einfachen billigen Pumpen aus¹, deren Endvakuum im frisch gefüllten Zustand 0,05—0,1 mm beträgt. Neuere Konstruktionen enthalten nur wenig Öl, das bequem und rasch gewechselt werden kann².

Quecksilberpumpen. Insbesondere die VOLMERsche *Quecksilberdampfstrahlpumpe*³ 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 den Quecksilberdampf abgesaugte Luft wird durch die Vorvakuumpumpe abgeführt. Die Quecksilberdampfstrahlpumpen ermöglichen leicht die Erreichung eines Vakuums von 0,001 mm Hg; die Saugleistung ist jedoch recht gering.

Noch weitere Luftleere kann man mittels der GAEDESchen *Quecksilberdiffusionspumpe*⁴ erzielen, bei der meist ein Vorvakuum von 0,1 mm Hg erforderlich ist; insbesondere die von der Firma Leybold hergestellten Quecksilberdiffusionspumpen aus Metall sind wegen ihrer großen Saugleistung sehr zu empfehlen (für ein Vakuum bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg).

Öldiffusionspumpen sind für manche Zwecke den Quecksilberpumpen vorzuziehen. Sie werden mit Apiezonölen betrieben, die eine hohe thermische Stabilität besitzen, bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von nur $1 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1 \cdot 10^{-7}$ mm Hg haben und stoßfrei sieden⁵ (vgl. S. 117).

¹ „Pharma“-Pumpen von Pfeiffer (Wetzlar) oder „Chemiker“-Pumpen von Leybold (Köln).

² Z. B. bei einer rotierenden Gaedepumpe von Leybold nur 25 ccm; vgl. v. MEYEREN: Chem. Fabrik **6**, 449 (1933).

³ VOLMER: Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 804 (1919).

⁴ GAEDE: Arch. Pharmaz. **46**, 389 (1915).

⁵ Hersteller: E. Leybolds Nachf., Köln.

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 (Adsorptionsmethode¹) oder zunächst allmählich durch Kohlendioxyd verdrängt und dieses durch flüssige Luft verdichtet, so daß dessen Tension nur noch sehr gering ist (Kondensationsmethode²).

Im organischen Laboratorium wird von diesen Methoden nur selten Gebrauch gemacht werden, da die Verwendung von Pumpen weit größere Vorteile bietet. Erwähnt sei lediglich die *Kombinationsmethode*, die in einfacher Ausführungsform von ANSCHÜTZ³ beschrieben wurde.

Als Adsorptionsmittel verwendet man nach MITTASCH und KUSS⁴ 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 kommt⁵.

Nach ANSCHÜTZ muß das Kieselsäure-Gel (sogenanntes Silica-Gel⁶) vor Benützung folgendermaßen entgast werden: Man bringt dasselbe derart in ein waagrechtes Bombenrohr, daß ein Abzugskanal über dem Gel verbleibt, und evakuiert nun 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.

2. Vakuummessung.

Zur Messung des Wasserstrahlpumpenvakuums dient das *Manometer*, ein gewöhnliches, U-förmig gebogenes, mit Quecksilber ge-

¹ WOHL u. LOSANITSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 4149 (1905). — TAIT u. DEWAR: Nature [London] **12**, 217 (1875). — DEWAR: Proc. Roy. Soc. [London] **74**, 122 (1905). — Nach B.STEMPEL [Arch. Pharmaz. **267**, 484 (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 CO₂ oder H₂ im Wasserstrahlpumpenvakuum gefüllt; beim Erhitzen des Rohres auf 700 bzw. 800° bildet sich CaH₂ bzw. CaO + C, und dadurch entsteht das Vakuum.

² ERDMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3456 (1903); **39**, 192, 3626 (1906). — KRAFT: Ebenda **37**, 95 (1904).

³ ANSCHÜTZ, L.: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1791 (1926); J. prakt. Chem. **133**, 81 (1932).

⁴ MITTASCH u. KUSS: Chemiker-Ztg. **50**, 125 (1926).

⁵ Insbesondere da dieselbe nach längerem Aufbewahren fast nur noch aus Sauerstoff besteht.

⁶ Zu beziehen von der Erzröstgesellschaft m. b. H., Köln a. Rh.

fülltes Rohr, das am geschlossenen Ende¹ verengt ist. Zweckmäßiger ist die Verwendung eines weiten Kapillarrohres (geringere Zerbrechlichkeit, Ersparnis an Quecksilber). Das offene Ende ist meist nochmals abgebogen und mit einem Hahn versehen (zweckmäßig ist dabei ein sogenannter Schwanzhahn zwecks einfacher Entlüftung; vgl. z. B. in Abb. 14). Am Manometer wird 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 den Druck, ausgedrückt in mm Hg.

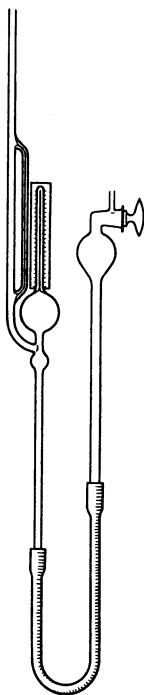


Abb. 11. Vakuummeter nach MACLEOD.

Das Ausschalten des Vakuums (also Einlassen von Luft in das Manometer) ist nach Möglichkeit zu vermeiden, indem der Hahn nur unter Vakuum geöffnet wird, um ein Mitreißen von Luft zu verhindern. 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 MACLEOD; eine praktische Form ist in Abb. 11 wiedergegeben.

Das Quecksilber wird dabei durch Hochheben einer mittels eines Vakuumschlauches verbundenen Glasbirne in das Meßsystem getrieben. Eichung (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 hochgehoben ist, da sonst die Wiederentfernung des Quecksilbers aus der Meßcapillare recht umständlich ist.

Sonstige Vakuummeter. Verwiesen sei hier auf einige weitere Typen²: Abgekürztes oder kippbares MacLeod nach REIFF (verschiedene Modelle mit Meßbereichen zwischen 10 und 10^{-4} mm Hg); Kenometer nach v. REDEN (Meßbereich $1-10^{-3}$ mm Hg); Vakuskope nach GAEDE³ (verschiedene Aus-

¹ LASSAR-COHN: Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, I. Bd., S. 72. Leipzig 1923.

² Hersteller: E. Leybold's Nachf., Köln bzw. A. Pfeiffer, Wetzlar. Prospekte dieser Firmen enthalten auch zweckmäßige Hinweise und Literaturangaben.

³ GAEDE: Chem. Fabrik 6, 449 (1933).

führungsformen, Meßbereich bis 0,01 mm); Vakuummeter nach BRUNNER¹ (bis 0,01 mm brauchbar); Hitzdraht-Vakuummeter nach PIRANI (0,1 bis 10^{-4} mm Hg); Hochfrequenz-Vakuumprüfer (zum Anschluß an die Lichtleitung, ermöglicht die Prüfung des Vakuums durch Annähern der Metallelektrode von außen an die Apparatur durch Leuchterscheinungen; bei 0,1—0,01 mm Hg rotes bzw. violettes Anodenlicht, bis 0,001 mm Hg Übergang zu grüner Fluoreszenz, bei höherem Vakuum Verschwinden des Leuchtens); Ionisationsmanometer (Meßbereich 10^{-3} bis 10^{-6} mm Hg); Molvakuummeter nach GAEBDE (bis 10^{-7} mm Hg). Auf die nähere Beschreibung dieser verschiedenen Instrumente muß hier verzichtet werden.

3. Prinzipielles über Vakuumanlagen.

In vielen Laboratorien ist eine zentrale Vakuumanlage mit Anschlüssen an die Laboratoriumstische vorhanden; diese Anlagen sind aber fast stets nur zum Absaugen und anderen Operationen, die nur eine schwache Evakuierung benötigen, brauchbar.

Im folgenden sind einfache Anlagen für Wasserstrahlpumpenvakuum und sodann die Hochvakuumanlagen im allgemeinen zu besprechen. Verwendung dieser Anlagen sowohl für die Durchführung chemischer Reaktionen unter vermindertem Druck als auch für Reinigungsoperationen. Auf spezielle Anlagen wird noch später einzugehen sein (vgl. z. B. S. 116, 124).

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 Vakuumbehälter und schützt andererseits gegen das eventuelle Zurückschlagen des Wassers, wenn sich der Wasserdruck plötzlich ändert oder wenn die Pumpe durch Hineingeraten von Verunreinigungen (s. S. 21), Fußnote) plötzlich versagt. Zweckmäßigerweise verwendet man eine WOLFFSche Flasche, die auch das Manometer und einen Entlüftungshahn trägt; dieser wird am besten in Form eines Schwanzhahnes am Manometer angebracht (vgl. z. B. in Abb. 14 bei H). Das Verbindungsrohr mit der Pumpe soll bis zum Boden der Flasche reichen, da eventuell zurückgeströmtes Wasser auf diese Weise automatisch wieder herausgesaugt wird.

Gegen Zurückschlagen des Wassers kann man sich auch durch Anbringen eines *Rückschlagventils* zwischen Pumpe und 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

¹ BRUNNER: Chem. Fabrik 5, 22 (1932).

die Pumpe durch Verunreinigungen plötzlich verstopft wird und infolge der Verminderung ihrer Wirkung das Wasser zurückzusteigen beginnt, muß sie an und für sich abgestellt und gereinigt werden. Eine praktische Form eines Rückschlagventils ist in Abb. 12 wiedergegeben¹.

Bei allen Vakuumarbeiten, besonders bei ständig aufgebauten Apparaturen, empfiehlt sich die Anbringung einer KAPSENBERG-Kupplung¹ aus Pantanmetall im Vakuumschlauch, da dieselbe auf einfachste Art beliebige Schaltungen und Unterbrechungen des Vakuums ermöglicht, ohne die Glas-Gummi-Verbindungen lösen zu müssen (vgl. Abb. 13).

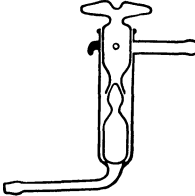


Abb. 12. Rückschlagventil nach KAPSENBERG.

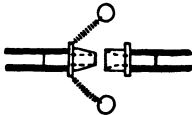


Abb. 13. Vakuumschlauchkupplung nach KAPSENBERG.

b) Hochvakuumanlagen².

Gemäß den Methoden der Hochvakuumzeugung 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 auf Grund eigener Erfahrungen ausgebaut wurde und die sich für die verschiedensten Zwecke bestens bewährt hat. Dieselbe enthält eine Wasserstrahlpumpe, eine Öl- und Quecksilberpumpe und besitzt Einrichtungen für die Adsorption sowie Kondensation von Dämpfen.

Dabei ist nur eine einzige Zapfstelle für den Anschluß des Gerätes vorhanden, in dem die betreffende Vakuumoperation vorgenommen werden soll, was den Vorteil hat, daß ohne Unterbrechung vom Wasserstrahlpumpenvakuum auf Hochvakuum (Ölpumpe sowie Quecksilberpumpe) umgeschaltet werden kann. Das Wesentliche der Anordnung ist in Abb. 14 wiedergegeben.

Anlagen für Hochvakuumarbeiten in engerem Sinne (Molekulardestillation und -sublimation) werden erst später besprochen (vgl. S. 116).

4. Allgemeine Richtlinien für die Handhabung der Vakuumapparaturen.

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

¹ Vgl. KAPSENBERG: Chem. Weekbl. **34**, 403 (1937); Hersteller: Glaswerk Schott & Gen., Jena.

² Gesichtspunkte für den Aufbau von Hochvakuumanlagen vgl. z. B. KERRIS: Arch. techn. Mess. **65**, 153 (1936).

Benützung derselben der Druckausgleich nur langsam erfolgt, ebenso sind englumige Röhren (insbesondere Capillaren) in der Vakuumleitung unbedingt zu vermeiden, da sie außerordentliche Drosselungen bewirken, gegen die die stärkste Pumpe machtlos ist. Für Hochvakuumapparaturen bedient man sich eigener Hochvakuumhähne, als Entlüftungshähne sind Capillarhähne zu benützen. Ferner sollen nur gute Normschliffe verwendet

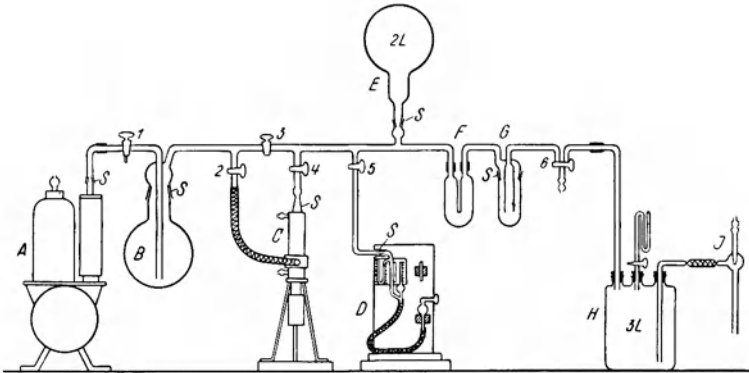


Abb. 14. Kombinierte Hochvakuumanlage.

- A* = Ölpumpe (Chemikerpumpe nach GAEBDE) durch Schliff angeschlossen.
- B* = Vakuumbehälter und Schutzkolben.
- C* = Quecksilberdiffusionspumpe aus Metall nach GAEBDE-VOLMER.
- D* = Abgekürztes Vakuummeter nach GAEBDE (durch Schliff angeschlossen).
- E* = Vakuumbehälter.
- F* = Adsorptionsrohr mit aktiver Kohle, Silicagel, P_2O_5 u. a. (erforderlichenfalls können hier auch mehrere solche Gefäße angebracht werden).
- G* = Kondensationsgefäß (zum Eintauchen in ein DEWAR-Gefäß mit fester Kohlensäure oder flüssiger Luft).
- H* = WOLFF'sche Flasche mit Manometer.
- J* = Wasserstrahlpumpe.
- 1* = Schwanzhahn zum Entlüften.
- 2* und *4* sind nur dann geöffnet, wenn die Quecksilberpumpe in Betrieb ist, Hahn *3* ist dann geschlossen (die Ölpumpe erzeugt das Vorkuum). Man verwendet hier eigene Vakuumhähne.
- 5* = wird nur zwecks Messung des Hochvakuums geöffnet.
- 6* = Zweiweghahn und Anschluß an die Vakuumapparatur.
- S* = Schliffe.

werden. Zur Schmierung der Hähne (für Hochvakuum) nimmt man Ramseyfett oder ein anderes geeignetes Hochvakuumfett (vgl. S. 149).

Besonders wichtig ist die Dichtigkeitsprüfung der Vakuumanlagen und -apparaturen vor der Benützung. Die Apparatur wird in leerem Zustand evakuiert und dann abgesperrt; sie muß tagelang dicht halten. Um undichte Stellen 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 Schlitze untauglich oder nicht richtig geschmiert sind (vgl. S. 150); weiterhin kann der Fehler manchmal darin liegen, daß feine Fäden usw. (z. B. beim Reinigen der Schlitze) zwischen die Schliffflächen gelangen. Zu starkes Einfetten von Schliffen ist unzweckmäßig.

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 vor allem für den Schutz der Augen Sorge zu tragen. (Auf die Handhabung der speziellen Vakuumpumpen wird erst später einzugehen sein.)

D. Arbeiten unter erhöhtem Druck.

Von der Anwendung eines Überdruckes wird vielfach bei organisch-chemischen Reaktionen Gebrauch gemacht, seltener bei der Durchführung chemischer Hilfsoperationen.

1. Überdruck bei organisch-chemischen Reaktionen (Erhitzen unter 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 druckfesten Gefäßen arbeiten; man verwendet dabei für Reaktionen mit geringeren Substanzmengen Bomben- oder Einschmelzröhren aus Glas, für größere Versuchsansätze Autoklaven aus Metall. Der dabei von selbst auftretende Druck ist für den Reaktionsverlauf selbst nicht wichtig, sondern nur die Temperaturerhöhung ist von Bedeutung. Von Einfluß ist dagegen der Überdruck selbst für den Reaktionsverlauf vor allem dann, wenn gasförmige Stoffe zur Reaktion gelangen, also besonders bei Hydrierungen (vgl. dazu S. 51).

Für die Durchführung von Reaktionen bei geringem Überdruck (etwa 1—2 Zehntel Atmosphären), also bei einer den Siedepunkt der 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 so weit eintaucht, als dem gewünschten Druck entspricht.

a) Einschmelzröhren und Druckflaschen.

Bombenröhren. Einseitig geschlossene starkwandige Röhren aus widerstandsfähigem Spezialglas; 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 sauber zu halten. Falls bei der Reaktion keine Gase entstehen, 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. Dies gilt in noch weit erhöhtem Maß für ätzende Alkalien und Ammoniak.

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 GATTERMANN¹ 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 wird schräg gestellt, falls er nicht so konstruiert ist, daß sich die Einschmelzröhren in schräger Lage befinden. Er soll in einem geschlossenen Raum (Schießkasten) aufgestellt werden, 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 öffnen; der oberste (verengte) Teil des Rohres wird sodann abgesprengt.

¹ GATTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1944 (1894).

Zur Verwendung von Bomben für höhere Drucke muß man dem Innendruck einen entsprechenden Außendruck entgegensetzen; man benützt dazu z. B. die von ULLMANN¹ 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.

Hinsichtlich Schüttelbombenöfen vgl. S. 33.

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 KJELDAHL-Kolben 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 erhaltenden 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. Solche Autoklaven werden zumeist für einen Druck von 5—10 Atmosphären angefertigt.

Für nicht allzu hohe Drucke wurden auch *Glasaufklaven* vorgeschlagen, so aus Jenaer Felsenglas (750 ccm Inhalt) mit einem Arbeitsdruck von 2—8 atü². Dieses Gerät wurde später noch verbessert und zum Einbau eines Rührwerkes, für die Zu- und Ableitung von Gasen usw. eingerichtet³. Neuerdings wurde ein Glasaufklav für noch höhere Drucke konstruiert (160°, über 15 atü)⁴. Auch kleine Apparaturen (für 50—75 ccm Nutzinhalt) aus Jenaer Glas (mit Armaturen versehenes Bombenrohr) für 12 atü und Temperaturen bis zu 150° wurden beschrieben⁵. Auch ein gegen Überdruck gesicherter Glashahn wurde konstruiert⁶.

Die für organisch-chemische Zwecke zumeist verwendeten Autoklaven bestehen aus einem starkwandigen Metallgefäß, das

¹ ULLMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 379 (1894).

² KLEIN: Chem. Fabrik **5**, 205 (1932).

³ GERNGROSS, HOFFMANN u. KLEIN: Chem. Fabrik **6**, 93 (1933).

⁴ SCHORNING: Chem. Technik **15**, 46 (1942).

⁵ HILPERT u. HOFMEIER: Chem. Fabrik **6**, 5 (1933).

⁶ Ind. Engng. Chem. **24**, 856 (1932); Chem. Fabrik **6**, 21 (1933).

mit einem Deckel verschlossen wird; Dichtung mittels eines Bleiringes; Verschuß 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 Thermometerhülse im Deckel. Eine andere Öffnung im Deckel dient zum Ansetzen eines Manometers zur Druckmessung. Meist 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 dieselben und die Autoklavenwand gelangt. Für die Durchführung von Reaktionen mit starken Säuren müssen säurefeste Autoklaven verwendet werden (z. B. aus V 2 A-Stahl). 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 außerhalb der Glasgefäße noch eine Flüssigkeit gefüllt (Wasser, Alkohol usw.), die einen entsprechenden Gegendruck erzeugt. Das Öffnen der Autoklaven hat stets erst nach deren völligem Erkalten zu erfolgen.

Während die üblichen Autoklaven für Drucke von etwa 50—200 atü konstruiert sind, müssen für höhere Drucke besonders ausgeführte *Hochdruckautoklaven* verwendet werden. Eine Laboratoriumsapparatur zur Durchführung von Hochdruckreaktionen hat VOLLBRECHT¹ beschrieben.

Zum Erhitzen inhomogener Systeme unter Druck dienen Schüttelbombenöfen bzw. Rührautoklaven (vgl. S. 37).

2. Überdruck bei allgemeinen organisch-chemischen Operationen.

Während der Überdruck bei Reaktionen meist selbst entsteht (durch Temperaturerhöhung im geschlossenen Gefäß), muß bei manchen Operationen durch Anwendung komprimierter Gase für einen Überdruck gesorgt werden; dies gilt in erster Linie bei gewissen Methoden der *Filtration* (vgl. S. 55). Man bedient sich dabei vor allem der mittels eines Kompressors erzeugten *Druckluft*, die mit Vorteil in einem Windkessel gesammelt wird. Derselbe ist mit einem Regler versehen, der die Einstellung eines bestimmten Druckintervalls ermöglicht. Auch die meisten Ölpumpen (s. S. 21) können zur Erzeugung von Druckluft verwendet werden. — Zur Erzeugung eines Überdruckes können natürlich auch die in Stahlflaschen aufbewahrten *komprimierten Gase* dienen. Zur Regelung des Druckes verwendet man die bekannten Reduzierventile (vgl. auch S. 44).

¹ VOLLBRECHT: Chem. Fabrik 11, 159 (1938).

E. Arbeiten unter Schütteln und Rühren.

Zu den *Mischoperationen* im allgemeinen gehören folgende drei Hauptvorgänge:

Das *Mischen* im engeren Sinn, also das Vermengen *fester* Körper miteinander oder mit Flüssigkeiten, wobei aber die erzeugte Mischung im Ruhezustand keine Neigung zur Entmischung zeigt.

Das *Kneten*, also das Durcharbeiten einer *plastischen* Masse, wobei eine flüssige Komponente vorhanden sein muß. Das Mischprodukt ist zähflüssig, so daß in der Ruhe meist keine Entmischung mehr erfolgt.

Das *Schütteln* und *Rühren* besteht im Durchmischen einer *flüssigen* Masse (zwei nichtmischbare Flüssigkeiten, eine Flüssigkeit mit einem Gas oder einem festen Körper usw.). Es handelt sich dabei um einen labilen Zustand, da nach dem Aufhören der Operation Entmischung stattfindet.

Von diesen Operationen sind laboratoriumstechnisch die beiden erstgenannten ohne größere Bedeutung, wohl aber sind das Schütteln und Rühren sehr häufig anzuwendende Vorgänge. Sie werden sowohl bei Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen angewendet, vor allem aber zur *Durchführung organisch-chemischer Reaktionen in inhomogenen Systemen*.

Es handelt sich dabei um Reaktionen zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten oder zwischen einem flüssigen und einem schwer löslichen festen Körper. Auf Reaktionen von Flüssigkeiten bzw. Lösungen mit Gasen wird erst später eingegangen (vgl. S. 48 ff.).

Analoge Maßnahmen 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 hierfür 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.

Schüttelmaschinen. Für Reaktionen oder Operationen unter Atmosphärendruck oder nur wenig erhöhtem Druck benützt man entweder kleine Wägelchen, auf denen das zu schüttelnde Gefäß (meist eine oder mehrere Flaschen) befestigt wird, oder Geräte, bei denen der das Schüttelgefäß tragende Teil an einer passenden Konstruktion aufgehängt ist; Bewegung mittels eines Schwungrads (Exzenters), durch eine Zugstange verbunden mit einem Motor, bei kleineren Modellen mit einer RABESchen Wasserturbine. Einfachste Art einer Schüttelmaschine: Auf einem festen Eisenstab ist eine Scheibe gut gelagert, die sich in langsamer rotierender Bewegung befindet; auf der Scheibe wird das Schüttelgefäß befestigt (z. B. eine Flasche mit eingeschlifftenem Stöpsel).

Bei Gasentwicklung während der Reaktion benützt man eine unten tubulierte Flasche, deren unterer Tubus (in der Schüttel-

maschine nach oben gerichtet) mit einem Gasentbindungsrohr in sinnemäßiger Weise verbunden wird. Derartige Flaschen sind auch zu verwenden, wenn während des Schüttelns Zusätze zu machen sind (Tropftrichter).

Eine *Kleinschüttelmaschine* wurde von RIEDEL¹ beschrieben. Sie läßt sich auf jedem Labortisch leicht befestigen und zeichnet sich durch sehr intensive Schüttelwirkung aus. Ferner ermöglicht sie auch ein Schütteln unter Kühlen, bei erhöhter Temperatur, sowie unter Gaseinleiten.

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. FISCHER² 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 THOMS³ 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 Einschmelzrohres vorsichtig herausgezogen und dann in der bereits beschriebenen Weise geöffnet (vgl. S. 29). Vor dem Öffnen sollen die Bombenröhren niemals aus der Schutzhülse herausgenommen werden.

Zur Durchführung von Reaktionen mit größeren Mengen dienen *Schüttelautoklaven*, wie sie von F. FISCHER⁴ beschrieben wurden. Modelle für 0,5—5 Liter Inhalt für einen Arbeitsdruck von 100—300 atü⁵.

2. Rührvorrichtungen.

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 Tropftempos.

¹ RIEDEL: Chem. Fabrik 5, 477 (1932). — Im Handel unter dem Namen „Tremolo“, Hersteller: F. & M. Lautenschläger, G. m. b. H., München.

² E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1485 (1897).

³ THOMS: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3957 (1904).

⁴ F. FISCHER: Brennstoff-Chem. 5, 299 (1924).

⁵ Hersteller: Andreas Hofer, Mülheim-Ruhr.

Rührgefäße. Im einfachsten Fall verwendet man Bechergläser, weithalsige Rundkolben, ferner sogenannte Sulfierkolben¹ u. a. Derartige Gefäße kommen meist in offenem Zustand zur Verwendung. Eine wesentlich gründlichere Durchmischung ermöglichen allerdings Gefäße, die im Durchschnitt nicht kreisrund, sondern z. B. oval sind (nach K. Heinz. Stützerbach) oder quadratischen Querschnitt besitzen². Dadurch wird eine ähnliche Wirkung erzielt wie bei den Prallflächen der technischen Apparate, und eine Kreiselbewegung des gesamten Gefäßinhaltes wird vermieden. Auch ein exzentrischer Einbau des Rührers dient diesem Zweck. Falls unter Rückflußkühlung gearbeitet werden soll, benützt man eigene Geräte, z. B. sogenannte Rühraufsätze (vgl. unten). Vor allem für Arbeiten im Vakuum oder unter Druck

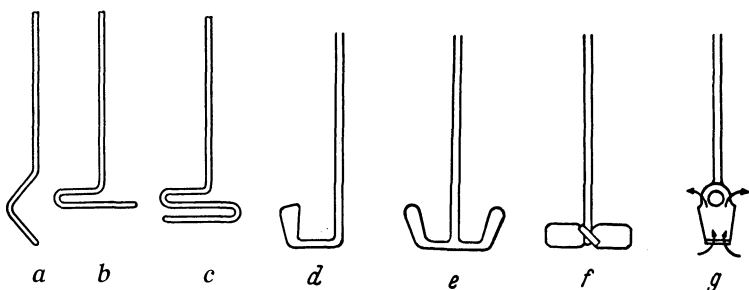


Abb. 15. Rührerformen.

müssen naturgemäß besonders konstruierte Apparate verwendet werden.

Rührer. Von den verschiedenen Rührerformen sind in Abb. 15 einige einfache und gebräuchliche Modelle wiedergegeben. Es handelt sich dabei entweder um einfache gebogene Rührstäbe (Abb. 15 a—e) oder um Schraubenrührer (Abb. 15 f) oder um Zentrifugalrührer (nach WITT, Abb. 15 g). Rührer nach Modell d oder e kommen besonders zum Aufwirbeln schwerer Bodenkörper in Frage. Hierfür wurde auch ein Drahrührer (z. B. aus Chromnickeldraht) zum Abstreifen der Kolbenwände vorgeschlagen³. Propellerrührer (z. B. gemäß Abb. 15 f.) werden in solcher Richtung in Gang gesetzt, daß die hochgestellte Flügelkante vorangeht, wodurch das Rührgut nach unten gedrückt wird. Für manche

¹ E. KELLER: Chem. Fabrik 5, 429 (1932). — Hersteller: Glaswerk Schott & Gen., Jena.

² MORTON: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11, 170 (1939).

³ HERSHBERG: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 813 (1936); vgl. auch Org. Syntheses 17, 31 (1937).

Zwecke kommt aber auch ein umgekehrter Gang in Frage. Die Wirkung eines größeren Schraubenrührers wird in Abbildung 16 verdeutlicht⁵. Das Rührgefäß ist dabei mit Prallflächen ausgestattet, wie dies meist bei größeren (halbtechnischen) Apparaturen erforderlich ist. Charakteristisch ist die durch diese Anordnung erzeugte Vertikalströmung. — Bei Benutzung enghalsiger Gefäße bedient man sich zweckmäßigerweise der Rührer mit beweglichen Flügeln (Abbildung 17). Bei Modell a ist die eine Seite des Flügels etwas schwerer, so daß derselbe in Ruhelage vertikal steht (wie bei b).

Der Antrieb der Rührer erfolgt am besten mittels eines Elektromotors, aber auch die RABESche Wasserturbine oder Heißluftmotoren leisten gute Dienste. 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 oder kräftige Gummischnüre, die eine gleichmäßige Spannung bewirken. Bei zu geringer Spannung von Hanfschnüren kann man durch Befuchtung derselben die Spannung erhöhen. — Falls man viel mit Arbeiten, die unter Rühren durchgeführt werden, zu tun hat, so empfiehlt sich die Anschaffung einer Transmission, die am besten in einen Abzug eingebaut wird, wobei mit Hilfe von Schnurscheiben oder Übersetzungen das gerade gewünschte Rührtempo eingestellt werden kann.

Rührwerke (Rühraufsätze) werden vor allem bei gleichzeitigem Erhitzen der zu rührenden Flüssigkeit benützt. In Abb. 18 ist ein Modell wiedergegeben, bei dem der Rührer durch den Rückflußkühler hindurchgeführt wird, und das gleichzeitig zum Einleiten von Gasen

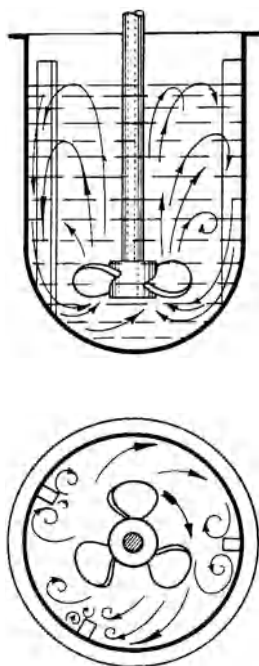


Abb. 16. Schematische Darstellung der Wirkung eines Schraubenrührers in einem mit Prallflächen versehenen Gefäß.

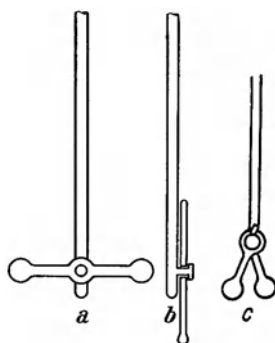


Abb. 17. Flügelrührer.

¹ Vgl. W. BADER: Die Technik der chemischen Operationen. Basel 1934.

oder zum Zutropfenlassen von Flüssigkeiten eingerichtet ist. Die Rührwelle läuft dabei in einem selbstzentrierenden Kugellager¹. — Man kann auch Rührwerke verwenden, bei denen das Entweichen von Dämpfen der siedenden Flüssigkeit mittels eines *Quecksilber-verschlusses* verhindert wird. Eine gut erprobte — im Prinzip in Anlehnung an die von E. FISCHER² vorgeschlagene — Konstruktion ist in Abb. 19 wiedergegeben.

Von Wichtigkeit für einen leichten und reibungslosen Betrieb eines Rührwerkes ist die Zentrierung des Rührens; dies erreicht man am einfachsten durch ein Führungsrohr, das mittels Paraffinöl usw. geschmiert wird (vgl. Abb. 19). 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. Die in Abb. 19 wiedergegebene 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) ausgestattet wird; man hält einige Rührer von verschiedener Größe bereit und jeweils auch die dafür passenden Schliffkolben (mit Normalschliff Nr. 3 oder 4).

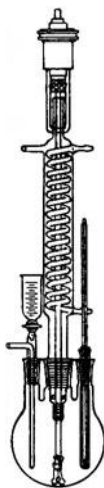


Abb. 18. Rührwerk mit Kühler, Rührgefäß usw.

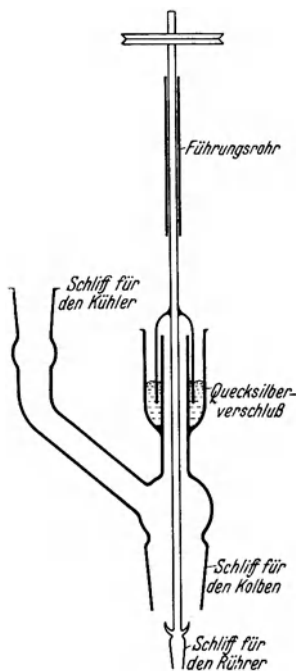


Abb. 19. Rührwerk mit Quecksilberschluß.

*KPG - Rührwerke*³ sind Präzisionsapparate zum Rühren, nur aus Glas hergestellt mit geschliffener und polierter Glaswelle, die im Lager mit einem Spielraum von etwa 0,01 mm läuft (unter Benutzung eines geeigneten Schmiermittels⁴); dadurch wird auch ein Abschluß des Kolbeninhalts von der Außenluft erzielt.

¹ Hersteller: Greiner & Friedrichs, Stützerbach, Thüringen.

² FISCHER, E.: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. Braunschweig: Vieweg 1905.

³ Hersteller: Glaswerk Schott & Gen., Jena. — Vgl. PRAUSNITZ: Österr. Chemiker-Ztg. **39**, 114 (1936); Chem. Fabrik **11**, 221 (1938).

⁴ In Betracht kommt steife Vaseline oder Ramsay-Fett, bei Verwendung von Fettlösungsmitteln eine ätherfeste Schmiere (vgl. S. 149), bei den großen KPG-Modellen ein beliebiges Öl.

Die Rührgeschwindigkeit beträgt etwa bis 600 Umdrehungen je Minute. In Abb. 20 ist ein einfaches Modell wiedergegeben, bei dem außer der Rührvorrichtung ein Kühler und ein Thermometer in einen Sulfierkolben eingebaut sind. Für Arbeiten in größerem Maße verwendet man zweckmäßigerweise die SCHOTT'schen Reaktionsbehälter mit speziellen KPG-Rührwerken.

Rapid-Rührwerke für 2000 bis 3000 Umdrehungen in der Minute müssen bereits aus Metall hergestellt werden (z. B. aus rostfreiem Stahl). Der Verschuß gegen die Außenluft erfolgt ebenso wie bei den KPG-Rührwerken (geschliffene Wellen mit Schmiermittel).

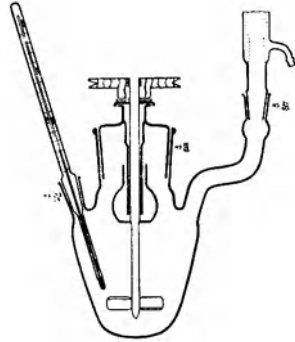


Abb. 20. Einfaches KPG-Rührwerk in einem Sulfierkolben.

Rührautoklaven dienen zum Arbeiten unter Druck, also bei Temperaturen, die über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen. Ein normaler Autoklav ist dabei 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.

Zum *Rühren im Vakuum* kann die Anordnung von RUDBACH¹ empfohlen werden (vgl. Abb. 21). Bei 1 befindet sich das mit Vaseline-Harz-Gemisch geschmierte Führungsrohr samt Auflager (Gummi-stopfen), bei 2 kann erforderlichenfalls eine Abfangvorrichtung für das Schmiermittel eingebaut werden. Vgl. auch die Anordnung von BERTRAM².

Mikrorührwerk. Zum Mischen zweier miteinander reagierender Flüssigkeiten bzw. Lösungen wurde von KUHN und BROCKMANN³ ein kleines Gerät beschrieben.

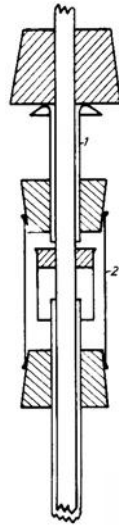


Abb. 21. Aufsatz von RUDBACH zum Rühren im Vakuum.

¹ RUDBACH, W.: Chemiker-Ztg. **58**, 552 (1934).

² Chem. Weekbl. **34**, 287 (1937).

³ KUHN u. BROCKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1321 (1933).

F. Arbeiten mit Lösungsmitteln.

Anwendung der Lösungsmittel. Dieselben sind im organisch-chemischen Laboratorium von größter Bedeutung. Man benutzt sie sowohl bei der Durchführung von Reaktionen wie auch bei Isolierungs- und Reinigungsoperationen. — Im ersten Fall verwendet man sie zur Erzielung eines homogenen Reaktionssystems, ferner als Verdünnungsmittel, also zur Abtönung einer Reaktion; auch die Reaktionsgeschwindigkeit ist vielfach von der Art des Lösungsmittels abhängig. — Im zweiten Fall werden Lösungsmittel verwendet zum Extrahieren, zum Waschen und Umkrystallisieren organischer Substanzen, bei der chromatographischen Adsorptionsmethode usw.

Bei allen Arbeiten mit Lösungsmitteln ist deren Indifferenz wichtig, d. h. dieselben dürfen nicht die Reaktionspartner beeinflussen bzw. mit einem derselben reagieren.

Im folgenden eine kleine Übersicht über das **Verhalten einiger Lösungsmittel gegenüber verschiedenen Substanzen.**

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.

Vorbereitung der Lösungsmittel. Alle Lösungsmittel enthalten außer Wasser die verschiedensten Verunreinigungen, die auf die durchzuführende Reaktion oder Operation gemäß dem Gesagten störend wirken können. Die *Reinigung* und *Trocknung* von Lösungsmitteln ist daher eine wichtige Operation des organisch-chemischen Laboratoriums. Im folgenden werden nur die organischen Lösungsmittel näher besprochen, wenn auch abgesehen von Wasser z. B. anorganische Säuren (konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorsäure) für mancherlei Zwecke als Lösungsmittel für organische Substanzen in Betracht kommen. Als Gerät zur Herstellung kleiner Mengen trockener Lösungsmittel sei vor allem auf den Extraktor von THIELEPAPE verwiesen (vgl. S. 66).

Benzin. Reinigung erforderlichenfalls mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (mit 5% Anhydridgehalt) durch Schütteln auf der Maschine (etwa 1 Tag) zwecks Entfernung eventuell störender ungesättigter Beimengungen (zugleich treten dabei erhebliche Verluste ein). Waschen mit Wasser, Destillieren. Trocknen mit CaCl_2 und mit Natrium¹. Abdestillieren unter Feuchtigkeitsschutz (Vorlage mittels Stopfen eingedichtet und mit Chlorcalciumrohr versehen; ebenso bei allen anderen getrockneten Lösungsmitteln). — Verwendung von Fraktionen mit bestimmtem Siedeintervall. Petroläther: 40—60° (spez. Gew. 0,666—0,686), Ligroin 60—80°.

Prüfung: 10 ccm Benzin mit 10 ccm Wasser geschüttelt sollen keine sauren Bestandteile abgeben. — 20 ccm Benzin dürfen beim Verdampfen auf dem Wasserbad keinen Rückstand hinterlassen. — Auf Papier darf kein Fettfleck zurückbleiben. Prüfung auf schwefelhaltige Beimengungen: 5 ccm mit 10 ccm alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung (1:100) vor Licht geschützt 5 Minuten schütteln; im Wasserbad von 50° darf keine Bräunung eintreten.

Benzol, Toluol, Xylol. Befreiung des Benzols von Thiophen nach verschiedenen Methoden, z. B. durch Einwirkung wäßriger Hg-Salzlösungen². Entfernung von Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Ammoniakgas oder durch Kochen mit alkoholischem Kali (Bildung von Xanthogenat, das mit Wasser auswaschbar ist). Trocknen wie zuvor.

Prüfung auf Thiophen mittels der Indopheninreaktion: 25 ccm einer 0,05proz. Lösung von Isatin in reiner Schwefelsäure mit 1 ccm Benzol und 25 ccm Schwefelsäure (die 1 Tropfen konz. Salpetersäure oder Eisenchloridlösung enthält) geschüttelt. Bei Vorhandensein von Thiophen sofortige Blaufärbung.

*Methanol*³. Die Wahl einer geeigneten Sorte ist von Bedeutung, da manche technischen Sorten viele Verunreinigungen enthalten. Trocknen durch Kochen über Kalk (auf 1 Liter Methanol etwa 200 g Stückkalk) unter Rückflußkühlung und Feuchtigkeitsschluß. Abdestillieren (möglichst ohne das Sieden zu unterbrechen, zwecks Vermeidung starken Stoßens) unter Feuchtigkeitsschluß (vgl. oben), zum Schluß eventuell unter schwachem Evakuieren (zwecks Erhöhung der Ausbeute). — An Stelle von Kalk kann man auch Bariumoxyd verwenden; es ist zwar teurer, aber man kommt mit kleineren Mengen aus. Die Entwässerung ist

¹ In Drahtform (Natriumpresse); auch Kalium-Natrium-Legierung kommt in Frage (vgl. dazu WEYGAND: a. a. O. S. 118).

² DIMROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 759 (1899).

³ Der spezifische Geruch der Alkohole ist auf Beimengungen zurückzuführen. In absolut reinem Zustand sind sie nach KLASON u. NORLIN (Tidsskr. Kjem. Bergves. **2**, H. 3 [1906]) völlig geruchlos.

dabei beendet, sobald sich das Methanol gelb färbt. Die nach dem Abdestillieren zurückbleibende Ba-Methylat-Lösung kann wieder zur Methanolentwässerung benützt werden (Abkürzung des Prozesses und Einsparung von Bariumoxyd). Stoßen während der Destillation ist stets zu vermeiden, damit nicht Calcium- oder Barium-Methylat-Spuren in das Destillat gelangen. — Der Feuchtigkeitsgehalt des Methanols beträgt nach dieser Art der Trocknung etwa 0,1%, wenn $\frac{1}{10}$ als Vorlauf und ebensoviel als Nachlauf abgetrennt wird. Calciumchlorid kommt bekanntlich zur Entwässerung von Alkoholen infolge Bildung von Additionsverbindungen (Krystallalkohol) nicht in Betracht. — Eine bequeme (für viele Zwecke ausreichende) Entwässerung erzielt man durch Lösen von 1—2% metallischem Natrium in Methanol und Destillation.

Völlige Entwässerung des Alkohols: Einwirkung von Natriumdraht auf den „absoluten“ Alkohol unter Zusatz des entsprechenden Ameisensäureesters¹. — Eine einfache und bequeme Methode zur Entwässerung der niedrigen Alkohole (Methanol, Äthanol, Propanol) mittels der zugehörigen Magnesiumalkoholate haben LUND und BJERRUM² beschrieben.

Prüfung des Methanols auf Aceton mittels der LEGALSchen Ketonreaktion: Verdünnung mit Wasser, Zusatz von etwas Alkali und einiger Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung (Rötung, Verstärkung auf Zusatz von Essigsäure). — Prüfung auf Feuchtigkeit durch entwässertes Kupfersulfat (Blaufärbung) oder Kaliumbleijodid.

Äthanol. Der gebräuchliche 96proz. Alkohol ist bereits sehr rein. Entwässerung in analoger Weise wie bei Methanol angeführt. Der „absolute“ Alkohol des Handels enthält meist noch Spuren von Benzol. — Um Äthanol aldehydfrei zu machen, verfährt man nach DUBOVITZ³ (Verwendung z. B. für haltbare äthylalkoholische Alkalihydroxylösungen).

Prüfung auf Feuchtigkeit wie beim Methanol, ferner durch Zusatz von Kaliumpermanganat (feuchter Alkohol wird rosa gefärbt, trockener soll nur ganz schwach gelblich werden). Zur Prüfung auf Fuselöl, Acetaldehyd usw. vgl. WEYGAND (a. a. O., S. 122).

Diäthyläther. Befreiung von Alkohol durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser und mit Chlorcalcium. Entwässerung⁴ durch Stehenlassen über Chlorcalcium unter öfterem Schütteln (mehrere Tage). Trocknen über eingepreßtem Natriumdraht. Destillieren unter Feuchtigkeitsausschluß. Auch über geglühtem Natriumsulfat oder Phosphorperoxyd kann Äther getrocknet werden. —

¹ ADICKES: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2753 (1930).

² Ebenda **64**, 210 (1931).

³ DUBOVITZ: Chemiker-Ztg. **46**, 654 (1922).

⁴ Gewöhnlicher Äther enthält bis 3% Wasser.

Entfernung von Dioxyäthylperoxyd (besonders bei lange gelagertem Äther unbedingt erforderlich): Der Äther wird vor dem Destillieren mit konz. Kali- oder Natronlauge kräftig durchgeschüttelt. Beim Regenerieren alter Äthermengen ist stets größte Vorsicht geboten, da die Destillationsrückstände vor allem bei Überhitzung in der verheerendsten Weise explodieren können. — Entfernung von Aldehyd durch Schütteln mit alkalischer Permanganatlösung oder mit festem Permanganat und Ätzkali.

Zum Ätherdestillieren verwende man stets ein elektrisch geheiztes Wasserbad (Tauchsieder), niemals direkte (elektrische) Heizung. — Das Umfüllen von Äther hat stets direkt oder mittels eines kurzen weithalsigen Trichters zu erfolgen (Anwendung eng-halsiger Trichter gab des öfteren zu Selbstentzündungen Anlaß). Trotz seiner so häufigen Anwendung im Laboratorium muß nachdrücklich auf die Gefährlichkeit des Äthers verwiesen werden, da er schon zahlreiche Unglücksfälle verursacht hat¹.

Prüfung des Äthers auf Feuchtigkeit mit entwässertem Kupfersulfat; auf Alkohol mit Anilinviolett (das sich in alkoholfreiem Äther nicht löst); auf Aldehyd mit NESSLERS Reagens (es darf keine Verfärbung eintreten). Mit Äther getränktes Filtrierpapier soll nach dem Trocknen an der Luft nicht unangenehm riechen. Durch stark diäthylperoxydhaltigen Äther werden viele Farbstofflösungen beim Schütteln gebleicht, aus wäßriger Jodkaliumlösung wird Jod frei gemacht.

Dioxan (Diglykol-diäther). Reinigung durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd (in rotulis) während längerer Zeit und Fraktionieren.

Anisol (Methylphenyläther). Reinigung durch Fraktionieren, Trocknen über Natrium oder Phosphorperoxyd.

Eisessig. Entwässerung durch mehrfaches Ausfrieren; ist aber in reinstem Zustand im Handel.

Prüfung auf reduzierende Beimengungen: 5 ccm Eisessig, 15 ccm Wasser und 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) dürfen nach 15 Minuten kein Verblässen der Rotfärbung zeigen. Schwermetalle: 20 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser dürfen sich bei Einleiten von H_2S nicht verändern. Prüfung auf Salzsäure mit Silbernitratlösung, auf Schwefelsäure mit Bariumchloridlösung.

Essigsäureäthylester. Befreiung von Essigsäure, Äthanol und Wasser: Ausschütteln (nacheinander) mit Natriumcarbonatlösung, Wasser und Calciumchloridlösung, Trocknen mit viel Natriumsulfat (längere Zeit)², Abdestillieren unter Feuchtigkeitsausschluß.

¹ Vgl. dazu H. H. WEBER: Angew. Chem. 54, 35 (1941).

² Mit Chlorcalcium entsteht beim tagelangen Stehen eine Molekülverbindung.

— Völlig alkoholfrei wird Essigester durch Destillation über Natriumdraht.

Prüfung: wie bei Alkohol und Eisessig angeführt.

Aceton und *Methyläthylketon*. Entfernung reduzierender Beimengungen: Zu 1 Liter Aceton fügt man 100 ccm einer Lösung, die 4 g Kaliumpermanganat und 6 g Krystallsoda enthält, läßt absitzen und destilliert¹. In vielen Fällen genügt auch Erhitzen mit kleinen Mengen Permanganat und Destillation (eventuell Wiederholung der Operation). Trocknen über Calciumchlorid oder entwässertem Kupfersulfat; besonders entwässerte Pottasche wurde empfohlen; schärfere Trockenmittel (wie Phosphorpenoxyd, Ätzkali oder Natrium) sind unbrauchbar (kondensierende und verharzende Wirkung). Aceton ist lichtempfindlich, daher in braunen Flaschen aufzubewahren.

Prüfung des Acetons auf reduzierende Stoffe: 10 ccm Aceton mit 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:1000) versetzt; bei 15° soll während 15 Minuten kein Verblässen der Rotfärbung erkennbar sein. — Beim Mischen mit gleichen Teilen Petroläther (Kp. 40—70°) darf keine Schichtenbildung auftreten.

Methylenchlorid (Dichlormethan) wurde als Ersatz des Äthers im Laboratorium empfohlen². Es darf allerdings ebensowenig wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit Natrium getrocknet werden.

Chloroform. Befreiung von Alkohol (auch im „reinsten“ Chloroform zur Konservierung etwa 1% oder mehr vorhanden): Schütteln mit konz. Schwefelsäure, bis keine Verfärbung derselben mehr eintritt (eventuell mehrere Tage), Waschen mit Wasser, konz. Ammoniak, wieder mit Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure, mit Natriumcarbonatlösung. Trocknen über Pottasche. Vielfach ist auch ausreichend: Waschen mit Wasser, Schütteln mit konz. Schwefelsäure und Destillieren über etwas P₂O₅. Alle Operationen unter Ausschluß von hellem Tageslicht, da Chloroform lichtempfindlich ist. Aufbewahren in braunen Flaschen. — Trocknen über Natrium oder Kalium ist streng zu vermeiden, da durch zufällige Erschütterungen verheerende Explosionen stattfinden können.

Prüfung: mit feuchtem Lackmuspapier auf Neutralität (Zersetzungsprodukte durch Licht und Luftsauerstoff: Phosgen und HCl). Phosgen: 10 ccm Chloroform mit Barytwasser überschieftet; an der Grenzfläche darf keine farblose Trübung entstehen. Acetaldehyd: 10 ccm Chloroform und 10 ccm 2n-KOH unter Umschütteln 1 Minute lang erwärmt dürfen keine

¹ ARNOULD, F. P.: 386 181.

² WEBER, H. H.: *Angew. Chem.* 54, 35 (1941).

Gelb- oder Braunfärbung ergeben. Chlor: 20 ccm Chloroform dürfen beim Schütteln mit 5 ccm Jodzinkstärkelösung keine Blaufärbung zeigen.

Tetrachlorkohlenstoff. Zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff wiederholte Behandlung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 50—60° (schütteln, abtrennen und auswaschen)¹. Trocknen mit Ätzkali, Pottasche, Chlorcalcium oder P₂O₅ und Abdestillieren unter Feuchtigkeitsausschluß. Alkalimetalle sind auch hier strikt zu vermeiden².

Prüfung wie bei Chloroform. Auf Schwefelkohlenstoff: 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit einer Lösung von alkoholischem Kaliumhydroxyd (10 g in 100 ccm wasserfreiem Alkohol) vermischt, nach einstündigem Stehen mit 5 ccm Essigsäure sowie Kupfersulfatlösung versetzt. Innerhalb zweier Stunden darf sich kein gelbes Xanthogenat abscheiden.

Schwefelkohlenstoff. Reinigen durch Mischen mit dem gleichen Volumen Olivenöl und Destillation; oder Schütteln mit Quecksilber und Calciumchlorid im Dunkeln und Destillation (eventuelle Wiederholung der Operation). Trocknen über CaCl₂ sowie P₂O₅.

Pyridin. Trocknen über Ätzkali oder Bariumoxyd.

Nitrobenzol. Reinigung durch mehrstündiges Erhitzen über Ätzkali unter zeitweisem Umschütteln auf dem siedenden Wasserbad, Filtrieren und sehr langsame Destillation im Vakuum. Die Hauptfraktion ist völlig trocken.

Durchführung des Lösevorganges. Laboratoriumsmäßig ist hierüber nicht viel zu sagen. Zur Beschleunigung des Vorganges dient Vergrößerung der Oberfläche durch Zerkleinern (wobei aber Pulverisieren der zu lösenden Substanz nur dann zweckmäßig ist, wenn das Lösen unter Schütteln oder Rühren stattfindet), ferner Erhöhung der molekularen Beweglichkeit durch Temperaturerhöhung (Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit und in der Regel auch der Löslichkeit selbst) und schließlich Vergrößerung der Konzentrationsunterschiede durch Bewegen der Flüssigkeit durch Schütteln oder Rühren. Vgl. auch Lösevorgänge beim Extrahieren und Umkrystallisieren oder Umlösen.

G. Arbeiten mit Gasen. I

Es handelt sich dabei im allgemeinen entweder um das Waschen, Trocknen, Einleiten und Absorbieren von Gasen oder um die Benützung derselben für spezielle Reaktionen, so z. B. bei der Verwendung von Wasserstoff für Hydrierungen, von Sauerstoff für Oxydationen, von Chlor für Chlorierungen 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)

¹ SCHMITZ-DUMONT: Chemiker-Ztg. **21**, 510 (1897).

² Vgl. STAUDINGER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **1925**, 540; Z. angew. Chem. **35**, 657 (1922).

werden mit einem Linksgewinde versehen und sind meist durch roten Anstrich kenntlich gemacht. Zur *Gasentnahme aus Bomben* wird deren Verschlusschraube 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.

1. Darstellung und Reinigung von Gasen.

Darstellung von Gasen im Laboratorium. *Gasentwicklungsapparate.* Modell I (DEBBAY): 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 einen Hahn am Hals 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. Verbesserungen vgl. Originalliteratur¹. Modell III: GasentwicklungsKolben. 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 (grundsätzlich wie in Abb. 4); 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.

Besonders verwiesen sei auf den einfachen *kontinuierlichen Gasentwickler* von SEIDEL² (Abb. 26), der von außen oder innen beheizt werden kann und auch für mannigfache andere Zwecke verwendbar ist³.

Derselbe dient in kontinuierlicher Arbeitsweise für die Gasentwicklung durch Mischen zweier Flüssigkeiten, zur Darstellung flüssiger Reaktionsprodukte durch Umsetzung von Flüssigkeiten mit Gasen im Gegenstrom, zur Reinigung und Trocknung von Gasen mittels Flüssigkeiten, zur Sättigung von Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen mit Gasen, zur Ausführung luftempfindlicher Reaktionen in einer beliebigen Gasatmosphäre;

¹ Vgl. M. DOLCH: Chemiker-Ztg. **44**, 378 (1920). — HEIN, F.: Z. angew. Chem. **40**, 864 (1927).

² SEIDEL, W.: Chem. Fabrik **11**, 408 (1938).

³ Hersteller: Greiner & Friedrichs, Stützerbach.

in diskontinuierlicher Arbeitsweise (bei Füllung der Säule mit an der Reaktion zu beteiligenden körnigen festen Stoffen) zur Gasentwicklung durch Einwirken einer Flüssigkeit auf einen festen Stoff, zur Reinigung oder Trocknung von Gasen mittels fester Stoffe u. a.

Reinigung der Gase. Man benützt dazu verschiedene Waschflüssigkeiten (vgl. Tab. 3), die in *Gaswaschflaschen* gefüllt werden, durch die das Gas durchgeleitet wird. Die bekannte einfache Gaswaschflasche von DRECHSEL hat nur mäßige Waschwirkung. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten wird sie manchmal ausreichen. Eine Verbesserung bedeuten für solche Fälle die in Abb. 22 a und b

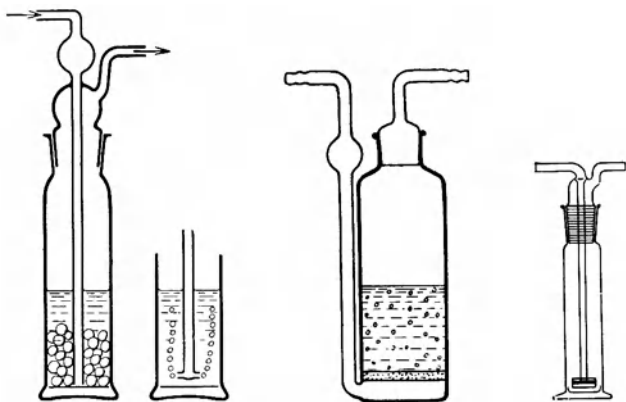


Abb. 22. Gaswaschflaschen.

wiedergegebenen Anordnungen, also das Füllen einer gewöhnlichen Waschflasche mit Glasperlen oder Glasrohrstückchen oder die Anbringung von kleinen Löchern oder von Kapillaren. Hinzu kommt sodann die Verlängerung des Weges der Gasblasen durch Anwendung des Schlangen- oder Schraubenprinzips u. v. a.¹. — Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten verwendet man mit Vorteil die Fritten-Waschflaschen mit einem Einsatz aus gesintertem Glas (vgl. Abb. 22 c und d), wodurch eine äußerst feine Verteilung des Gases und damit eine vorzügliche Waschwirkung erzielt wird. — Für große Gasmengen benützt man Rieseltürme (vgl. Abb. 25 und 26), bei denen dem Gas ständig erneuerte Waschflüssigkeit über eine Füllmasse entgegenschickert.

¹ Eine kritische Übersicht der verschiedenen Gaswaschflaschen hat FRIEDRICHS gegeben. Z. angew. Chem. 1, 252 (1919); vgl. auch Chemiker-Ztg. 47, 506 (1923).

Zum Entfernen von Kohlendioxyd aus einem Gas benützt man vor allem feste Substanzen, insbesondere Ätzkalk oder Natronkalk. Hinsichtlich der Entfernung auch kleinster Sauerstoffmengen aus Gasen sei auf die Anwendung von aktivem, auf Infusorienerde niedergeschlagenem Kupfer (das bereits bei 200° wirksam ist¹) sowie von hochaktivem Kobalt-(2)-oxyd (das sogar bei Raumtemperatur anwendbar ist²) verwiesen.

Desorptionstrennung von Gasen. Methoden zur Zerlegung zusammengesetzter Gasgemische mit Hilfe von Adsorptionsmitteln sind erst in den letzten Jahren ausgearbeitet worden. Die Gase werden bei tiefen Temperaturen adsorbiert (z. B. mittels Aktivkohle oder Silicagel) und sodann im Hochvakuum oberhalb der Desorptionstemperatur abgegeben. Die Desorption wird stufenweise in verschiedenen Kältebädern vorgenommen (etwa in folgender Reihenfolge: flüssige Luft, Aceton-Kohlensäureschnee, Eiskochsalz sowie Wasserbäder von verschiedener Temperatur)³.

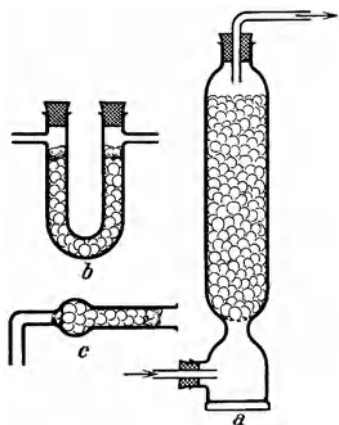


Abb. 23. Gastrockengeräte.

Zur Aufnahme der festen Trockenmittel usw. verwendet man *Trockentürme* (z. B. für Ammoniak, Abb. 23a) bzw. *U-Röhren* (Abb. 23b). Flaschen oder andere Geräte (wie z. B. Büretten, Kolben mit Rückflußkühler usw.), die ein trockenes Lösungsmittel oder eine CO₂-freie Lösung enthalten, werden am besten mit *Trockenröhren* verschlossen (Abb. 23c), die mit calciniertem Chlorcalcium oder Natronkalk beschickt sind. Zur Füllung derselben wird zunächst ein kleiner Bausch Glaswolle oder Watte eingesetzt, sodann das Trockenmittel und schließlich wieder ein Wattebausch.

¹ MEYER, F. R.: *Angew. Chem.* **52**, 637 (1939).

² PAGEL u. FRANK: *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1468 (1941).

³ Vgl. dazu PETERS u. LOHMAR: *Angew. Chem.* **50**, 40 (1937); EDSE u. HARTECK: *Ebenda* **52**, 32 (1939); **53**, 210 (1940).

Trocknen von Gasen. Entweder konzentrierte Schwefelsäure in einer Waschflasche, oder aber feste Trockenmittel. Als solche kommen (geordnet nach der Stärke ihrer Wirkung) vornehmlich in Frage: calciniertes Calciumchlorid < Ätzkali < Ätzkalk < Phosphor-pentoxyd.

Tabelle 3.

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

¹ Um luftfreies Gas zu erhalten: Auskochen des zu verwendenden Marmors und Wassers.

² Auch Ätzkali oder Natronkalk ist verwendbar, nicht aber CaCl₂, wegen Bildung einer Additionsverbindung.

Die prinzipielle Art der Darstellung, Reinigung und Trocknung der wichtigsten Gase ist in Tabelle 3 zusammengestellt¹. Das gereinigte Gas wird dann zumeist gesammelt und in einem *Gasometer* für den Gebrauch bereit gehalten.

Besonders geeignete Trockenmittel sind die *Kieselsäuregele*, die vor allem für industrielle Zwecke bevorzugt werden, aber auch im Laboratorium immer mehr Beachtung und Anwendung finden. Sie nehmen die Feuchtigkeit durch Adsorption auf. Abgesehen davon, daß sie nicht zerfließlich sind, bieten sie den Vorteil einer leichten Regenerierbarkeit und daher der wiederholten Verwendbarkeit. Zur Aufnahme von Wasserdampf ist vor allem aktive Kieselsäure (*Silicagel*) geeignet. Sie ist in einer Anzahl von Sorten, unterschieden nach Porenweite, Körnung und Form im Handel. Für Trocknungszwecke bestimmte Handelssorten sind meist mit einem Farbstoff versehen, der bei einer bestimmten Feuchtigkeitsbelastung umschlägt (trocken: tiefblau, feucht: rosa). Dies ist ein Indikator dafür, wann das Adsorptionsmittel erschöpft ist. Hinsichtlich der Prüfung der Adsorptionsfähigkeit verschiedener Kieselgelypen vgl. WACHTER².

2. 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 Schüttern oder Rühren und vor allem unter Druck zu arbeiten haben. Hier- von macht man besonders bei der Durchführung von Hydrierungen Gebrauch.

Das Gas wird einem geeigneten Behälter (Gasometer oder Bombe usw.) entnommen. Wichtig ist dabei die *Messung der verwendeten Gasmenge*. Dies erfolgt im einfachsten Fall mit Hilfe des Gasometers. Bei Anwendung größerer Gasmengen ist dies jedoch wegen der Gasometerfüllung umständlich. Man benützt daher im einfachsten Fall *Blasenzähler*, die allerdings nicht eine Messung des Gases ermöglichen, wohl aber die Einstellung eines recht konstanten Gasstromes. Es wurden auch Geräte von hoher Genauigkeit beschrieben (mit Registrierung der Gasblasen)³. Zur gleichzeitigen Einstellung eines konstanten Gasstromes wie zur Messung dienen *Strömungsmesser* zur Feststellung der Strömungsgeschwindigkeit eines Gases. Aus dieser Größe läßt sich dann leicht die betreffende Gasmenge berechnen. Voraussetzung ist dabei die Konstanz des Gasstromes in der betreffenden Zeit.

Strömungsmesser für kleine und kleinste Gasmengen beruhen auf dem Prinzip, daß das Gas eine Capillare durchströmt, wodurch eine Stauung

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

² WACHTER, A.: Chem. Fabrik 14, 376 (1941).

³ Vgl. HEYDEN: Skand. Arch. Physiol. 74, 160 (1936).

stattfindet; der Druckunterschied vor und hinter der Capillare wird gemessen. Die Höhe des Differenzdruckes ist von der durch die Capillare gehenden Gasmenge abhängig und wird durch Eichung festgelegt. Ein älteres Modell wurde von NORMANN¹ beschrieben; hinsichtlich eines neuen Modelles für etwa 50—2000 ccm Gas pro Stunde vgl. G. NASHAN² (Abb. 24); g ist die Meßcapillare, an den Stutzen d und c ist die Zu- und Abfuhr des zu messenden Gases angebracht (m und n). In dem mittleren Zylinder befindet sich eine Wendel, die aus einem mit Teilung versehenen Capillarrohr besteht. — Zur Bestimmung geringer Gasströmungsgeschwindigkeiten wurde auch ein Mikrometer beschrieben³.

Für größere Gasmengen verwendet man *Rotamesser* oder Skalenmesser, die aus einem Glasrohr bestehen, in dem ein Schwimmer (Schwebekörper) durch das durchströmende Gas je nach der Menge des Durchflusses mehr oder weniger gehoben wird. An einer Skala wird die Gasmenge in Litern oder cbm je Minute oder Stunde abgelesen (verschiedene Größen von etwa 100 l/h bis 200 cbm/h)⁴. Für viele Zwecke leisten auch *Gasuhren* gute Dienste.

Für noch größere Gasmengen (etwa über 1000 l/h) sind die Venturi-Gasmesser⁵ empfehlenswert, die neben dem Durchflußanzeiger mit Schreib- und Zählrichtungen versehen sind (auch Fernübertragung). Derartige Geräte kommen allerdings kaum mehr für Laboratoriumszwecke in Betracht.

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. Von großer Bedeutung ist dabei die *Zerteilung des Gases in der Flüssigkeit*; zweckmäßigerweise verwendet man daher ein Gasverteilungsrohr aus Sinterglas (vgl. S. 45). Zur Gaszerteilung in größeren Flüssigkeitsmengen kommen auch Geräte aus porösem keramischem Material in Betracht (Porolithfilter u. a.)⁶. Zur Technologie des Zerteilens von Gasen in Flüssigkeiten vgl. AUERBACH⁷ (Injektoren, Rotorzerteiler, Etagenrührer).

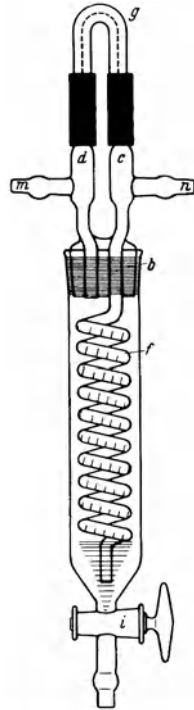


Abb. 24. Strömungsmesser nach NASHAN.

¹ NORMANN: Chemiker-Ztg. 45, 175 (1921).

² NASHAN, P.: Chem. Fabrik 13, 471 (1940). — Hersteller: W. Feddeler, Essen. — Vgl. auch Chem. Fabrik 5, 358 (1932).

³ MUELLER: Gas 15, 33 (1939).

⁴ Hersteller: L. Krohne & Sohn, Duisburg a. Rh.

⁵ Hersteller: Bopp & Reuter, Mannheim-Waldhof.

⁶ Hersteller z. B. Filterwerk Meißen oder Schuhmacher, Bietigheim (Wttbg.).

⁷ AUERBACH: Chem. Fabrik 10, 271 (1937).

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. 25

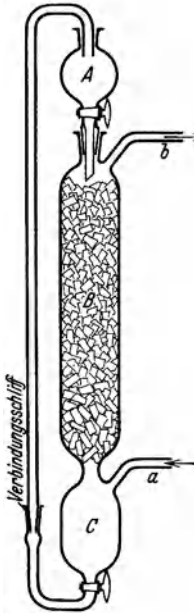
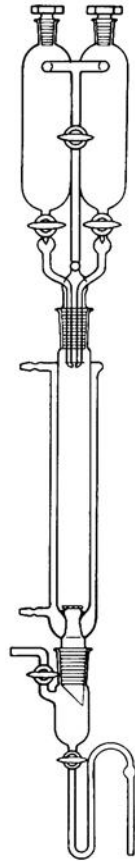


Abb. 25. Rieselturm.

ist ein Rieselturm wiedergegeben, der eine Kombination der von HENSGEN¹ sowie BACH² beschriebenen Modelle vorstellt, und der sich für mannigfache Zwecke ausgezeichnet bewährt hat.

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.

Besonders verwiesen sei auf die *Reaktionssäule* von SEIDEL (vgl. S. 44), die auch bei tieferer wie höherer Temperatur verwendbar ist, da sie mit Kühl- bzw. Heizmantel, Kühl- bzw. Heizschlange oder elektrischer Heizung ausgestattet ist. Auf ihre vielseitige sonstige Verwendbarkeit wurde bereits verwiesen. In Abb. 26 ist das Modell mit Kühl- bzw. Heizmantel wiedergegeben. Das Innere der Säule enthält eine Füllung von Glasperlen oder RASCHIG-Ringen.

Abb. 26
Reaktionssäule
von SEIDEL.

¹ HENSGEN: Chem. Zbl. 1891 I, 1026.

² BACH: Chemiker-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. Natürlich überzeugt man sich zunächst von der Dichtigkeit der Apparatur. Diese Methode leitet zu der bei den Hydrierungsapparaten üblichen Art der Gasabsorption über.

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. 10 u. 13) in Dampf- form zugleich mit dem Wasserstoff durch ein Rohr geleitet, das den betreffenden Katalysator enthält und auf die gewünschte Temperatur erhitzt wird. — Wird die Hydrierung bei nur geringem Überdruck vorgenommen, so arbeitet man in den bekannten Schüttelgefäßen (Schüttelenten und Schüttelbirnen)¹. — Für Hydrierungen unter höherem Druck (etwa 1 atü) benutzt man die Versuchsanordnung von FRANK², die sich an die SKITASche Hydrierapparatur³ anschließt. Als Gasbehälter benutzt 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 benutzt 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 benutzen, in den aus einer Bombe direkt Wasserstoff eingepreßt wird.

Für *Hochdruckhydrierungen* benutzt man rotierende Autoklaven nach BERGIUS⁴ oder Hochdruckrührautoklaven⁵.

Hinsichtlich der Durchführung von *Mikrohydrierungen* vgl. die Zusammenfassungen von DADIEU u. KOPPER⁶ sowie von PFEIL⁷ über präparative Mikrotechnik.

¹ Hinsichtlich der näheren Beschreibung sei auf GATTERMANN-WIELAND: „Die Praxis des organischen Chemikers“ verwiesen.

² FRANK: Chemiker-Ztg. **37**, 958 (1913).

³ SKITA: Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 3594 (1912).

⁴ BERGIUS: Z. angew. Chem. **34**, 341 (1921). — Z. Ver. dtsh. Ing. **69**, 1313 (1925).

⁵ LANPIEHLER, F.: Chem. Fabrik **5**, 305 (1932).

⁶ DADIEU u. KOPPER: Angew. Chem. **50**, 367 (1937).

⁷ PFEIL: Ebenda **54**, 161 (1941).

II. Methoden und Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen.

Allgemeine Bedeutung der Reinigung organischer Substanzen beim organisch-präparativen Arbeiten vgl. S. 3ff. Im folgenden ist die Isolierung und Reinigung von festen und flüssigen Substanzen zu besprechen (Methoden zur Reinigung gasförmiger Stoffe vgl. S. 44 ff.)¹. 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. Vorbereitende Operationen.

1. Zerkleinern und Sieben.

Am einfachsten ist das Zerkleinern eines Materials durch Verreiben unter Benutzung der bekannten *Reibschalen* aus Porzellan. Bei harten Drogen usw. verwendet man *Metallmörser*. Bei unbekanntem Substanzen ist stets Vorsicht geboten, da beim Verreiben mancher Stoffe Explosionen stattfinden können.

Mühlen mit Handbetrieb oder mechanischem Antrieb dienen zur Zerkleinerung von Drogen, Samen usw. *Kollergänge* verwendet man für sehr harte Materialien.

Kugelmühlen benützt man zum Pulverisieren harter und trockener, bereits zerkleinerter Stoffe. Zweckmäßigerweise werden bei größeren Substanzmengen durch Siebe feinere von gröberen Anteilen getrennt und die gröberen Partikel sodann weiter behandelt (Zeitersparnis). Für kleine Substanzmengen empfiehlt sich die Kleinlaborkugelmühle von BLOCH-ROSETTI², die in Makro- und Mikroausfertigung hergestellt wird.

Mittels des *Fleischwolf* zerkleinert man weiche Pflanzenteile sowie tierische Organeile. Es sind hier verschiedene Modelle im Handel, die auch eine kontinuierliche Arbeit gestatten, wobei gleich eine Trennung von flüssigen und festen Anteilen durchgeführt wird.

Schmieriges Material verreibt man mit Sand, Bimssteinpulver, Kieselgur usw., bis eine bröcklige Masse entsteht. Derartige Maßnahmen sind vielfach zur Vorbereitung eines Materials zur Extraktion und anderen Operationen erforderlich.

¹ Hinsichtlich der experimentellen Behandlung leichtflüchtiger Stoffe vgl. besonders die Methoden von STOCK: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 154 (1914); **50**, 989 (1917); **51**, 983 (1918); **53**, 751 (1920) u. a.

² Hersteller: L. Hormuth, Heidelberg; vgl. dazu W. VETTER: Fette u. Seifen **47**, 424 (1940); Chem. Zbl. **1940** II, 2925.

Zum *Sieben* dienen die verschiedenen Siebmaschinen, die meist nach dem Vibrationsprinzip arbeiten und in mannigfachen Ausführungsformen hergestellt werden.

2. Filtrieren und Zentrifugieren.

Beide Operationen dienen zur Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten und Lösungen. Durch Zentrifugieren lassen sich allerdings auch andere Operationen bewerkstelligen. Beim Filtrieren arbeitet man mit besonderen Filtermassen (Papier, Gewebe, Asbest, Glaswolle u. a.); auch die Filtergeräte selbst können die Filtermasse unmittelbar enthalten (Glasfritten, Porzellanfritten u. a.). Manche Filtermassen sind auch bei bestimmten Zentrifugentypen erforderlich. Vorausgeschickt sei noch die primitivste Art der Trennung eines festen Stoffes von einer Flüssigkeit, nämlich das

Dekantieren und Abhebern. Voraussetzung ist dabei ein rasches und möglichst vollständiges Absetzen des festen Anteils am Boden des Gefäßes. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen (dekantiert) oder abgehbert. Hiervon macht man auch beim Entfernen des in Zentrifugengläsern überstehenden Anteils Gebrauch. Die dabei anwendbaren Heber sind so gestaltet, daß der in die Flüssigkeit tauchende Rohrteil vor dem Ende nach oben abgewinkelt ist, damit nicht der Bodensatz angesaugt und mitgerissen wird.

a) Einfaches Filtrieren unter dem hydrostatischen Druck des Filtergutes.

Man benützt hier die bekannten Trichter. Verwiesen sei auf den mit Rippen versehenen Jenaer Analysentrichter, bei dem glatte Filter benützt werden. Ein völlig glattes Anliegen von Papierfiltern am Trichterrand wird durch die von SCHÄFER¹ angegebene Arbeitsweise erreicht. — Im übrigen verwendet man beim organisch-chemischen Arbeiten fast stets *Faltenfilter*, wobei die gerade passende Filtrierpapiersorte zu wählen ist².

Zum *Kolieren*, wohl der ursprünglichsten Art des Filtrierens, dienen Koliertücher, die in Kolierrahmen befestigt werden. Das Filtrat läuft in untergestellte Gefäße ab. Auch *Sackfilter* und *Spitzfilter* aus Tuch sind vielfach in Gebrauch. Sie werden gegebenenfalls in eigene Geräte (z. B. aus Porzellan) eingesetzt.

¹ Analyt. Chem. **96**, 305 (1934). — Weitere Vorschläge vgl. HAMMER-SCHMIDT: Chem. Fabrik **7**, 50 (1934). — BRUHNS: Ebenda **8**, 272 (1935).

² Vgl. dazu die Druckschrift der Firma C. Schleicher & Schüll (Düren, Rheinland): Filtrationen im chemischen Laboratorium (1928).

Besonders sei hier auf die *Beutelfilter* verwiesen¹, die auch im Laboratorium eine vielseitige Anwendung finden können, wenn es sich um die Bewältigung größerer Flüssigkeitsmengen handelt.

Zum *selbsttätigen Filtrieren* sei auf das von KAPSENBERG² angegebene Gerät verwiesen (vgl. Abb. 27). Die Wirkungsweise ist ohne weiteres verständlich. Man kann aber auch mit der in Abb. 28 wiedergegebenen höchst einfachen Vorrichtung auskommen. Es kann dabei stets nur so viel Flüssigkeit aus dem Kolben ablaufen, als Luft durch das Rohr eindringt³.

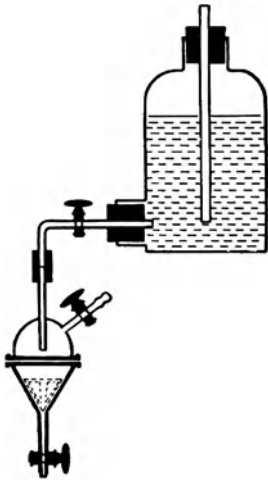


Abb. 27. Gerät zum selbsttätigen Filtrieren nach KAPSENBERG.

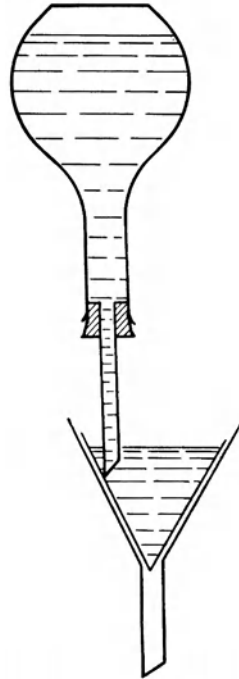


Abb. 28. Anordnung zum selbsttätigen Filtrieren.

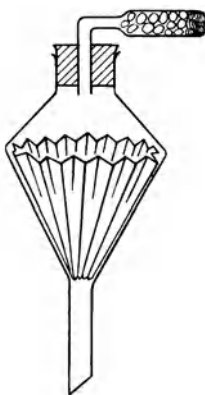


Abb. 29. Anordnung zum Filtrieren unter Feuchtigkeitsausschluss.

Filtrieren luft- oder feuchtigkeitsempfindlicher Stoffe. Die einfachste Art des Filtrierens unter Feuchtigkeitsausschluss ist in Abb. 29 wiedergegeben⁴. Das Absorptionsrohr wird mit Chlorcalcium gefüllt. Für den gleichen Zweck sowie zum Filtrieren in Fremdgasatmosphäre

(CO₂, N₂ usw.) kann auch das in Abb. 27 dargestellte Gerät verwendet werden. Der Deckel wird dann noch mit einem zweiten Hahn versehen.

¹ Vgl. dazu E. EBBRECHT: Chemiker-Ztg. **61**, 375 (1937).

² KAPSENBERG: Chem. Weekbl. **34**, 403 (1937).

³ Weitere Einrichtungen zum ununterbrochenen automatischen Filtrieren vgl. WEBER: Chem. Weekbl. **34**, 515 (1937). — WEST: J. chem. Educat. **14**, 395 (1937). — STONE: Chemist-Analyst **26**, 17 (1937). — FROST: Chemiker-Ztg. **64**, 60 (1940). ⁴ PIP, W.: Chemiker-Ztg. **28**, 818 (1904).

Die zur *Filtration in der Wärme* anzuwendenden Geräte werden erst später besprochen, da sie vor allem beim Umkrystallisieren benützt werden (vgl. S. 80).

b) Absaugen (Filtrieren unter vermindertem Druck).

Prinzip: Die Flüssigkeit wird hierbei durch Ansaugen mit der Wasserstrahlpumpe in das Auffanggefäß übergeführt. Die Methode wird in erster Linie zur Gewinnung krystallisierter Substanzen verwendet und daher im Kapitel „Krystallisation“ besprochen (vgl. S. 85 ff.). Nicht krystallisierte Stoffe verlegen nämlich leicht die Filterporen, wenn unter vermindertem Druck gearbeitet wird, und sind daher besser durch einfache Filtration vom flüssigen Anteil zu trennen.

Auf die *Sterilfiltration biologischer Flüssigkeiten* kann hier nur kurz verwiesen werden¹.

c) Filtrieren unter erhöhtem Druck.

Im einfachsten Fall handelt es sich hier um Filtriergeräte, die analog den Nutschen (Saugfiltern) gestaltet, aber oben geschlossen sind und so die Anwendung von Druck gestatten. Die üblichen Werkstoffe für Laboratoriumsgeräte wie Glas und Porzellan sind jedoch nur beschränkt druckbeständig, so daß meist mit Metallgeräten gearbeitet werden muß. Zur Druckerzeugung verwendet man Druckluft oder eine CO₂-Bombe u. a.

Membranfilter. Sie dienen vor allem zur Filtration von Kolloiden, können aber auch für gröbere Bestandteile verwendet werden (je nach der Porenweite). Zum Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln eignen sich dabei die Cellafilter der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen. Als Beispiel für kleine Flüssigkeitsmengen sei auf den Ultrafiltrationsapparat nach THIESSEN² verwiesen (vgl. Abb. 30), der aus Glas hergestellt und für einen Überdruck bis zu 5 atü geeignet ist. In der Abbildung ist die Anord-

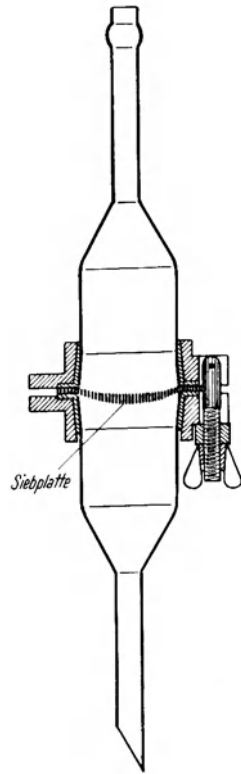


Abb. 30. Ultrafiltrationsapparat nach THIESSEN.

¹ Vgl. dazu die vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen. entwickelten Geräte. KNÖLL: *Ergebn. Hyg.* **24**, 266 (1941).

² THIESSEN: *Biochem. Z.* **140**, 457 (1923).

nung für Druckfiltration wiedergegeben. Unter Verwendung geeigneter Aufsätze ist das Gerät auch für Saugfiltrationen benützlich.

Größere Leistungen der Membranfilter erzielt man, wenn als Unterlage für dieselben nicht groblöcherige Siebe verwendet werden, sondern poröse Platten aus Glas oder keramischen Stoffen¹.

Die *Seitz-Filter*² sind vor allem zur Sterilfiltration im Laboratorium wie für industrielle Zwecke geeignet. Man benützt dabei Entkeimungsschichten (EK.-Filter) aus Asbest. Bei der Aufarbeitung biologischer Flüssigkeiten leisten diese Filter sehr gute Dienste.

Filterpressen dienen zur Filtration größerer Flüssigkeitsmengen unter Druck. Der Name ist insofern irreführend, als es sich dabei nicht um Pressen im üblichen Sinne handelt, sondern um meist rechteckige Rahmen bzw. Platten, die mit dem Filtermaterial (meist Tuch, bei Seitz-Filtern Asbest) belegt sind. Sie stellen die vollkommenste Lösung des Problems dar, eine große Filterfläche auf einem kleinen Raum unterzubringen. Zu unterscheiden sind Kammerpressen und Rahmenpressen. Man verwendet sie mit Vorteil für feine Suspensionen, die gründlich gewaschen werden sollen. Der zu filtrierende Anteil kommt in einen Behälter und läuft meist unter Anwendung von Druck durch die Filterpresse.

d) Abpressen.

Diese Art der Trennung fester Anteile von Flüssigkeiten benützt man vor allem dann, wenn bereits ein z. B. durch Absaugen oder Vorbehandlung in einer Filterpresse eingedicktes Produkt vorliegt, das fein verteilte feste Teilchen mit großer Totaloberfläche enthält (wodurch also eine größere Flüssigkeitsmenge adsorbiert ist). Das Filtriergut wird dabei in Preßtücher eingeschlagen und starkem mechanischem Druck ausgesetzt. Man benützt dazu Schraubenpressen (Spindelpressen) verschiedenster Bauart, wobei vor allem die hydraulischen Pressen gute Dienste leisten. Man steigert den Druck nur allmählich, solange der Preßkuchen noch plastisch ist, da sonst die Tücher häufig platzen. Als Maß dient dabei die Menge an ablaufender Mutterlauge. Zum Auswaschen wird die Masse nochmals mit Lösungsmittel angeteigt und der Vorgang wiederholt. Dies gilt auch für die Ränder des Preßkuchens, die weniger scharf gepreßt sind als die Mitte.

e) Zentrifugieren.

Es sind hier grundsätzlich zwei Modelle zu unterscheiden, nämlich die Siebzentrifugen und die Sedimentierzentrifugen.

¹ SARTORIUS: Chemiker-Ztg. **62**, 177 (1938).

² Seitz-Werke, Kreuznach (Rheinland).

Siebschleudern enthalten eine gelochte Trommel, die mit Filtrierpapier oder Filtertuch belegt wird. Der flüssige Anteil wird in das Gehäuse geschleudert und läuft von dort ab. Das Schleudergut läßt man gleichmäßig in die zunächst langsam rotierende Zentrifuge einlaufen. Erst allmählich wird die volle Geschwindigkeit eingeschaltet. Die festen Anteile dürfen nicht zu fein sein (möglichst nicht unter 0,5 mm); feine Teilchen bilden nämlich bald eine dichte Schicht, die keine Flüssigkeit mehr durchläßt (vgl. auch S. 89).

Sedimentierzentrifugen (Becherzentrifugen). Der suspendierte Anteil wird hier lediglich zum Boden des Zentrifugenglases geschleudert und muß durch Dekantieren oder Abhebern von der Flüssigkeit getrennt werden. Das Auswaschen erfolgt durch Aufschlännen mit dem Waschmittel und nochmaliges Abschleudern.

Die kleinen Handzentrifugen sind meist ungeschützt und arbeiten bei nur etwa 1000 Touren je Minute, sind aber für viele Zwecke gut verwendbar (Fassungsvermögen höchstens 30 ccm). Die gebräuchlichen Laboratoriumszentrifugen sind durch ein Gehäuse geschützt. Umdrehungszahl meist 2000—4000 je Minute. Neuerdings werden aber auch Becherzentrifugen bis zu 15000 Umdrehungen je Minute hergestellt¹. Fassungsvermögen meist etwa 100—400 ccm. Sie sind je nach Größe und Konstruktion entweder auf dem Labortisch aufstellbar oder standfest auf Betonsockeln montiert oder in schwebendem Zustand aufgehängt. Sie besitzen meist austauschbare Einsätze zur Aufnahme von 4 bis 6 Kapseln, in die die dickwandigen Zentrifugengläser eingesetzt werden. Beim Arbeiten mit derartigen Zentrifugen ist darauf zu achten, daß die einzelnen Einsätze samt Schleudergut sorgfältig auf gleiches Gewicht austariert werden müssen, um einen ruhigen Gang der Zentrifuge zu gewährleisten. Auch hier muß das Anlassen der Zentrifuge allmählich erfolgen. Große Zentrifugen sind in Kellerräumen auf Betonsockeln zu montieren, die im gewachsenen Boden eingelassen sind.

Absetzschleudern mit Trommel werden vor allem für kontinuierlichen Betrieb benützt. Die festen Bestandteile setzen sich an der Innenwand der Trommel ab, die klare Flüssigkeit läuft oben aus der Trommel in das Gehäuse und von dort nach außen (auch Überlaufzentrifugen genannt). Die trübe Flüssigkeit läuft in die Mitte der Trommel kontinuierlich ein. Zur Trennung von Emulsionen dient die Schältschleuder, die mittels zweier Schäl-

¹ Hersteller H. L. Kobe, Berlin.

rohre die kontinuierliche Trennung der beiden Flüssigkeiten gestattet.

Die „*Superzentrifugen*“ oder Schnellzentrifugen besitzen enge hohe Trommeln aus starkem, nahtlosem Stahlrohr; sie arbeiten meist kontinuierlich und ermöglichen eine Tourenzahl von 45000 je Minute. Sie sind besonders zur Klärung trüber Flüssigkeiten und zur Trennung von Emulsionen geeignet¹.

Die „*Ultrazentrifuge*“ und ihre Verwendung in der Protein- und Virusforschung kann hier nur erwähnt werden².

3. Trocknen.

a) Das Trocknen fester Stoffe.

Diese Operation ist sowohl zur Vorbereitung von Substanzen für die weitere Verarbeitung (besonders bei Naturstoffen) wie auch als abschließender Vorgang nach der Isolierung und Reinigung organischer Stoffe von Wichtigkeit (besonders nach dem Umkrystallisieren oder Sublimieren usw.). Im folgenden werden die allgemeinen Trocknungsmethoden behandelt; hinsichtlich des Trocknens fester Stoffe nach dem Umkrystallisieren vgl. S. 90.

α) Trocknen ohne Trockenmittel. Das *Vortrocknen an der Luft und im Luftstrom* wird im Laboratorium häufig angewendet. Man breitet dabei das Trockengut in dünner Schicht auf Filtrierpapier auf und läßt es unter dem Abzug liegen. Der Prozeß kann mit Hilfe eines *Föhns* natürlich sehr beschleunigt werden (sowohl durch Kaltluft, um so mehr durch Warmluft).

Trocknen bei erhöhter Temperatur. Hierzu dienen die bekannten *Trockenschränke*, von denen die wichtigsten Typen genannt seien: Trockenschränke mit Gasheizung, versehen mit Thermometer und eventuell Thermoregulator, innen ausgestattet mit siebartig gelochtem Zwischenboden zur Aufnahme des Trockengutes. — Dampftrockenschränke mit Doppelmantel für Gasheizung, im übrigen wie zuvor. — Elektrisch heizbare Trockenschränke mit Temperaturregler (verschiedenste Typen; vorzüglich bewährt sich das zylindrische Modell von Heräus, Hanau). — Durch Anbringung von Ventilationslöchern wird bei den meisten Typen automatisch ein langsamer, heißer Luftstrom erzielt. Zur Erhöhung der Luftzirkulation wurden eigene Typen konstruiert. Behelfsmäßig kann man stets Wasserstrahlpumpe oder Gebläse verwenden. Auch

¹ Vgl. die Ceba-Zentrifuge von C. Padberg, Düsseldorf.

² Zusammenfassende Literatur vgl. WYCKOFF: Science [New York] 86, 92 (1937); SIGNER: Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 3, 1 (1937); THE SVEDBERG: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 113 (1938); KEIL: Z. Ver. dtsh. Ing. 82, 115 (1938).

Verdunstungskästen (Blasekästen) sind natürlich zum Trocknen benutzbar (vgl. S. 119), doch muß das Trockengut gegen Verstäuben geschützt werden. — Sehr brauchbar sind die *Vakuum-trockenschränke*, die meist elektrisch beheizt werden; sie ermöglichen eine schonende Trocknung (besonders bei luftempfindlichen Substanzen anzuwenden).

Für technische Zwecke wurde eine große Zahl der verschiedensten Trockenapparaturen entwickelt (Trommeltrockner, Bandtrockner, Walzentrockner usw.), die aber meist nur in großen Modellen existieren, und daher für Laboratoriumszwecke nicht in Betracht kommen.

β) **Trocknen mit Trockenmitteln.** Man arbeitet dabei in geschlossenen Gefäßen (*Exsiccatoren*) unter Verwendung von Stoffen zur Absorption der anhaftenden Feuchtigkeit oder von Lösungsmitteln usw. Je nach dem Verwendungszweck sind sie verschieden gebaut. Neben den kleinen Dosenexsiccatoren, die für viele Zwecke recht brauchbar sind, empfiehlt sich vor allem das bekannte SCHEIBLERSche Modell, wobei jene Formen, die den Tubus seitwärts (am Unterteil) haben, weitaus den Vorzug verdienen (gegenüber den Formen mit dem Tubus im Deckel). Eine weitere sehr brauchbare Form besteht lediglich aus einer auf einer Glasplatte oder einem Tischchen aufgeschliffenen Glasglocke; Einsätze dienen zur Aufnahme des Trockenmittels und Trockengutes. Alle Exsiccatoren sollten zweckmäßigerweise stets zum Evakuieren eingerichtet sein; solche mit flachem Deckel sind daher meist nicht brauchbar. Ein mit gutem Schliff versehener Exsiccator soll das Vakuum mindestens 24 Stunden lang halten; sorgfältig angefertigte Stücke bleiben monatelang dicht. Exsiccatoren, die nur so lange das Vakuum halten, als sie an die Pumpe angeschaltet sind, sollten nicht verwendet werden.

Jeder neue Exsiccator ist vor Benutzung auf seine Evakuierbarkeit zu prüfen (bedeckt mit Tüchern). Es können aber auch geprüfte und jahrelang benützte Exsiccatoren gelegentlich implodieren. Allzu große Typen sind nicht zu empfehlen, man benützt dann lieber die stabileren Glocken. Für lichtempfindliche Substanzen verwendet man Geräte aus braunem oder schwarzem Glas (behelfsmäßig genügt auch ein dunkler Anstrich oder schwarzes Papier). Beim Einlassen von Luft verschließt man die Mündung des Hahnes mit einem Stückchen Filtrierpapier; sobald dieses abfällt, ist der Druck ausgeglichen.

Trockenmittel: Schwefelsäure und Chlorcalcium sind am gebräuchlichsten, für manche Zwecke kommen auch in Frage Ätzkali, Phosphorpentoxyd u. a. (vgl. dazu ausführliche Angaben auf S. 120).

Zum Trocknen mit Trockenmitteln bei höherer Temperatur dienen entweder beheizbare Exsiccatoren oder Röhrenexsiccatoren (vgl. dazu S. 91).

γ) **Besondere Trocknungsmethoden.** Hierher gehören Entwässerungsverfahren, bei denen anhaftendes Wasser durch ein siedendes Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.) fortgeführt wird. Mit Hilfe eines Wasserabscheiders kann dabei der Fortgang der Entwässerung verfolgt werden (auch zur Wasserbestimmung in Drogen). Man kann dazu z. B. den Apparat von THIELEPAPE verwenden (vgl. S. 66)¹. Zur Entwässerung mancher hitzeempfindlicher Substanzen ist diese Methode allen anderen weit überlegen, so z. B. zur Herstellung wasserfreier Oxalsäure (im Wasserfänger, vgl. dazu S. 12).

Zum Trocknen mancher Substanzen (z. B. schmieriger oder klebriger oder von Organteilen), die sodann weiterverarbeitet werden sollen (z. B. zur Extraktion gelangen), bedient man sich zweckmäßigerweise auch einer besonderen Methode: Verreiben mit geglühtem Natriumsulfat oder Gips, wodurch das Wasser chemisch gebunden wird.

b) Das Trocknen von Flüssigkeiten und Lösungen.

Grundsätzlich kommen hier die gleichen Methoden in Frage wie zum Trocknen von Lösungsmitteln (vgl. dazu S. 38). Es handelt sich dabei meist um das Trocknen von Reaktionsprodukten, die in Form von Lösungen vorliegen (als vorbereitende Operation z. B. zum Destillieren); solche Lösungen liegen häufig nach dem Ausschütteln oder Extrahieren vor. Hinsichtlich der Wahl eines geeigneten Trockenmittels ist entscheidend, daß es mit dem gelösten Stoff nicht reagieren darf. In Frage kommen vor allem folgende Trockenmittel:

Chlorcalcium (gekörnt oder geschmolzen). Das gekörnte, schaumige Produkt ist infolge der größeren Oberfläche wirksamer als das geschmolzene. Unrichtig ist dabei die Anwendung eines großen Überschusses, da dadurch viel Flüssigkeit festgehalten wird, was zu Verlusten führen kann. Man nimmt daher die Trocknung fraktioniert vor (Vortrocknung unter Abscheidung der Chlorcalciumlösung). Es genügt jedenfalls, wenn neben der gesättigten Chlorcalciumlösung etwas feste Anteile vorhanden sind. Durch Schütteln und Erwärmen wird der Trocknungsprozeß beschleunigt. — Für alle Alkohole, Amine und Phenole ist Chlorcalcium ungeeignet, da es mit ihnen Doppelverbindungen bildet. Auch Essigester bildet beim tagelangen Stehen über Chlorcalcium eine Molekülverbindung; bei anderen Estern bestehen meist keine Bedenken. Additionsverbindungen mit CaCl_2 lassen sich übrigens durch Wasser stets leicht wieder zerlegen. Trocknungsgrad mit CaCl_2 : gut, fast stets ausreichend.

¹ Hinsichtlich verschiedener Vorschläge vgl. E. THIELEPAPE und A. FULDA: Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. 87, 333 (1937). — LUNDIN: Chemiker-Ztg. 55, 762 (1931).

Calciumcarbid. Ungemein wirksames Trockenmittel. Störend können jedoch in vielen Fällen die von der Darstellung her anhaftenden Verunreinigungen wirken.

Natriumsulfat (entwässertes, geglühtes, aber nicht geschmolzenes Produkt). Es ist wegen seiner Indifferenz so gut wie universell anwendbar. Es bindet etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Wasser (also weniger als theoretisch möglich). Trocknungsgrad etwas geringer wie bei Chlorcalcium, aber meist ausreichend.

Kupfersulfat (bei 200—250° entwässert, farblos). Sehr gut geeignet, aber nicht ganz so indifferent wie Natriumsulfat. Grad der Wasseraufnahme an der Blaufärbung erkennbar.

Kaliumhydroxyd und *Kaliumcarbonat*. Besonders für alle Basen bestens geeignet. Ungeeignet für Säuren, Aldehyde und Ketone, für Ester nur beschränkt verwendbar. Gestatten Vor- und Nachtrocknen wie Chlorcalcium. Trocknungsgrad besonders bei Kaliumhydroxyd ausgezeichnet.

Phosphorpentoxyd. Für viele Lösungen von Säuren verwendbar.

B. 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 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 S. 38). Bei der Extraktion dienen die Lösungsmittel vor allem zur Isolierung und Trennung organischer Substanzen. Es wird daher zunächst zu besprechen sein, welche Lösungsmittel zur Abtrennung organischer Substanzen von anorganischen in Frage kommen und sodann, welche Lösungsmittel 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 Homologen), 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 (NH_4Cl bis über 3 %); die der Erdalkalien meist leicht löslich (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 (NaJ bis über 70 %).

Nitrate im allgemeinen schwer löslich, nur NH_4NO_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; leicht löslich sind nur manche Halogenide (insbesondere FeCl_3 bis über 60 %, HgCl_2 sogar bis über 125 %) sowie insbesondere KMnO_4 (bis über 200 %)¹.

Anorganische Säuren sind in Alkoholen leicht löslich; bemerkenswert ist die Löslichkeit von Salpetersäure in Äther (aus wäßriger Lösung ausschüttelbar).

b) Auswahl der Extraktionsmittel.

Abhängig von der Löslichkeit sowie von der Art der Substanz. *Wasser* ist 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 für feste Substanzen (z. B. Naturprodukte oder Eindampfrückstände usw.); beim Extrahieren 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 herauszulösende 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 Homologen.

¹ Ausführliche Angaben vgl. HOUBEN-WEYL a. a. O. Bd. 1, S. 1295.

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*¹), so insbesondere NaCl, MgSO₄ oder NH₄Cl; zur Abscheidung von Alkoholen aus wäßrigen Lösungen dient vor allem 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 Na₂SO₄.

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 blasige 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 bei gewöhnlicher Temperatur
(Auslaugen, Macerieren und Perkolieren).

Im einfachsten Fall Auslaugen der Substanz mit einem geeigneten Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Flaschen oder Kolben (Maceration); Beschleunigung des Prozesses durch Schütteln (vgl. S. 32). Diese Art der Extraktion ist 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 *Perkolators* in bequemer Weise.

¹ Vom Aussalzen macht man im übrigen vor allem bei der Abscheidung fester Körper aus wäßrigen Lösungen Gebrauch (vgl. S. 83).

Derselbe besteht aus einem weiten konischen Rohr, das unten stark verengt und mit einem Stückchen Schlauch mit Quetschhahn oder mit einem Glashahn verschlossen ist. Oberhalb wird etwas Glaswolle, ein Porzellsieb oder eine Glassinterplatte zum Schutz des Ablaufes gegen Verstopfen eingesetzt. Der Perkolator wird mit dem Extraktionsgut gefüllt, dieses festgedrückt 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. Ein praktisches Modell, das eine kontinuierliche Arbeit gestattet, ist in Abb. 31 wiedergegeben¹. Die Perkolation wird vielfach zum Extrahieren von Vegetabilien (Drogen usw.) angewendet.



Abb. 31.
Perkolator.

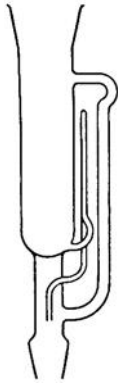


Abb. 32.
SOXHLET-
Extraktor.

b) Extraktion bei erhöhter Temperatur (Digerieren).

Dieser Prozeß 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. Zur Herstellung von Infusen, Dekokten und Macerationen sei auf den Jenaer Sintrax-Apparat verwiesen².

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.

a) Apparate nach dem Soxhletprinzip. Der Extraktor (vgl. Abb. 32) ist unten mit dem Kochkolben und oben mit dem Rückflußkühler verbunden, am besten durch Glasschliffe (Gummistöpsel kommen bei Anwendung organischer Lösungsmittel nicht in Frage, und Korke müssen erst sorgfältig abgedichtet werden; vgl. S. 151). 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.

¹ Vgl. dazu G. KAPSENBERG: Chem. Weekbl. **34**, 403 (1937). — Hersteller Glaswerk Schott & Gen., Jena.

² SCHÖBEL: Pharmaz. Ztg. **74**, 949 (1929). — AUMÜLLER: Dtsch. Apotheker-Ztg. **1935**, Nr. 72.

Zweckmäßigerweise wird das Heberrohr (wie in Abb. 32) an der gleichen Seite angeordnet wie das Dampfrohr, wodurch es gegen Zerbrechen besser geschützt ist¹. Neuerdings wird im absteigenden Teil des Heberrohres vom Scheitelpunkt in einer Länge von etwa 10 cm eine Capillare eingesetzt, die das ununterbrochene Funktionieren des Heberrohres gewährleistet². — Während beim ursprünglichen SOXHLETSchen Apparat das Heberrohr außen angebracht ist, ist es bei der Modifikation von CLAUSNITZER 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 RADEMACHER³ (Abb. 33). Zur Aufnahme des Extraktionsgutes dienen die in verschiedenen Größen im Handel befindlichen Hülsen aus Filtrierpapier (z. B. von Schleicher & Schüll) oder Einsatztiegel mit Glasfilterplatte (vgl. Abb. 35)⁴ oder Soxhletkerzen aus Glasfiltermasse⁵.

β) Apparate nach dem Durchflußprinzip. Bei einer anderen Gruppe von Extraktionsapparaten wird ohne Heberrohr gearbeitet. So beim Extraktionsapparat nach KNÖFFLER⁶ oder PRAUSNITZ⁷ oder bei dem sehr praktischen Gerät nach SCHÖBEL², bei dem das Extraktionsgut auf einer Glasfilterplatte ruht und zugleich oben lose mit einer solchen bedeckt ist, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit erfolgt. In Abb. 34 ist eine modernisierte, mit Kugelschliff versehene Form wiedergegeben⁵. Auch für größere Mengen geeignet.

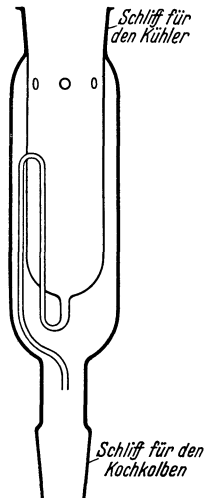


Abb. 33. Extraktionsapparat nach RADEMACHER. M = 1 : 4.

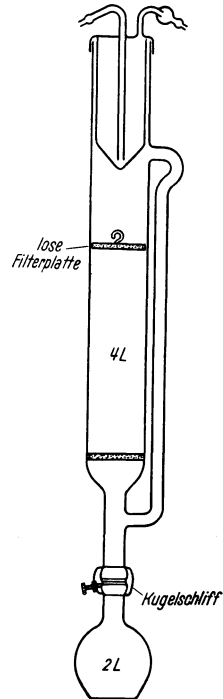


Abb. 34. Extraktor nach SCHÖBEL-PRAUSNITZ.

¹ Vgl. PRAUSNITZ: Österr. Chemiker-Ztg. **39**, 114 (1936).

² SCHÖBEL: Pharmaz. Ztg. **75**, 56 (1930).

³ RADEMACHER: Chemiker-Ztg. **26**, 1177 (1902).

⁴ Besonders für Zurückwägen des Extraktionsgutes wichtig (indirekte Extraktbestimmung); vgl. KUHLMANN: Z. analyt. Chem. **72**, 20 (1927).

⁵ Erzeugt vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen.

⁶ KNÖFFLER:

⁷ PRAUSNITZ: Chem. Fabrik **1**, 324 (1928).

Sehr empfehlenswert ist der Durchflußextraktor mit Zweiweghahn von THIELEPAPE¹ (vgl. Abb. 35). Derselbe ist eine Verbesserung des Apparates von HAGEN². Der Zweiweghahn

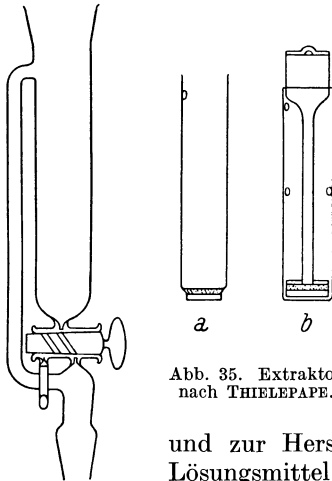


Abb. 35. Extraktor nach THIELEPAPE.

ermöglicht entweder einen Durchfluß zwischen Extraktionskolben und Extraktionsrohr oder zwischen dem Extraktionsrohr und außen. Dieser Extraktor ermöglicht daher zugleich eine einfache Probeentnahme, die bequeme Wiedergewinnung des Lösungsmittels; ferner ist derselbe unter Benützung gewisser Einsätze auch zur Extraktion von Flüssigkeiten (vgl. Abb. 35 b) und mannigfache andere Zwecke geeignet; so zur Redestillation von Lösungsmitteln, zum Umkrystallisieren

und zur Herstellung kleinerer Mengen trockener Lösungsmittel, wobei man ohne Einsatz arbeitet. Bei Verwendung besonderer Einsätze kann der Apparat auch als Dialysator sowie zur Bestimmung des Wassergehaltes verschiedener Substanzen verwendet werden (vgl. Original). Ein Nachteil des Apparates ist lediglich seine leichte Zerbrechlichkeit.

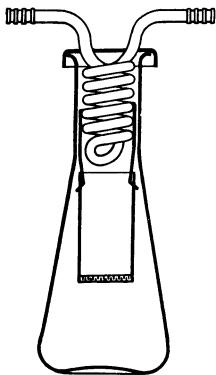


Abb. 36. Extraktionsapparat nach HAANEN und BADUM.

Weiterhin sei auch auf den *Universal-Extraktor von NOTTES*³ verwiesen; derselbe ermöglicht die Extraktion von festem Material nach dem Überlaufprinzip wie nach dem Durchflußprinzip, von Flüssigkeiten mit leichteren wie mit schwereren Lösungsmitteln, und schließlich das Abdestillieren des Extraktionsmittels, wobei man dasselbe entweder zum Extraktionsgut destillieren oder aber rein gewinnen kann.

Zur Extraktion kleiner Substanzmengen dient der Apparat von HAANEN u. BADUM⁴, der nur aus einem kupfernen Einhängekühler besteht, an dem eine Glasfritte mit dem Extraktionsgut be-

¹ THIELEPAPE: Chem. Fabrik 4, 293, 302 (1931).

² HAGEN: Chemiker-Ztg. 47, 598 (1923).

³ NOTTES, G.: Chemiker-Ztg. 62, 891 (1938).

⁴ Vgl. dazu HERING: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 38, 266, 582 (1928). — SCHÖBEL: a. a. O.

festigt wird. Das Ganze wird in einen Weithals-Erlenmeyerkolben eingesetzt (vgl. Abb. 36)¹. Man muß dabei aber höher siedende Lösungsmittel benutzen, da Äther zu große Verluste bedingt. Der Apparat ist bei Verwendung entsprechend kleiner Glasfritten auch als *Mikroextraktor* vorzüglich geeignet. — Für die gleichen Zwecke, aber auch für Äther, kann der Extraktor von SCHMALFUSS² empfohlen werden³, bei dem ein Glassinteriegel in den Kolbenhals eingesetzt wird. An Stelle des Glassinteriegels kann nach unseren Erfahrungen erforderlichenfalls auch ein perforierter Porzellantiegel mit einem Filtrierpapiereinsatz von Schleicher & Schüll verwendet werden.

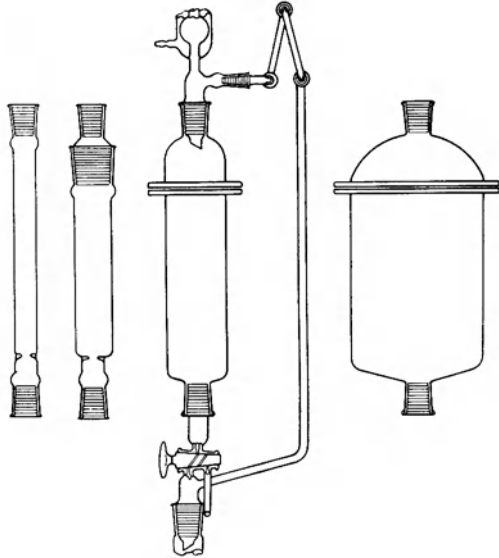


Abb. 37. Extraktor nach FRIEDRICHS.

Hinsichtlich *Mikroextraktoren* sei auch auf die Geräte von GORBACH⁴ sowie MATTHEWS⁵ verwiesen, ferner auf den Extraktor von BROWNING⁶, von ERDÖS u. POLLAK⁷ sowie den durch besondere Schnelligkeit im Extrahieren ausgezeichneten Apparat von KUHLMANN⁸. Vgl. dazu auch die Zusammenfassung der mikropräparativen Methoden in der organischen Chemie von DADIEU und KOPPER⁹ sowie von PFEL¹⁰.

¹ Erzeugt vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen.

² SCHMALFUSS: Chem. Fabrik **9**, 161 (1936).

³ Beziehbar durch H. Kobe, Berlin.

⁴ GORBACH: Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **3**, 272 (1940).

⁵ MATTHEWS: Ind. Chemist chem. Manufacturer **14**, 515 (1938).

⁶ BROWNING: Mikrochem. **26**, 54 (1939).

⁷ ERDÖS u. POLLAK: Ebenda **19**, 245 (1936).

⁸ KUHLMANN: Z. Unters. Lebensmittel **69**, 221 (1935).

⁹ DADIEU u. KOPPER: Angew. Chem. **50**, 367 (1937).

¹⁰ PFEL: Angew. Chem. **54**, 161 (1941).

Extraktion größerer Substanzmengen. *Heißextraktion.* Man arbeitet im Prinzip in analoger Weise wie bei dem Apparat von HAANEN und BADUM (Abb. 36) unter Benutzung eines mit Rückflußkühler versehenen Metallkessels (mit aufschraubbarem Deckel), in den ein Drahtkorb eingehängt wird, der mit Filtertuch ausgekleidet ist und das Extraktionsgut enthält. Für eine gute Verteilung des aus dem Kühler zurückfließenden Lösungsmittels muß gesorgt werden.

Kaltextraktion: Man benützt entweder einen größeren Apparat nach SCHÖBEL (Abb. 34) oder z. B. die Extraktoren von FRIEDRICHS¹. Ein kleineres Modell (Abb. 37)² ist eine Umformung des Durchflußextraktors von THIELEPAPE (vgl. oben). Es ist durch Verwendung auswechselbarer Mittelstücke für ein Fassungsvermögen zwischen 30 ccm und 5 Liter benützbar (in der Abbildung sind nur einige Zwischenstücke wiedergegeben). Der Anschluß des Dampfrohres ist durch eine Normschliffkette beweglich gestaltet. — Ein größeres Modell (Abb. 38)² dient für ein Fassungsvermögen bis zu 20 Liter Inhalt. Es kann sowohl nach dem Soxhlet-Prinzip, also mittels Heber arbeiten, als auch nach dem Durchflußprinzip. Der Zweifelhahn (B) ermöglicht zugleich Probeentnahmen. Bei A setzt man zweckmäßigerweise ein Filtermaterial ein (Watte, Glaswolle, Asbest, Glasfilter u. a.). Die Oberfläche des Extraktionsgutes wird (wie auch bei anderen Apparaten) mit einer Glasfilterplatte bedeckt zwecks gleichmäßiger Verteilung des Lösungsmittels (wie in Abb. 34). Auch auf den Extraktor von NEUMANN sei hier verwiesen (vgl. S. 72); derselbe kann mit einigen Ergänzungsstücken auch zur Extraktion von Flüssigkeiten dienen. — Außerdem wurden noch mancherlei andere Großraumextraktoren beschrieben³.

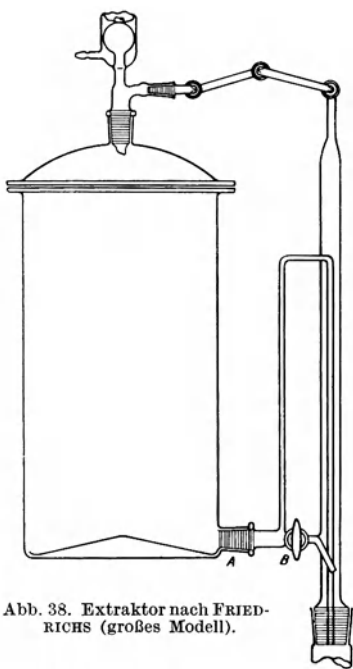


Abb. 38. Extraktor nach FRIEDRICHS (großes Modell).

Vakuumextraktion. Auf ein diesbezügliches Gerät des Jenaer Glaswerkes Schott & Gen., das nach dem Umlaufprinzip, also sehr rasch arbeitet, sei hier noch aufmerksam gemacht.

¹ FRIEDRICHS: Chemiker-Ztg. 55, 963 (1931).

² Hersteller: Greiner & Friedrichs, Stützerbach, Thüringen.

³ Vgl. z. B. DRAKE u. SPIESS: Chem. Fabrik 6, 407 (1933); LISTON u. DEHN: Ebenda 6, 473 (1933) u. v. a.

3. Extraktion von Flüssigkeiten.

a) Ausschütteln.

Verwendung eines Scheidetrichters (Schütteltrichters) von konischer oder zylindrischer Form. Die letztere¹ 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 Weite².

Zum *Ausschütteln kleinster Mengen* bedient man sich der Zentrifugalkraft³. Den Flüssigkeitstropfen saugt man in einer Capillare von passender Weite auf und über- oder unterschichtet ihn mit einem Tropfen des Lösungsmittels. Die Capillare wird beiderseits zugeschmolzen. Beim Zentrifugieren muß der spezifisch schwerere Anteil von innen nach außen den spezifisch leichteren durchdringen, wobei die Extraktion stattfindet. Dieser Vorgang wird gegebenenfalls des öfteren wiederholt. Zur Trennung der beiden Anteile wird die Capillare an der Trennungsfläche aufgeschnitten.

b) Kontinuierliche Flüssigkeitsextraktoren (Perforatoren).

Je nach dem spezifischen Gewicht des Extraktionsmittel gegenüber Wasser sind verschiedene Modelle zu unterscheiden, da vor allem wäßrige Lösungen zu extrahieren sind⁴.

α) Extraktion mit spezifisch leichteren Extraktionsmitteln (Äther, Petroläther, Benzol usw.) *für mittlere Flüssigkeitsmengen* (etwa 100—1200 ccm) sei der Apparat von KUTSCHER und STEUDEL⁵ empfohlen. Wir verwenden dabei ein mit Normal-

¹ Nach SCHIFF: Liebigs Ann. Chem. **261**, 255 (1891).

² Vgl. EMICH: Lehrbuch der Mikrochemie S. 43 (1926).

³ NIEDERL: J. Amer. chem. Soc. **51**, 474 (1929).

⁴ Zur Theorie der Extraktion von Flüssigkeiten und sonstige Angaben vgl. J. FRIEDRICH: Chem. Fabrik **5**, 199 (1932).

⁵ KUTSCHER u. STEUDEL: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **39**, 474 (1903); vgl. auch KEMPF: Chemiker-Ztg. **37**, 774 (1913).

schliffen versehenes Modell (Abb. 39), das ein Auswechseln des Extraktionsgefäßes je nach der Menge der zu extrahierenden Flüssigkeit ermöglicht.

Aus dem Siedegefaß gelangt der Dampf des Extraktionsmittels durch den Zwischen- teil in den Rückflußkühler, wird hier kondensiert und tropft in das Trichterrohr, tritt durch eine Glasfilterplatte¹ in einem dauernden Strom kleiner Tröpfchen aus, sammelt sich nach dem Durchströmen der

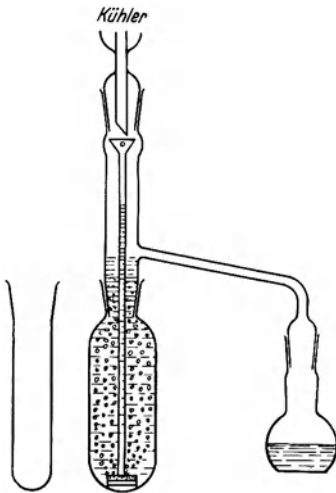


Abb. 39.
Modifizierter Flüssigkeitsextraktor
nach KUTSCHER u. STEUDEL.

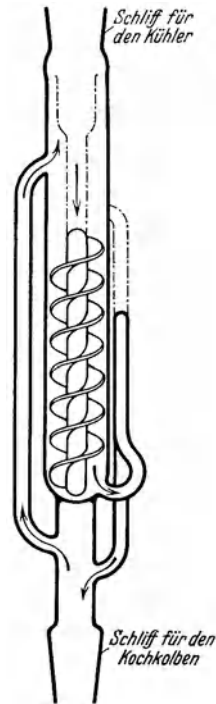


Abb. 40. Kleiner Flüssigkeitsextraktor für
spezifisch schwerere (aufgezogene Linien)
oder spezifisch leichtere Extraktions-
mittel (gestrichelte Linien).

zu extrahierenden Flüssigkeit oberhalb derselben an und fließt 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 zwischen 0,1 und 1 l Inhalt bereit. Soll die Extraktion bei höherer Temperatur vorgenommen werden, so wird bei Verwendung des beschriebenen Apparates (Abb. 39) das Extraktionsgefäß in ein passendes Wasserbad eingesenkt, das auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird.

Ferner sei auf die mit Hohlrührer arbeitenden Extraktoren von NEUMANN verwiesen (für 400 bis 1400 ccm Inhalt, die weitaus rascher arbeiten als andere Apparate).

¹ Diese Anordnung bewährt sich besser als die Anwendung einer Glasspirale wie beim ursprünglichen Modell von KUTSCHER und STEUDEL.

Extraktion kleiner Mengen. Vorteilhafterweise kann der Extraktor von THIELEPAPE benützt werden, unter Verwendung des Einsatzes *b* (Abb. 35). Der Soxhlet-Extraktor kann nach einer kleinen Umformung hierfür gleichfalls verwendet werden¹. Auch das in Abb. 40 wiedergegebene ältere Modell leistet noch gute Dienste. An Stelle der Wendel kann eine passende Glasfritte verwendet werden².

Zur *Mikroextraktion* verwendet man ein Gerät nach KUTSCHER-STEUDEL, das entsprechend klein dimensioniert ist. Das eigentliche Extraktionsgefäß und der Zwischenteil bestehen dann aus einem Stück. Einen derartigen Apparat mit einem Extraktionsgefäß von 7 ccm Inhalt hat F. LAQUER³ beschrieben. Vgl. ferner GORBACH⁴, BARRENSCHEEN⁵.

Extraktion größerer Flüssigkeitsmengen (2—6 l). Am geeignetsten erscheint hierfür ein von PRAUSNITZ⁶ beschriebener Perforator des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., der in Abb. 41 wiedergegeben ist. Derselbe ist mit Glas- oder Metallkühler, Glasfiltereinsatz und Probehahn versehen; der Anschluß an den Kolben erfolgt durch Kugelschliff mit Schalenkupplung.

Extraktion großer Flüssigkeitsmengen. Auch hier wurde eine große Anzahl der verschiedensten Modelle beschrieben. Die meisten arbeiten mit Glasfritten zur Verteilung des Lösungsmittels unter gleichzeitigem Rühren. Vgl. die Apparate von FRIEDRICHS⁷. Eine Erhöhung der Extraktionsgeschwindigkeit läßt sich nur noch durch Steigerung des Extraktionsmitteldurchsatzes erreichen⁸. So arbeitet der Extraktor

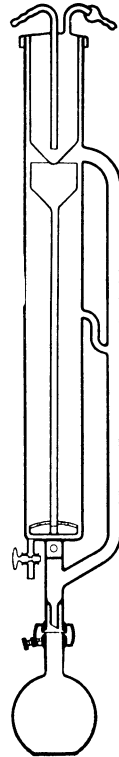


Abb. 41.
Perforator
nach
PRAUSNITZ.

¹ WAGNER-JAUREGG u. TRIER: Chemiker-Ztg. **61**, 645 (1937).

² Vgl. dazu FRIEDRICHS: Chem. Fabrik **1**, 91 (1928); **2**, 90 (1929).

³ LAQUER, F.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **118**, 215 (1922).

⁴ GORBACH: Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **3**, 272 (1940); es wird dort ein verbesserter Mikroextraktor zur Fettbestimmung für flüssige wie feste Nahrungsmittel beschrieben.

⁵ BARRENSCHEEN: Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 319 (1937). Apparat zur Extraktion von 1—20 ccm Flüssigkeit.

⁶ PRAUSNITZ: Chemiker-Ztg. **63**, 185 (1939).

⁷ FRIEDRICHS: Chemiker-Ztg. **55**, 519 (1931). — Hersteller Greiner & Friedrichs, Stützerbach.

⁸ FRIEDRICHS, J., u. W. FRIEDRICHS: Chem. Fabrik **8**, 247 (1935).

von NEUMANN¹ (bis 10 l Inhalt) nicht mit Fritte, sondern mit einem Wirbelmischhohlrührer, bei dem durch Steigerung der Umdrehungszahl auch eine Erhöhung des Durchsatzes des Lösungsmittels möglich ist. Der Apparat ist sowohl für leichte wie für schwere Extraktionsmittel verwendbar. Mit kleinen Abänderungen ist das Gerät auch zur Extraktion größerer Mengen fester Stoffe geeignet.

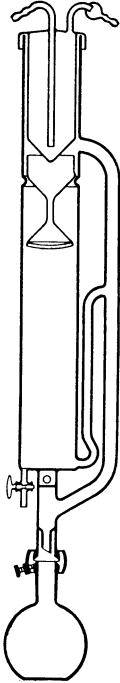


Abb. 42.
Perforator für spezifisch schwerere Lösungsmittel nach PRAUSNITZ.

β) Extraktion mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.)². Für kleinere Flüssigkeitsmengen eignet sich der Apparat von THIELEPAPE (vgl. Abb. 35) mit einem eigenen Einsatz, der das Durchströmen der Flüssigkeit von oben nach unten gestattet (mit Zackenkranz zur feineren Verteilung des Lösungsmittels). Auch Einsätze mit Glassinterplatte wurden beschrieben. Vgl. ferner den Universal-Extraktor von NOTTES (S. 66). Auch der einfache Apparat gemäß Abb. 40 (ausgezogene Linien) ist noch gut verwendbar. Zweckmäßigerweise kann an Stelle der Wendel ein Glasfilter benützt werden.

Extraktion größerer Flüssigkeitsmengen (2—6 l). Zu empfehlen ist hierfür ein von PRAUSNITZ³ beschriebener Perorator des Jenaer Glaswerks Schott & Gen. (Abb. 42). Derselbe besitzt einen Glasfiltereinsatz zum Verteilen des Extraktionsmittels, einen Ablasshahn und Glas- oder Metallkühler. Der Kolben ist mit Kugelschliff angeschlossen. Bei einer anderen Form ist außerdem eine KPG-Einstellvorrichtung eingebaut, die einen Rücklauf in acht verschiedenen Höhen gestattet.

Für *große Flüssigkeitsmengen* (5—10 l) wurden brauchbare Apparate von FRIEDRICHS⁴, NEUMANN (a. a. O.) u. a. beschrieben; sie arbeiten ebenso wie die Geräte für leichtere Lösungsmittel unter Rühren.

c) Fraktionierte Verteilung⁵.

Dieselbe bezweckt die Trennung von zwei oder mehr Bestandteilen auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in zwei

¹ Hersteller: W. K. Heinz, Stützerbach.

² Literaturübersicht vgl. S. WEHRLI: *Helv. chim. Acta* **20**, 927 (1937).

³ PRAUSNITZ: *Chemiker-Ztg.* **63**, 185 (1939).

⁴ FRIEDRICHS: *Chemiker-Ztg.* **55**, 519 (1931).

⁵ Vgl. dazu JANTZEN: *Dechema-Monographie* Nr. 48. Berlin 1932.

miteinander nicht bzw. nur wenig mischbaren Lösungsmitteln. Die Methode ist sehr schonend, da jegliche Erwärmung vermieden wird.

Als Phasenpaare für die fraktionierte Verteilung kommen in Frage: Wasser-Kohlenwasserstoffe, Wasser-Ester, Wasser-Butanol, Methanol-niedere Paraffine, Äthanol-höhere Paraffine u. a. Bei der Trennung zweier Stoffe ist natürlich ein Phasenpaar erwünscht, in dem die Verteilungskoeffizienten möglichst verschieden sind.

Geräte für die fraktionierte Verteilung. Eine Reihe von Scheidetrichtern oder eine Anzahl Rollflaschen oder eine Verteilungsbatterie (bestehend aus einer Anzahl gemeinsam eingespannter Schüttelrohre und einigen Meßgeräten) oder eine Verteilungssäule (eine aufrechte flüssigkeitsgefüllte Säule, in der die Phasen gemäß ihrem spezifischen Gewicht im Gegenstrom aneinander vorbeifließen und ihre Bestandteile austauschen. Das Arbeiten in den Scheidetrichtern oder der Verteilungsbatterie entspricht gewissermaßen der fraktionierten Destillation aus dem Kolben, die Benützung der Verteilungssäule dem Fraktionieren mit der Destillationssäule. Aus der Verteilungsbatterie fallen zahlreiche Einzelfraktionen an, aus der Säule aber bei jedem Gang nur zwei. Die erstere eignet sich daher vor allem zum Zerlegen von Gemischen mit vielen Einzelbestandteilen, die letztere für schwer trennbare Zweistoffsysteme. Auf die nähere Beschreibung der Geräte und Arbeitsweise muß hier verzichtet werden.

d) Anhang: Dialyse¹.

Anwendung. Trennung molekulardisperser Stoffe von Kolloiden 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. 143).

Dialysiermembranen. Pergament, sogenannte Fischblasen, käufliche Dialysierhülsen oder Dialysierschläuche (z. B. von Schleicher & Schüll); Herstellung geeigneter Membranen aus Kollodium².

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

¹ Vgl. REINOLDT in HOUBEN-WEYL I, S. 465 (1925). — Vgl. ferner Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. 1, S. 111. Wien, Springer 1931.

² Siehe RONA: Praktikum der physiol. Chem. 1. Teil, S. 5. Berlin 1926.

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 (Schnelldialysatoren¹, Gleitdialysatoren² usw.).

Sehr zweckmäßig sind die *Extraktionsdialysatoren* von GODOLETZ³, die eine rasche und quantitative Dialyse ermöglichen und in bestimmter Ausführung auch für das Arbeiten in indifferenten Gasatmosphäre sowie im Vakuum geeignet sind⁴.

Besonders verwiesen sei schließlich auf den *Elektroschnelldialysator* von BRINTZINGER⁵, bei dem das Prinzip des Schnelldialysators mit dem des Elektrodialysators vereinigt ist und das eine besonders rasche und weitgehende Kolloidreinigung gestattet.

C. Reinigung organischer Substanzen durch Krystallisation.

Für das organisch-präparative Arbeiten ist es 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. 6), während dem Siedepunkt bei weitem nicht diese Bedeutung zukommt. Die Vorteile, die das Arbeiten mit krystallisierten Substanzen bietet, sind vor allem 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 solcher Substanzen erfolgt vor allem durch Umkrystallisieren oder Sublimieren, in den letzten Jahren 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 irgendeinem Aggregatzustand in den krystallinischen;

¹ GUTBIER, HUBER u. SCHIEBER: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1518 (1922).

² THOMS: Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1235 (1917).

³ GODOLETZ: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **86**, 315 (1913).

⁴ MANN: Chem. Zbl. **1921 II**, 533.

⁵ BRINTZINGER, ROTHHAAR u. BEIER: Kolloid-Z. **66**, 183 (1934). — KRATZ: Ebenda **80**, 33 (1937). — Hersteller des Apparates: Schott & Gen., Jena.

und zwar Erstarren einer Schmelze (Krystallisieren aus dem Schmelzfluß), Übergang aus dem amorphen in den krystallinen Zustand usw. Krystallisation im engeren Sinne: Übergang vom gelösten in den festen (krystallinen) Zustand. Von dieser Art der Krystallisation wird bei der *Reinigung von Substanzen durch Umkrystallisieren sowie Umlösen* 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. Beim *Umlösen* ist der Vorgang analog, aber es unterbleibt das Erwärmen. Die Krystallabscheidung erfolgt dann auch nicht spontan, sondern mittels besonderer Methoden.

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 lin usw.), statt Petroläther mit einer höher siedenden Fraktion (Ligroin usw.). Die wichtigsten Lösungsmittel und deren Verwendbarkeit sind im folgenden angeführt:

Benzin. Man benützt bestimmte Fraktionen von *Petroläther* sowie *Ligroin* (vgl. auch S. 39), wobei zu beachten ist, daß allzu uneinheitliche Gemische störend sind. Für besondere Zwecke verwendet man die reinen Kohlenwasserstoffe: *Pentan* (Kp. 33—39°), Lösungsvermögen gering, verwendbar für niedrigschmelzende, niedrigmolekulare Stoffe. *Hexan* (Kp. 60—69°), Lösungsvermögen etwas größer. *Heptan* (Kp. bis 100°), Lösungsvermögen wesentlich höher.

Benzol (Kp. 80°), besonders für Kohlenwasserstoffe geeignet, ferner auch für Alkohole, Aldehyde, Ketone, Amine, Nitroverbindungen usw. — *Toluol* (Kp. 111°); Lösungsvermögen größer, im übrigen wie Benzol. — *Xylol* (Kp. um 136°, Gemisch der Isomeren), Lösungsvermögen noch höher als bei Benzol und Toluol.

Cyclohexan (Hexalin, Kp. 81°), an Stelle von Heptan verwendbar. — *Tetralin* (Kp. 207°) und *Dekalin* (Kp. 188°), Lösungsvermögen gut, aber nur für besondere Zwecke verwendbar.

Methanol (Kp. 65°), Lösungsvermögen wenig spezifisch, darin dem Wasser am nächsten stehend, mit den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur beschränkt mischbar. — *Äthanol* (Kp. 78°), für zahllose Substanzen brauchbar, völlig mischbar mit allen üblichen Lösungsmitteln. — *n-Propanol* (Kp. 97°) und *Isopropanol* (Kp. 82°), wie Äthanol, aber Lösungsvermögen erhöht. — *n-Butanol* (Kp. 117°), Lösungsvermögen sehr hoch, bietet gute Krystallisationsfreudigkeit, mit Wasser nur wenig mischbar. — *Isomethylalkohol* (Kp. 128—132°, Gemisch), mit Wasser nur wenig mischbar.

Diäthyläther (Kp. 35°). Nur brauchbar für tiefschmelzende Substanzen, als Umkrystallisationsmittel daher wenig verwendbar. — *Dioxan* (Kp. 101°), unbegrenzt mischbar mit Wasser und zahlreichen organischen Lösungsmitteln, sehr brauchbar. — *Diisomethyläther* (Kp. 175°), Lösungsvermögen gut, wirkt vorzüglich krystallisationsfördernd. — *Anisol* (Kp. 154°), seltener verwendbar.

Eisessig (Kp. 118°); meist sehr gutes Lösungsvermögen, besonders für Carbonsäuren, ausgezeichneter Krystallisationsanreger. Greift in heißem Zustand Filtrierpapier an. — *Ameisensäure* (Kp. 101°), wird wenig verwendet.

Essigsäureäthylester (Kp. 77°), hohes Lösungsvermögen, sehr brauchbar auch in Mischung mit Petroläther u. a.

Aceton (Kp. 56°), Lösungsvermögen meist gut, mit Wasser unbeschränkt mischbar. — *Methyläthylketon* (Kp. 80°), höheres Lösungsvermögen. Beide nur für indifferentere Substanzen brauchbar (Säuren wie Alkalien wirken verändernd).

Chloroform (Kp. 61°); hohes Lösungsvermögen, für schwer lösliche Halogensubstitutionsprodukte geeignet. — *Tetrachlorkohlenstoff* (Kp. 77°), Lösungsvermögen geringer. Beide sind nicht brennbar.

Schwefelkohlenstoff (Kp. 46°), Lösungsvermögen ähnlich wie Chloroform.

Pyridin (Kp. 116°), für manche Zwecke gut geeignet, auch in Mischung mit Wasser.

Nitrobenzol (Kp. 211°), für sehr schwer lösliche Stoffe vielfach geeignet.

Wasser. Für viele Zwecke gut geeignet, vor allem für Carbonsäuren, auch manche Aldehyde, Phenole, Aminverbindungen.

Durch *Mischung von Lösungsmitteln* kann man vielfach ein Solvens erhalten, das gerade die zum Umkrystallisieren richtige Eigenschaft besitzt. Zumeist arbeitet man aber dabei nicht von vorn herein mit dem Gemisch, sondern löst zunächst in dem einen

Lösungsmittel und versetzt erst zum Auskrystallisieren mit dem zweiten (vgl. S. 82).

Löslichkeitsproben. Unbedingt notwendig; zunächst ist durch Vorproben Löslichkeit und Krystallisationsvermögen der betreffenden Substanz in den verschiedenen Solvenzien 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 obengenannten, und schließlich seltener verwendete Lösungsmittel wie Dioxan, 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. beobachtet¹.

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. 38).

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. Manchmal muß überhaupt eine ganz andere Reinigungsoperation angewendet werden (Destillation, Sublimation oder Chromatographie).

2. Die Einzeloperationen des Umkrystallisierens.

a) Allgemeine Reinigungsmethoden, Entfernung von Verunreinigungen, Entfärbungsmittel usw.¹.

Gefärbte Verunreinigungen (von meist gelber bis brauner Farbe) gehen häufig beim Umkrystallisieren nicht in die Mutter-

¹ Vgl. die Zusammenstellung und Literaturangaben bei H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., Wien, Springer 1938.

lauge, 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 Erfolg hat.)

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 durch die verwendeten Sorten bedingt); 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 Filtrierpapier-sorten 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 umzukrystallisieren; dies ist unbedingt dann notwendig, wenn die betreffende Substanz der C-H-Bestimmung unterzogen werden soll. Ferner ist zu beachten, daß Tierkohle vielfach eine chemische Veränderung von Substanzen verursacht; so dürfen leicht oxydable Stoffe nicht mit Tierkohle entfärbt werden; 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 (Infusorienerde, fast reines Siliciumdioxid, besonders geeignet zur Bindung feiner fester wie öligler Trübungen), Silicagel (hydratisierte Kieselsäure), Bolus alba (weißer Ton, hauptsächlich bestehend aus Aluminiumoxyd), Talkum (Magnesiumhydroxydsilicat). 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 enthält diese entweder 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 krystallisationsstörende Verunreinigungen mitgerissen.

γ) **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): Maleinsäureanhydrid (zur Entfernung störender Beimengungen dienartiger Natur), Aluminiumchlorid, Chlorzink, konzentrierte Schwefelsäure, Thionylchlorid, Chlorschwefel u. a.

b) Lösen und Filtrieren.

a) Umkrystallisieren größerer Mengen. Die Substanz wird im betreffenden Lösungsmittel in einem Kolben in der Wärme gelöst (beim *Umlösen* ohne Erwärmen), am besten unter allmählichem Zusatz des betreffenden Lösungsmittels, und bei niedrig siedenden Solvenzien unter Anwendung eines Rückflußkühlers (vgl. S. 17); 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. Zur Filtration größerer Flüssigkeitsmengen benützt man dabei Spitzfilter oder Beutelfilter aus passendem Filtertuch, die vorteilhafterweise in gelochte Spitzsiebe aus Porzellan eingesetzt werden (vgl. dazu S. 53 u. 54). 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 die Benützung

des *Dampftrichters* (Abb. 43), der zweifellos dem Warmwassertrichter vorzuziehen ist. In den aus Metall hergestellten Mantel wird dabei ein Glasrichter mit kurzem Hals eingesetzt. Heizung des Trichters mittels eines kleinen Dampfwicklers (vgl. S. 127); der abgehende Dampf wird am einfachsten durch Einleiten in kaltes Wasser, das leicht erneuert werden kann, oder mittels eines Liebig-Kühlers kondensiert. Beim Umkrystallisieren

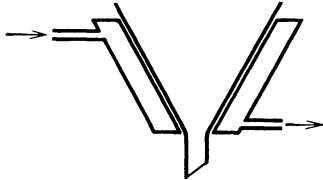


Abb. 43. Dampftrichter.

aus Wasser kann in zweckmäßiger Weise auch unter Benützung eines Dampftrockenschrankes oder Dampftopfes filtriert werden, in den der Trichter samt Auffanggefäß gestellt wird.

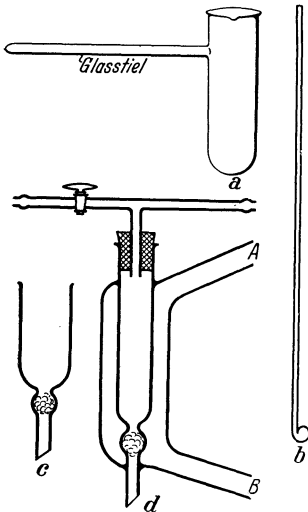


Abb. 44. Geräte zum Mikroumkrystallisieren. M=1: 2. A führt weiter, dann senkrecht nach oben und trägt einen kleinen N.-Schl. (Außenkonus Nr. 0) für den Kühler; B führt weiter, dann senkrecht nach unten und trägt einen kleinen N.-Schl. (Innenkonus Nr. 0) für das Siedekölbchen.

Eine Vorrichtung zur Heißfiltration bei verschiedenen Temperaturen hat PAUL¹ beschrieben. Der in einem Siedegefäß entwickelte Dampf einer beliebigen Heizflüssigkeit wird durch eine trichterförmig gestaltete Spirale geleitet, in die der Trichter eingesetzt wird, und gelangt nach der Kondensation wieder in den Kolben zurück (vgl. Original).

β) Umkrystallisieren kleiner Mengen. Die Substanz wird in einem Proberöhrchen oder in einem Mikrogefäß gelöst² (Abb. 44 a). Wir verwenden einen Satz derartiger Gefäße von verschiedener Größe (und zwar breitere Gefäße mit 3—6 ccm Gesamthalt, und engere Gefäße mit 2 und 1 ccm Inhalt). Hinzufügen des Lösungsmittels stets tropfenweise 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 gedrückt) (Abb. 44 b) dauernd gerührt. Filtration nach PREGL (a. a. O.) durch einen Mikrotrichter

etwas abgelenkt und breit gerührt. Filtration nach PREGL (a. a. O.) durch einen Mikrotrichter

¹ PAUL: Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2209 (1892).

² PREGL: Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 243. Berlin: Springer 1930.

(Abb. 44 c), mit kugelförmiger 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. Auch die Verwendung einer ganz kleinen Glassinternutsche von 1—2 ccm Inhalt kann für viele Zwecke empfohlen werden. Zum Umkrystallisieren in konzentrierter Lösung haben wir mit einem mit Glasmantel versehenen Mikrotrichter (Abb. 44 d) die besten Erfahrungen gemacht.

Durch den Mantel wird der Dampf jenes Lösungsmittels geleitet, aus dem umkrystallisiert wird, indem an den Apparat ein kleiner Siedekolben sowie ein Rückflußkühler 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.

Sehr einfach und zweckmäßig ist die Anordnung von BLOUNT¹, die aus Abb. 45 ersichtlich ist. Dabei wird lediglich ein kleiner Glasfiltertiegel unter einem Kühler angebracht. Das Lösen, Filtrieren und Auskrystallisieren findet dabei im gleichen Apparat statt. Nach PFELL² können für den gleichen Zweck natürlich auch andere Mikroextraktoren (vgl. dazu S. 67) verwendet werden.

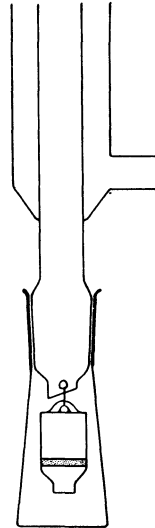


Abb. 45.
Gerät zum Mikro-
umkrystallisieren.

c) Auskrystallisieren.

α) Krystallisation aus heiß gesättigter Lösung. Die Substanz krystallisiert aus dem Filtrat beim allmählichen Erkalten desselben. Maßnahmen für das Krystallisieren übersättigter Lösungen: Abkühlen auf tiefere Temperatur durch Einstellen in Eis oder in eine Kältemischung oder in einen Kühlschrank usw. (vgl. S. 15 u. 16). 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. 88. Einleiten der Krystal-

¹ BLOUNT, B. K.: Mikrochem. **19** (1936).

² PFELL: Angew. Chem. **54**, 161 (1941).

lisation durch Kratzen der Gefäßwände mit einem Glasstab; Impfen mit Krystallen der betreffenden Substanz; die Impfkry-
stalle 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 kry-
stallisierende Substanzen stellt man an einen kühlen Ort (am besten in den
Kühlschrank); die Krystallisation ist vielfach erst nach einigen Tagen,
manchmal sogar erst nach Wochen beendet.

Niedrig schmelzende Substanzen läßt man mit besonderer Vorsicht aus-
krystallisieren, um ölige Abscheidung zu vermeiden; dabei muß für sehr
allmähliche Abkühlung gesorgt werden, am besten, indem man das be-
treffende Gefäß in einem Bad von einer der Lösung entsprechenden Tem-
peratur 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 Ge-
winnung gut ausgebildeter Krystalle ist auch für die Untersuchung der
Krystallform (mittels Lupe oder Mikroskop) von Wichtigkeit, da dies viel-
fach ein wichtiges Kriterium für organische Substanzen vorstellt.

**β) Krystallisation durch Abdunsten oder Verdampfen des Lö-
sungsmittels.** Anwendung, wenn die Lösung nicht genügend konz-
entriert ist und auf andere Weise keine Krystallisation erzielt
werden kann. Dies ist beim *Umlösen von Substanzen* die Regel.
Vorgang wie später beschrieben (vgl. S. 119 ff.), indem man ins-
besondere über Absorptionsmitteln im Vakuum verdunsten läßt
oder nach einer der üblichen Methoden verdampft (vgl. S. 118 ff.).
Die Operation darf nicht bis zu Ende durchgeführt werden, da
die Verunreinigungen in der Mutterlauge zurückbleiben sollen.

γ) Krystallisation durch Zusatz anderer Lösungsmittel (vgl.
auch S. 76/77). 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 so viel Lösungsmittel,
daß in der Hitze höchstens eine schwache Trübung entsteht; erst
beim Erkalten soll Krystallisation stattfinden; Zusatz zu großer
Mengen Fällungsmittel ist zu vermeiden, da sonst häufig Ab-
scheidung in öligem oder schmierigem Zustand stattfindet. —
Diese Art der Krystallabscheidung kann vielfach auch beim Um-
lösen einer Substanz angewendet werden.

Hat man eine Substanz in Alkohol, Eisessig oder Aceton gelöst, so setzt
man meist Wasser zu; bei Salzen organischer Säuren ist der Vorgang um-
gekehrt. 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 gestellt 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.

d) Krystallisation durch Aussalzen. Die Löslichkeit der abzuscheidenden Substanz (vor allem in Wasser) kann auch durch Zusatz von anorganischen Salzen verringert werden. Hiervon macht man seltener zur Abscheidung von Krystallen, vielfach aber bei der Gewinnung von nichtkrystallisierten Substanzen Gebrauch (ebenfalls beim Ausschütteln, vgl. S. 63). Abscheidung von Seifen, verschiedenen Farbstoffen und Sulfo Säuren, Eiweißkörpern usw. Man verwendet zum Aussalzen NaCl , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , 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.

e) 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 (also beim Umlösen); man bereitet dann eine kalt gesättigte Lösung und fällt mit einem geeigneten Lösungsmittel (falls nicht Krystallisation durch starke Unterkühlung oder nach Punkt β oder γ 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.

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

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 besonders bei Temperaturen unter -40° 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, eine ölige Substanz in einem Lösungsmittel zu lösen und ein zweites zuzusetzen, in dem dieselbe 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. 16). 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.

Vor allem aber kommt es häufig durch längeres Verweilen von Reaktionsgemischen, Mutterlaugen, öligen oder sirupösen Eindampfrückständen usw. im Kühlschrank (in Wochen bis Monaten) zur erstmaligen Krystallisation von Substanzen, um deren Abscheidung man sich vielfach in langwierigen Versuchen vergebens bemüht hatte.

7) 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 oder 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 aromatischen Reihe) können als Additionsprodukte mit aromatischen Nitroverbindungen (insbesondere Pikrinsäure oder Styphninsäure) abgeschieden und nach dem Umkrystallisieren durch Alkali (besonders durch 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. 25). *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 einen Saugkolben 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 bzw. Flüssigkeit 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 nicht proportional dem Volumen der Flüssigkeit, sondern der Menge der abzusaugenden Krystalle. Wird mit Filtrierpapier gearbeitet (also bei Gefäßen der erstgenannten Art), so feuchtet man dasselbe mit dem zu verwendenden Lösungsmittel 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: Spritzflaschen¹ (bei kleinen

¹ Sehr zweckmäßig erscheint ein Modell mit Glaskugelverschlüssen (wie man sie auch für Büretten verwendet), das man sich in sinngemäßer Weise leicht selbst herstellen kann.

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. 89).

Weitere *Verarbeitung der Mutterlaugen*: Verdampfen des Lösungsmittels oder Zusatz anderer Lösungsmittel, die eine weitere Krystallisation oder Fällung bewirken (vgl. auch fraktionierte Krystallisation, S. 93).

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. Zweckmäßig sind die mit Hahn versehenen Saugkolben (so bei schäumenden Mutterlaugen oder bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln, da sie in einfacher Weise ein Absperrern ermöglichen, ohne den Prozeß zu unterbrechen. Falls nur eine geringe Menge Filtrat aufzufangen ist, benützt man ein Saugreagenzglas oder auch ein gewöhnliches Proberöhrchen, das 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. Sehr brauchbar sind auch die Schlitztrichter aus Jenaer Glas. 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 erst einer gründlichen Reinigung unterzogen werden müssen¹. Im übrigen kann man zum Absaugen von Stoffen, die Filtrierpapier angreifen, auch Trichter benützen, die als Filtermasse mit einem Bausch Glaswolle oder Asbest versehen werden. Man verwendet dazu insbesondere Trichter, deren Hals beim Ansatz an den trichterförmigen Teil erweitert ist (Kropftrichter).

Soll die Mutterlauge sofort weiter verarbeitet werden, so verwendet man zum Auffangen Bechergläser, die in einen Filtrierapparat nach WITT gestellt

¹ HAWLEY (Analyst 65 [1940]) empfiehlt zur Reinigung von Jenaer-Glas-Filtern, die nach längerem Gebrauch infolge der Verstopfung der Poren langsamer arbeiten, sie einige Augenblicke mit etwas 4proz. Fluorwasserstoffsäure zu behandeln und anschließend gründlich auszuwaschen.

werden (Abb. 46). Statt dieses empfiehlt PRAUSSNITZ¹ ein mit Gummi gedichtetes Gerät. Auch verschiedene andere Vakuumgeräte sind dazu geeignet: z. B. die BRÜHLSche Vorlage oder ähnliche Apparate (vgl. S. 112) oder Vakuumverdampfungsgefäße (vgl. S. 124); für kleine Mengen benützen wir den Deckel des in Abb. 78 wiedergegebenen Gerätes, aufgesetzt auf eine geschliffene Glasplatte zur Aufnahme kleiner Bechergläser oder Kristallisierschalen.

Zur selbsttätigen Filtration unter vermindertem Druck und ebenso zum automatischen Auswaschen benützt man ein von KAPSENBERG² beschriebenes Gerät; dasselbe ist auch mit einem Probenehmer versehen, der vor allem zur Prüfung des Auswaschungsprozesses dient.

γ) Absaugen kleiner Substanzmengen. *Absaugen von Dezigrammen Substanz.* Entweder kleine Porzellantrichter mit per-

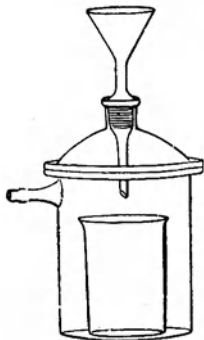


Abb. 46. WITTSches
Absauggerät.

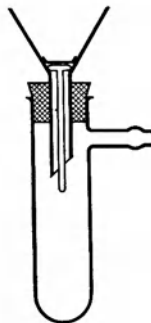


Abb. 47. Absaug-
trichter nach
DIEPOLDER. M=1:3.

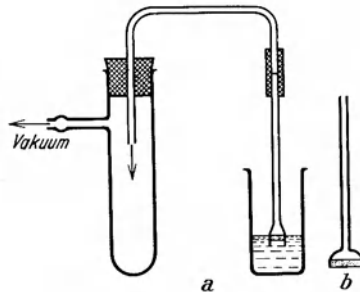


Abb. 48. Absaugvorrichtung
mit Filterstäbchen.

foriertem Boden oder besser kleine Trichter mit Sinterglasplatte von 1—2 ccm Fassungsvermögen (Schott & Gen., Jena); nach DIEPOLDER³ 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. 47).

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. Hierfür sind Saugstäbchen zu empfehlen, und zwar entweder Glasstäbchen mit eingeschmolzenem Sinterglasfilterplättchen (Abb. 48a) (nach Schott,

¹ PRAUSSNITZ: Chem. Fabrik 7, 191 (1934).

² KAPSENBERG: Chem. Weekbl. 34, 403 (1937). — Hersteller: Glaswerk Schott & Gen., Jena.

³ Vgl. auch GATTERMANN-WIELAND: Praxis des organischen Chemikers.

Jena) oder Porzellanstäbchen mit porösem Filterboden (b) (hergestellt von der staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin). Die Handhabung der Filterstäbchen ist aus Abb. 48 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 mittels entsprechend kleiner Filterstäbchen, oder der SCHWINGERschen Mikronutsche, die PREG¹ für diesen Zweck empfiehlt; am besten durch Zentrifugieren (vgl. S. 89).

δ) **Absaugen bei tieferen Temperaturen.** Verwendung der sogenannten Eistrichter (Abb. 49 a), oder von Saugtrichtern mit einem Mantel, durch den man ein Kältesol (vgl. S. 15) langsam hindurchleitet (Abb. 49 b); als Filtrierunterlage kann entweder eine WIRTSche Platte oder ein breit gedrückter Glasstab (gemäß Abb. 47) oder aber Glaswolle in sinngemäßer Weise verwendet werden. Derartige Kältenutschen sind vor allem dann anzuwenden,

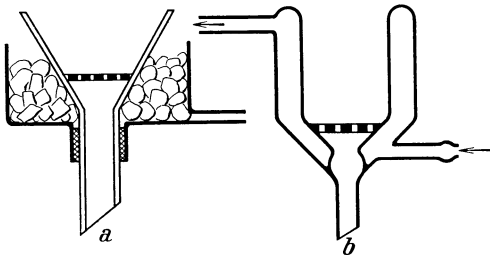


Abb. 49 Kältenutschen.

wenn eine Substanz bei tieferer Temperatur zum Auskrystallisieren gelangt ist, bzw. bei tiefschmelzenden Substanzen. — An Stelle der Kältenutschen kann, besonders bei kleinen Substanzmengen, mit Vorteil die indirekte

Filtration mit Filterstäbchen (vgl. Abb. 48) angewendet werden. Das Krystallisiergefäß bleibt dabei in einer Kältemischung stehen.

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

b) Zentrifugieren.

Unter den verschiedenen Typen von Zentrifugen (vgl. S. 57) kommen hier, also zur Abtrennung größerer Mengen krystalli-

¹ PREG¹: Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 244, 245. Berlin: Springer 1930.

sierter Substanzen, nur die *Siebzentrifugen* in Betracht. Insbesondere zur Isolierung großer Substanzmengen leisten sie auch im Laboratorium sehr wertvolle Dienste, und weiterhin dann, wenn sirupartige Mutterlauge entfernt werden sollen. Auswaschen in der Siebzentrifuge durch möglichst feines Versprühen des Waschmittels. Besonders das Waschen mit Nebeldecke ist sehr zu empfehlen.

Bei *kleineren Substanzmengen*, die sich nur schwer absaugen lassen (vor allem solchen, die in sirupartiger Mutterlauge eingebettet sind), kann man so vorgehen, daß die abzuschleudernde Masse in eine hohe Sinterglasnutsche eingefüllt wird, die man (sinngemäß ähnlich wie beim Absaugen) mit einem starkwandigen Proberohr verbindet und dann in das Zentrifugierglas einer Sedimentierzentrifuge einsetzt. Hinsichtlich eines Zentrifugierfiltrerröhrchens vgl. HOUSTON und SAYLOR¹. Zur Isolierung von Milligrammen empfiehlt PREG² eine *Mikrozentrifugalnutsche*, das ist ein Rohr mit einer Verengung (an der ein Wattebüschchen eingesetzt wird), das unten durch einen porösen Kork verschlossen wird (Abb. 50).

Man benützt dabei eine kleine Handzentrifuge, in deren Gläschen das Rohr eingesetzt wird. Für die Herstellung des entsprechenden Gegengewichtes muß natürlich wie bei allen Zentrifugierungsarbeiten gesorgt 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.



Abb. 50.
M = 1 : 1.

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 (vgl. dazu S. 56). Falls eine Substanz auf Grund ihres sehr feinkrystallinen Zustandes die Mutterlauge besonders hartnäckig festhält oder dieselbe sehr sirupös ist, wird man von einer hydraulischen Presse Gebrauch machen.

d) Verwendung von Ton.

Diese Operation dient insbesondere zur Befreiung kleinerer Substanzmengen von anhaftender Mutterlauge; vor allem zur

¹ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 302 (1936).

² PREG: Die quantitative Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 244, 245. Berlin: Springer 1930.

Entfernung von Verunreinigungen zähflüssiger oder schmieriger Natur bewährt sich das Aufstreichen auf Ton vorzüglich.

Für diesen Fall empfiehlt SKRAUP¹, 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 auf demselben längere Zeit (Stunden bis Tage) ruhig liegen.

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.

Zur Reingewinnung von Substanzen durch *Teilverflüssigung und Warmabsaugen*² geht man in der Weise vor, daß ein unscharf schmelzender Ausgangsstoff in Berührung mit einem porösen Körper (z. B. Tonscherben) bis zur teilweisen Verflüssigung erwärmt und so das Hauptprodukt durch Aufsaugen des verflüssigten Anteils von Begleitsubstanzen befreit wird.

e) 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 Trocken-zentrifugieren der Substanz, oder durch Aufstreichen 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. 120).

α) Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur. Exsiccatoren oder Trockenglocken (vgl. S. 59 und 126). Für mikrochemische Zwecke benützt man einen Dosenexsiccator oder Mikro-dosenexsiccator³. Zum Trocknen im Hochvakuum dienen *Röhrenexsiccatoren* (im Prinzip gemäß Abb. 51), in die am besten eine mit Löchern versehene Schiene aus Kupferblech geschoben wird, in die die Ge-

¹ SKRAUP: Mh. Chem. 9, 974 (1888), s. ferner SCHULZE u. LIEBNER: Liebigs Arch. Chem. 254, 577 (1916). :

² Vgl. J. LINDNER: Mh. Chem. 44, 337 (1923). — KOFLER u. WANNE-MACHER: Chem. Zbl. 1941 I, 2098. — LINDNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 231 (1941).

³ Vgl. EMICH: Mikrochemisches Praktikum, S. 57. Berlin 1931.

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

β) **Trocknen bei höherer Temperatur.** Trockenschränke (vgl. S. 58), heizbare Vakuumexsiccatoren¹ oder Röhrenexsiccatoren mit Glasmantel; durch diesen leitet man den Dampf einer Flüssigkeit von dem gewünschten Siedepunkt und kondensiert denselben in einem aufgesetzten Rückflußkühler (Abb. 51). 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 (a. a. O.), im sogenannten Regenerierungsblock auf die gewünschte Temperatur zu erhitzen; zur Aufnahme der Substanz dient dabei ein kleines Schiffchen. Als Heizkörper wurde an Stelle des Kupferblocks eine Heizgranate aus Glas empfohlen². Vgl. ferner auch FUHRMANN³.

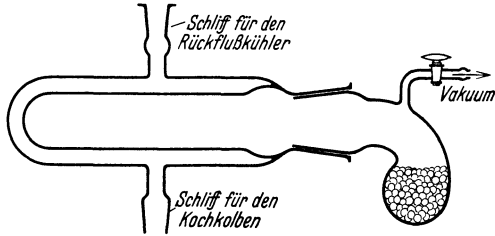


Abb. 51. Röhrenexsiccator zum Trocknen bei höherer Temperatur. M = 1 : 8.

zur Aufnahme der Substanz dient dabei ein kleines Schiffchen. Als Heizkörper wurde an Stelle des Kupferblocks eine Heizgranate aus Glas empfohlen². Vgl. ferner auch FUHRMANN³.

4. Spezielle Krystallisationsmethoden.

a) Umkrystallisieren in indifferenter Gasatmosphäre.

Substanzen, die an der Luft Zersetzung erleiden, müssen in indifferenter Gasatmosphäre (CO_2 , N_2 , 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 STEINKOPF⁴ 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 RYDBOM⁵

¹ Ein brauchbares, einfaches Modell aus Jenaer Glas vgl. RUPP: Chemiker-Ztg. 58, 403 (1934).

² Mikrochem 21, 131 (1936).

³ Mikrochem. 23, 167 (1937).

⁴ STEINKOPF: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 400 (1907).

⁵ V. EULER, KARRER u. RYDBOM: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2449 (1929).

empfohlen werden. In Anlehnung an diese ist in Abb. 52 ein einfaches Modell einer Apparatur 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

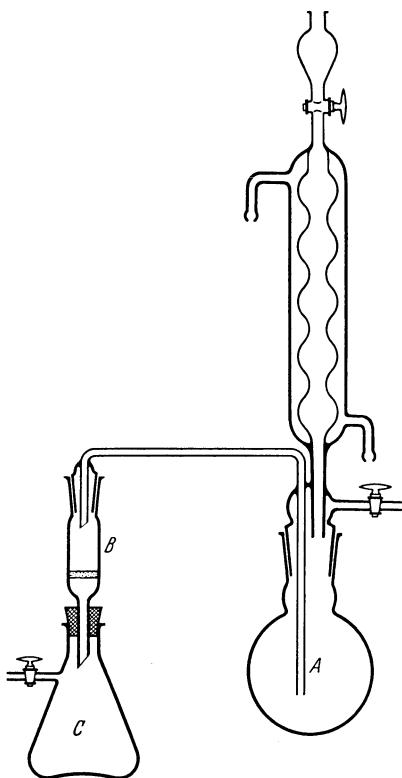


Abb. 52. Apparat zum Umkrystallisieren in indifferenten Gasatmosphäre (das Rohr bei *A* wird entweder bis zum Boden geführt oder mit einem Saugstäbchen verbunden).

durch ein indifferentes Gas aufgehoben und die Operation einige Male 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 beendigter 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

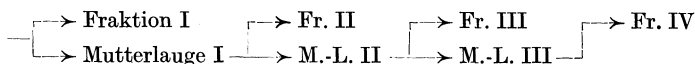
verschiedenen Löslichkeit in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch; erste Aufgabe: Auffindung eines geeigneten Solvens durch Vorversuche. Verschiedene Methoden zur Durchführung der fraktionierten Krystallisation, Gewinnung von zwei oder mehreren Krystallfraktionen. Kontrolle jedes einzelnen Anteils 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. — Zur fraktionierten Krystallisation niedrig schmelzender Verbindungen unter Luftabschluß wurde ein eigener Apparat beschrieben¹.

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 nahestehenden 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. 3/4). Aber auch bei der Scheidung 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 (fraktionierte Verteilung, vgl. S. 72/73) 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 vor allem die Trennung von Substanzen auf Grund ihres verschiedenen Adsorptionsvermögens der fraktionierten Krystallisation vielfach überlegen gezeigt.

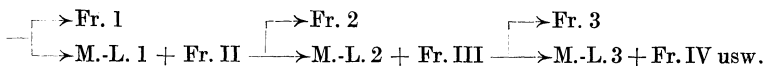
α) Fraktionierte Krystallisation durch Verdampfen (oder Verdunsten) der Mutterlauge. Das Substanzgemisch wird zunächst unter Anwendung einer etwas größeren Menge Lösungsmittel umkrystallisiert und dabei eine erste Krystallisation erzielt (Spitzenfraktion). Beim Abdampfen oder Verdunsten des Lösungsmittels (vgl. S. 119ff.) kann man sodann weitere Anteile gewinnen, in denen die zweite Substanz mehr oder weniger stark angereichert ist; Vorgang etwa gemäß folgendem Schema:

Substanzgemisch + Lösungsmittel →



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

Fr. I + Lösungsmittel →



Dieser Prozeß muß in der Regel des öfteren wiederholt werden.

β) 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.

¹ PIPER u. KERSTEIN: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 9, 403 (1937).

γ) 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. 49 b). Auch hier muß die Operation in sinn-gemäßer 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 α und β 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.

D. 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 natürlicherweise 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 die 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 um die Trennung von Substanzgemischen (fraktionierte Destillation). Im folgenden wird zunächst die Destillation bei Atmosphärendruck sowie im Vakuum besprochen, sodann die Verdampfung und schließlich die Dampfdestillation.

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 ver-

sehen 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. 4).

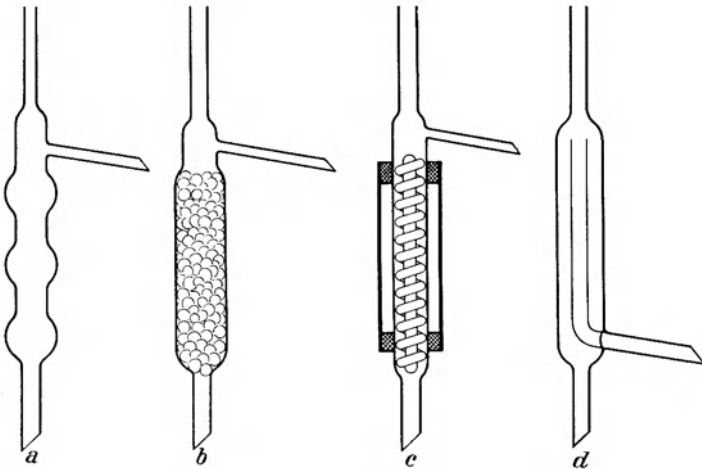


Abb. 53. Fraktionieraufsätze
nach WÜRTZ. nach HEMPEL. nach WIDMER. nach KAHLBAUM.

Fraktionieraufsätze zur Trennung eines Substanzgemisches durch fraktionierte Destillation. Prinzip: Der Weg, den der Dampf zurückzulegen hat, bevor derselbe in den absteigenden Kühler gelangt, wird verlängert, bzw. es werden in der Dampfphase Kondensationssysteme angebracht (*Dephlegmation*); höher siedende (also leichter kondensierbare) Anteile eines Dampfes werden so bereits im Fraktionieraufsatz kondensiert und fließen in das Siedegefäß zurück („Rücklauf“), nur die leichter siedenden Anteile (die nicht kondensiert werden) verlassen daher die Fraktionierkolonne im Dampfzustand und destillieren über. Bei sehr hohen Kolonnen muß eine thermische Isolierung oder zusätzliche Heizung derselben erfolgen, damit nicht der Rücklauf zu groß wird (vgl. S. 104). — Unter der sehr großen Anzahl verschiedener Konstruktionen werden hier nur die prinzipiell wichtigsten

berücksichtigt¹. — Die einfachste Konstruktion besteht darin, daß der obenerwähnte Destillieraufsatz entsprechend verlängert und eventuell kugelförmig gestaltet, sowie gegebenenfalls mit Glasperlen oder Glasstückchen (RASCHIG-Ringen) gefüllt wird (vgl. Abb. 53a und b). Durch diese Füllmaterialien wird nicht nur der Weg der Dämpfe verlängert, sondern auch die Durchmischung von Destillat und Rückfluß verbessert. Für die Destillation höher

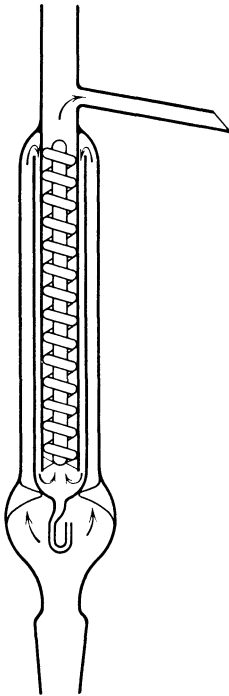


Abb. 54. WIDMER-Kolonne M=1:4 (mit N.-Schl.-Nr. 3).

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. Der Glasmantel kann auch angeschmolzen und evakuiert sein (vgl. Abb. 60). Statt mit Glasperlen usw. wird das Fraktionierrohr zweckmäßigerweise nach WIDMER mit einer Glasspirale versehen, wodurch der Weg des Dampfes wesentlich verlängert wird (Abb. 53c). Auf den recht praktischen KAHLBAUMSchen Aufsatz (Abb. 53d) sei auch noch verwiesen. Bei den WIDMER-Kolonnen sind zwei Prinzipien verwirklicht, nämlich die Verlängerung des Weges des Dampfes sowie die Vorheizung desselben bzw. die Dephlegmierung nach dem Gegenstromprinzip; Konstruktion und Wirkungsweise aus Abb. 54 ersichtlich. Dieselben haben sich in den verschiedensten Dimensionen vortrefflich bewährt (bis über 1 m Höhe). Bei höher siedenden Substanzen empfiehlt sich zur thermischen Isolierung ein Umwickeln der Kolonne mit Asbestschnur.

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 („Böden“) 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 verschiedenen Bestandteile eines Gemisches erzielt werden kann. Auch bei manchen laboratoriumsmäßigen Fraktionieraufsätzen

¹ Über die verschiedenartigsten Konstruktionen kann man sich z. B. mit Hilfe der Kataloge der Glaswerke unterrichten (vgl. besonders den sehr reichhaltigen Katalog des Glaswerks Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Th.).

wurde dieses Prinzip angewendet. — Bei vielen technischen Kolonnen findet die Trennung von Gemischen auch in der Weise statt, daß das Destillat an verschiedenen hohen Stellen der Kolonne abgezapft wird, und zwar der am leichtesten siedende Anteil natürlich an der höchsten Stelle.

Destillationskühler bzw. Kühlrohre dienen zur *Kühlung* der übergehenden Dämpfe (vgl. S. 18). Bei Substanzen, die bis etwa 120° sieden: LIEBIG-Kühler oder Schlangenkühler. 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°) wird zweckmäßigerweise ein LIEBIG-Kühler noch mit einem Spiralkühler verbunden¹ und das Auffanggefäß (Vorlage) außerdem noch in Eis oder in einer Kältemischung gekühlt. Bei Substanzen, die oberhalb 120° sieden, wird auf Wasserkühlung verzichtet; durch den Kühlmantel saugt man am besten mittels der Wasserstrahlpumpe einen Luftstrom hindurch. Bei Siedetemperaturen oberhalb 150° reichen Kühlrohre allein aus. Bei sehr zähen bzw. festen Substanzen leitet man durch den Kühlmantel warmes Wasser oder eine andere erwärmte Flüssigkeit (vgl. auch Abb. 67). Man beachte stets, daß das Ablaufrohr abgescrängt ist (wie auch in allen Abbildungen angedeutet), da dadurch ein gleichmäßiges Abtropfen erzielt wird.

Vorlagen zum Auffangen der Destillate: Kolben oder Probieröhren.

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 oder Bechergläsern aufgefangen; auf besondere Kühlungsmaßnahmen kann meist verzichtet werden; in Frage kommt gegebenenfalls eine Außenberieselung mit Leitungswasser oder das Einstellen der Vorlage in ein Gefäß mit Wasser. — Zum Auffangen eines Kondensates, das gegenüber Sauerstoff, Kohlensäure oder Feuchtigkeit empfindlich ist, dient ein Destilliervorstoß, der zwecks kontinuierlicher Gewinnung mehrerer Fraktionen ebenso konstruiert ist wie die Vakuumfraktioniervorlagen (vgl. S. 108 ff.). Der mit der Atmosphäre in Verbindung stehende Ansatz wird mit einem Absorptionsrohr versehen, das mit Chlorcalcium, Natronkalk usw. gefüllt wird. Bei O₂-empfindlichen Substanzen wird außerdem in indifferenter Gasatmosphäre destilliert.

¹ Am zweckmäßigsten ist die Verwendung von Spezialkühlern, wie ein solcher z. B. in Abb. 77 wiedergegeben ist.

Destillation kleiner Substanzmengen unter Atmosphärendruck. Kleine Apparaturen, im Prinzip gemäß den Makrodestillationsgeräten ausgeführt. Zur eigentlichen *Mikrodestillation* (für etwa 0,1—0,3 ccm Flüssigkeit) verwendet EMICH¹ 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 GAWALOWSKI².

Auch *Destillationsapparaturen für tiefe Temperaturen* wurden beschrieben; verwiesen sei z. B. auf Geräte, in denen Flüssigkeiten um 0° sowie bei —130° und darüber destilliert werden können³.

b) Destillationstechnik.

α) Vorbereitung einer Flüssigkeit zur Destillation: Trocknen von Flüssigkeiten⁴. 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 zusetzt⁵. Auswahl eines geeigneten Trockenmittels: Chemische Indifferenz erforderlich. Anwendung der Trockenmittel unter Vermeidung eines Überschusses; man läßt meist ruhig längere Zeit stehen, Schütteln beschleunigt die Trocknung; manchmal Erwärmen notwendig. Wirkungsweise der Trockenmittel: entweder Reaktion mit dem Wasser (wie bei Na, P₂O₅ usw.) oder Bildung von Hydraten (bei entwässerten Salzen usw.). Anwendbarkeit der wichtigsten Trockenmittel:

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

¹ EMICH: Mikrochemisches Praktikum, S. 31/36. München: J.F. Bergmann 1931.

² GAWALOWSKI: Fr. 49, 744 (1910). — Vgl. auch EMICH: Lehrbuch der Mikrochemie, S. 123. 1926.

³ SIMONS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 10, 29, 648 (1938). — ROSE: Ebenda 8, 478 (1936) beschreibt einen Apparat zur fraktionierten Destillation verflüssigter Gase. — Vgl. ferner BRUUN u. WEST: Ebenda 9, 247 (1937).

⁴ Vgl. auch S. 38 ff. Trocknen von Lösungsmitteln sowie S. 60/61 Trocknen von Flüssigkeiten und Lösungen.

⁵ Es ist zu beachten, daß beim festen Verschießen von nicht völlig erkalteten Lösungsmitteln usw. in dünnwandigen Gefäßen (besonders Erlenmeyerkolben) fast stets Implosionen beim völligen Erkalten stattfinden, da dabei Evakuierung eintritt.

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 von Draht.

Phosphorperoxyd 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. — In manchen Fällen (besonders wenn nur wenig Wasser anhaftet) genügt es auch, die betreffende Lösung durch ein trockenes Faltenfilter zu gießen, das anhaftendes Wasser aufsaugt.

β) Technik der einfachen Destillation (Ausführung und Verlauf derselben). Nach Beschickung des Destilliergefäßes (etwa zur Hälfte, höchstens zwei Drittel) darf nie versäumt werden, Maßnahmen zur Aufhebung des Siedeverzuges zu treffen: Siedesteinchen, kleine, noch nicht benützte Tonstückchen, Bimssteinstückchen, Platintetraeder, eventuell auch Holzstäbchen; bei stark alkalischen Flüssigkeiten Zinkstaub. Bei Mikrodestillationen Siedecapillaren¹. 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. 7 ff). 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. Die Erwärmung 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 Schraubenquetschhahn. 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, ent-

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

fernt also den „Vorlauf“ und fängt dann den „Hauptlauf“ auf; in dieser Zeit soll alle 1 bis 2 Sekunden 1 Tropfen übergehen¹. Der Hauptlauf soll (besonders wenn aus einem Bad und mit Fraktionieraufsatz destilliert wird) innerhalb 1 bis 2⁰ konstant übergehen. Bei direktem Anheizen findet vor allem 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 getrennt 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 Destillation²). Durchführung der fraktionierten Destillation: Unter Benützung eines Fraktionieraufsatzes wird eine Anzahl von Fraktionen unter steter Beobachtung der Siedetemperatur aufgefangen. Dabei 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 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 weiter verfährt. Es kann so ohne wesentliche Unterbrechung

¹ Bei rascherem Destilliertempo tritt eine Dampfstaueung ein, wodurch die Siedetemperatur zu hoch erscheint; dies ist besonders dann der Fall, wenn die Kondensationsrohre sehr eng sind.

² Siehe NERNST: Physikalische Chemie. — v. RECHENBERG: Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis. Leipzig 1923. — Vgl. auch C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 101. Leipzig 1938.

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 *Destillationskurve* zu ermitteln. Dies geschieht in der Weise, daß man das Substanzgemisch destilliert und die Fraktionen in gleichen Temperaturintervallen (z. B. jeweils von 2 zu 2°) auffängt. Die Menge der einzelnen Anteile wird sodann graphisch zur Darstellung gebracht.

2. Vakuumdestillation (bei 10—20 sowie 1—2 mm Hg).

Vor allem bei wärmeunbeständigen, zersetzlichen Substanzen anzuwenden. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe findet eine Herabsetzung des Siedepunktes um 80—100° statt (abhängig von der Temperatur des Wassers), eine weitere Druckverminderung auf etwa 1—2 mm Hg führt eine nochmalige Kochpunkterniedrigung um etwa 40° herbei. Niedrigere Drucke sind mit den gewöhnlichen Destillationsmethoden nicht erreichbar. Die übliche sogenannte Hochvakuumdestillation, bei der Drucke unterhalb 0,1 mm Hg gemessen werden, findet in Wirklichkeit bei 1—2 mm Hg und darüber statt, wie die Druckmessung oberhalb der siedenden Flüssigkeit ergibt¹ (Näheres vgl. unter Molekulardestillation, S. 115 ff.).

Methoden zur Erzeugung des Vakuums vgl. S. 20 ff. Im folgenden sind die Apparate zur Destillation im Vakuum sowie die Durchführung der Vakuumdestillation zu besprechen. Zur sogenannten Hochvakuumdestillation 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, 24, 26).

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 (vgl. S. 147).

a) Destillationsgefäße und Fraktionieraufsätze.

Destillationsgefäße. Von besonderer Bedeutung ist die Anbringung einer Capillare, durch die zwecks Vermeidung des Siede-

¹ Vgl. dazu v. RECHENBERG: J. prakt. Chem. **73**, 475; **80**, 547 (1909). — M. FÜRTER: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **30**, 201 (1939).

verzuges während der Destillation Luft oder ein anderes Gas hindurchgesaugt wird. Dadurch ist auch die Form der Vakuumdestillationskolben bedingt. Vor allem sind zwei Formen gebräuchlich, nämlich entweder solche nach dem Prinzip der CLAISEN-Kolben (Abb. 55a) oder gewöhnliche Destillationskolben bzw. Spitzkolben mit einem seitlichen Ansatzrohr zur Einführung der Siedecapillare (Abb. 55b). Ein Überspritzen wird dabei zweckmäßigerweise durch die Form des Kondensrohres vermieden. Für größere Substanzmengen verwendet man Rundkolben (von etwa $\frac{1}{2}$ bis 2 l Inhalt), für kleinere Substanzmengen Spitzkolben (wie sie HOUBEN¹ vorgeschlagen hat), da bei diesen nur geringe

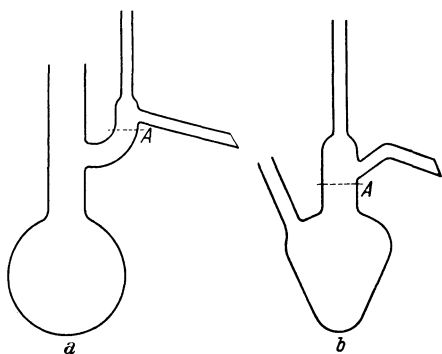


Abb. 55. Vakuumdestillierkolben.

Destillierrückstände 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 größeren Gefäßen stets genügend weit sein (vgl. auch das über Kühlrohre Gesagte, S. 18). Die Rohrenden zum Ansetzen der Capillare sowie des Thermometers werden zweckmäßigerweise 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 oder 4), bei kleineren Mengen Form b (bei A Normalschliff Nr. 2).

Hinsichtlich geeigneter Destilliergeräte für feste Substanzen vgl. S. 106/107.

Als *Siedecapillaren* zur Aufhebung des Siedeverzuges sollen nur Capillarrohren verwendet werden, die man zunächst in der Flamme grob und sodann in einer Mikroflamme noch fein auszieht. Vor Gebrauch ist 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

¹ HOUBEN: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2945 (1912).

und erst bei kräftigem Einblasen hindurchperlen. Auch der herausragende Teil der Capillare kann ausgezogen und nach Bedarf verkürzt werden; oder man bringt an diesem Teil ein Stückchen Vakuumschlauch samt Schraubenguetschhahn an, wobei in das Schlauchlumen ein ganz feiner Holzspan eingelegt wird, damit kein Verkleben der Schlauchwände stattfinden kann.

Destillier- und Fraktionieraufsätze. Dieselben Modelle wie für die Destillation unter Atmosphärendruck. Am besten bewähren sich die WIDMER-Kolonnen (Abb. 54), am zweckmäßigsten mittels eines Schliffes (N.-Schl. Nr. 2, 3 oder 4) mit dem Destillationskolben (gemäß Abb. 55 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. 56). Statt des in der Abb. 56 eingezeichneten Ablaufrohres kann ein kleiner Schliff angebracht werden (N.-Schl. Nr. 00), z. B. zur Verbindung mit dem Fraktioniereuter gemäß Abb. 67. Verwiesen sei weiterhin auf die FREY-Kolonne sowie eine Abart derselben für kleinere Substanzmengen¹.

Die *Destillierkolonne von JANTZEN*² (vgl. Abb. 57 und 58). Sie ist unter Berücksichtigung aller für die fraktionierte Destillation maßgebenden Faktoren konstruiert und besteht aus

einem spiralgewundenen 6 m langen Rohr, das in einem kupferverspiegelten und evakuierten Mantel eingeschmolzen ist. Die thermische Isolierung ist daher sehr gut; außerdem ist die Kolonne von außen elektrisch heizbar. Mit Hilfe eines REICHERT-schen Quecksilber-Thermoregulators wird die Heizflamme gesteuert, wodurch die Siedegeschwindigkeit und damit das Rücklaufverhältnis beliebig eingestellt werden kann. Mittels eines Regulierhahnes kann die Abtropfgeschwindigkeit des Kondensates eingestellt werden. Für leicht erstarrende Stoffe verwendet man den in Abb. 57 seitwärts eingezeichneten Kondensator, für kleinere Mengen und hochsiedende Stoffe eine kürzere Destil-

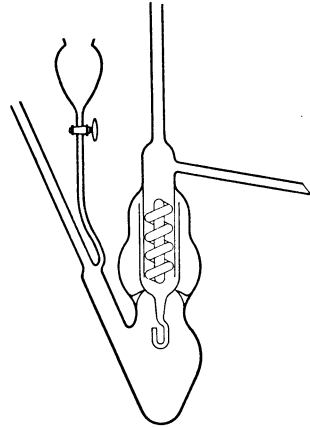


Abb. 56. Fraktionierkolben mit WIDMER-Kolonne und Zulauftrichter M:1:3.

¹ Vgl. STÄHELIN: Chem. Fabrik 10, 315 (1937).

² JANTZEN, E.: Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen. Dechema-Monographie Nr. 48 (Bd. 5). Berlin: Verlag Chemie 1932. Hersteller: Glaswerk Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Th.

liersäule mit angeschmolzenem Aufsatz (Abb. 58). Die Destillation mit dieser Kolonne dauert sehr lange Zeit (manchmal 1 bis 2 Tage für einige hundert Gramm Substanz), doch ist die Trennung sehr scharf. Das Arbeiten damit erfordert allerdings recht große Übung und Erfahrung (vgl. Original). Eine neue hochwirksame Laboratoriumsdestilliersäule mit einer wirksamen Länge von 24 m haben JANTZEN und HAKER¹ beschrieben.

Auch halbautomatische Fraktionieraufsätze aus Glas wurden konstruiert², die eine stunden- und tagelange störungsfreie Destillation ohne Aufsicht ermöglichen; dabei können die einzelnen Fraktionen automatisch durch Einstellung einer elektrischen Uhr, die mit den Vorlagen in Verbindung steht, getrennt aufgefangen werden.

Zur fraktionierten *Destillation kleiner Mengen* im Vakuum (etwa 0,5—2 cem) benutzt man Gefäße gemäß Abb. 59. 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 zweckmäßigerweise unmittelbar hinter der Abbiegung mit einem N.-Schl. Nr. 000 zur Verbindung mit der Mikrofraktioniervorlage gemäß Abb. 70 versehen.

Zur Fraktionierung kleiner Mengen (0,5 bis 4 g) kann weiterhin der Destillierapparat von KLENK³ bestens empfohlen werden

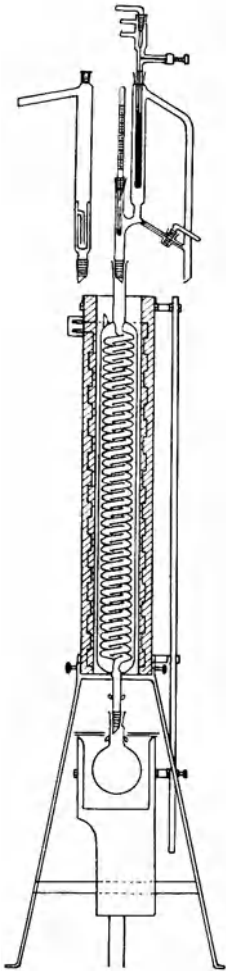


Abb. 57. JANTZEN-Kolonne für tiefsiedende Substanzen.

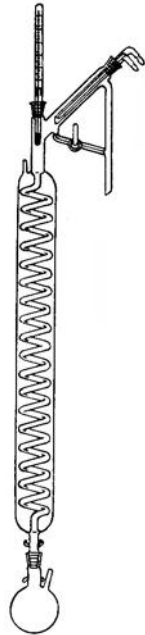


Abb. 58. JANTZEN-Kolonne für hochsiedende Substanzen.

¹ JANTZEN u. HAKER: Chem. Fabrik 12, 329 (1939).

² Vgl. dazu BRUUN u. FAULCOMER: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 9, 192 (1937). — Vgl. auch BRUUN: Ebenda 8, 224 (1936) u. a.

³ KLENK: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 242, 250 (1936). Hersteller Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür.

(Abb. 60). Das Gerät ist mit einer Spiralkolonne versehen, die sich in einem evakuierten Isoliermantel befindet; in anderer Aus-

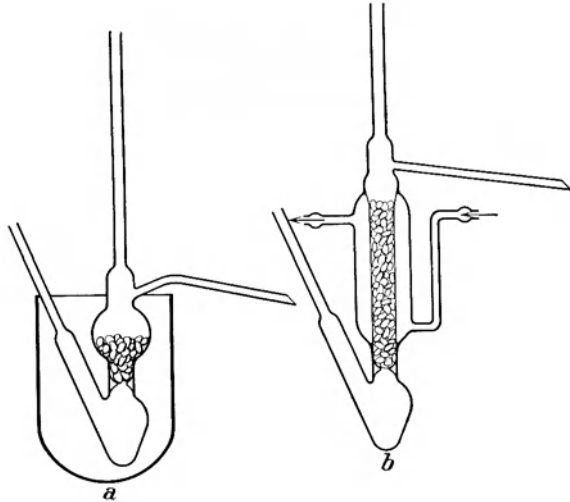


Abb. 59. Mikrofraktionierkolben M: 1:2,5.

führung aber auch ohne Kolonne verwendbar. Das Destillat fließt durch eine Capillare ab (Näheres vgl. im Original).

Halbmikrofraktionierkolonnen (für 5—10 g) mit rotierendem Metallband wurden gleichfalls beschrieben¹. Sie sind komplizierter gebaut als die oben beschriebenen einfachen Destilliergeräte, zeichnen sich aber durch vorzügliche Fraktionierwirkung aus und sind zur scharfen Trennung kleiner Flüssigkeitsmengen besonders geeignet. Vor allem sei auf die vervollkommnete Form der Kolonne von KOCH, HILBERATH und WEINROTTER² verwiesen. — Sodann sei für die Fraktionierung von etwa 10 ccm Flüssigkeit auch noch auf kleine modifizierte Vigreuxkolonnen aufmerksam gemacht³, die aber nicht so wirksam sind wie die vorhin genannten Geräte.

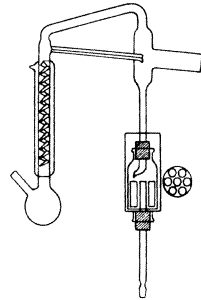


Abb. 60. Mikrofraktionierkolonne von KLENK.

¹ LESNESSE u. LOCHTE: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **10**, 450 (1938). — KOCH u. HILBERATH: Brennstoff-Chem. **22**, 135 (1941).

² KOCH, HILBERATH u. WEINROTTER: Chem. Fabrik **14**, 387 (1941).

³ COOPER u. FASKE: Ind. Engng. Chem. **20**, 420 (1928). — WESTON: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **5**, 179 (1933).

Zur Vakuumdestillation noch kleinerer Mengen kann die *Mikrodestillierapparatur* von ELLIS-WEYGAND¹ benützt werden (vgl. Abb. 61). Das Capillarrohr ist an eine Mikrofraktioniervorlage angeschmolzen (sinngemäß analog Abb. 70, aber entsprechend kleiner und unmittelbar angesetzt). Mit Hilfe des Gerätes können einzelne Tropfen des Destillates aufgefangen werden.

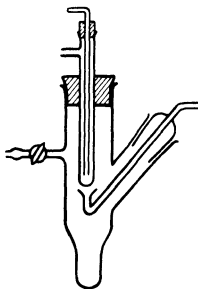


Abb. 61.
Mikrodestilliergerät von
ELLIS-WEYGAND.

Als *wirksame Mikrokolonnen* (für etwa 1 g), die auch tatsächlich gut fraktionieren, seien genannt die Geräte von CRAIG² sowie SCHRADER u. RITZER³ (kleine Vigreuxkolonne für hochsiedende Stoffe⁴). — Hinsichtlich der *fraktionierten Destillation kleinster Flüssigkeitsmengen* (bis zu 3 mg) vgl. G. VON ELBE und SCOTT⁵.

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. 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. 62. Derartige Geräte aus Schottglas haben sich in den verschiedensten Größen (20—1000 ccm Kolbeninhalt) auch für hochsiedende und hochschmelzende Substanzen vorzüglich bewährt. Für kleine Geräte wählt man die Form der Spitzkolben (vgl. Abb. 55 b). Für noch kleinere Substanzmengen (z. B. 1—2 g) kann das in Abb. 63 wiedergegebene Gerät empfohlen werden⁶. Nach Beendigung der

¹ ELLIS, G. W.: J. Soc. chem. Ind. **53**, 77 (1934); Chem. Fabrik **7**, 117 (1934). — WEYGAND, C.: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 112. Leipzig: J. A. Barth 1938.

² CRAIG: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **9**, 441 (1937). — LYMAN u. CRAIG: Ebenda **8**, 219 (1936).

³ SCHRADER u. RITZER: Ebenda **11**, 54 (1939).

⁴ Vgl. dazu die Beschreibung der mikropräparativen Methoden in der organischen Chemie von DADIEU u. KOPFER: Angew. Chem. **50**, 367 (1937), sowie von PFELL: Ebenda **54**, 161 (1941).

⁵ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **10**, 284 (1938).

⁶ Vgl. BERNHAUER, MÜLLER u. NEISER: J. prakt. Chem. (2) **145**, 306 (1936). Anwendung für Substanzen vom Schmp. über 230° und Sdp.₁₂ über 400°.

Destillation wird der seitliche Ansatz aufgeschnitten und die Substanz herausgeschmolzen.

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

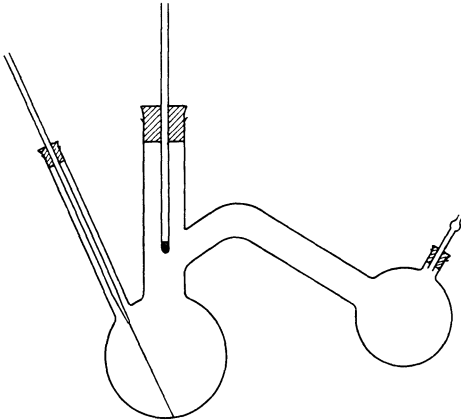


Abb. 62. Destilliergerät für feste Substanzen.

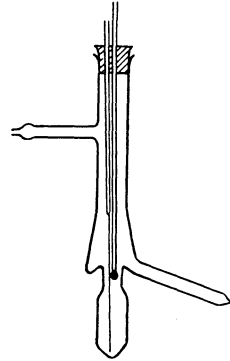


Abb. 63. Destilliergerät für kleine Mengen fester Substanzen.

Sehr große Anzahl verschiedener Modelle; jeweils ist ein bestimmtes Prinzip verwirklicht. Singemäße Anwendung 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; man benützt im ersten Fall Vorlagen, bei denen jede einzelne Fraktion ausgeschaltet und entfernt werden kann (Verwendung von Sperrhähnen), im zweiten Fall solche, 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 arbeitet man ganz analog, trifft aber außerdem Maßnahmen zum Flüssighalten der Destillate im Destillierrohr.

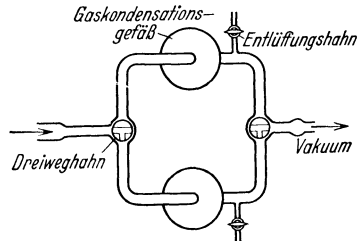


Abb. 64. Fraktioniervorlage für sehr leicht flüchtige Substanzen (schematisch).

α) Fraktioniervorlagen für sehr leicht flüchtige Substanzen. Gewöhnliche Kühlung ist nicht ausreichend, daher benützt man Vorlagen, die in DEWARschen Gefäßen mittels einer Kältemischung usw. gekühlt werden. Zweckmäßig ist ein System mit zwei Dreiweghähnen zwecks Auswechslung der Vorlagen (Abb. 64).

Als solche dienen Gaskondensationsgefäße gemäß Abb. 9 a; außerdem können auch Konstruktionen mit Kühlspiralen benützt werden.

β) **Fraktioniervorlagen für leicht flüssige Substanzen** (zugleich für relativ leicht flüchtige). Verwendung von Hahnvorstößen¹ oder sogenannten Eutervorlagen. In beiden Fällen Auffangung einer beliebigen Anzahl von Fraktionen möglich. — Für größere Substanzmengen (etwa 50 bis 1000 g bzw. mehr) bewährt sich z. B. der SKRAUPSche² Hahnvorstoß (Abb. 65): beim

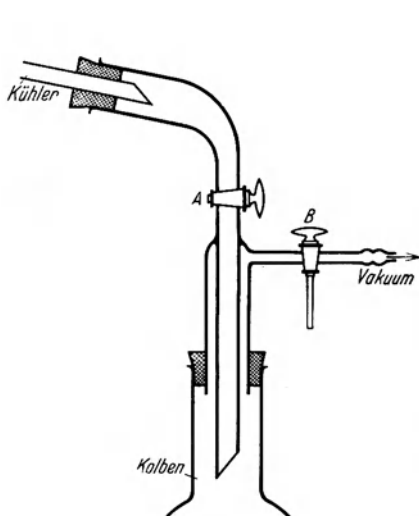


Abb. 65.
SKRAUPSche Fraktioniervorlage.

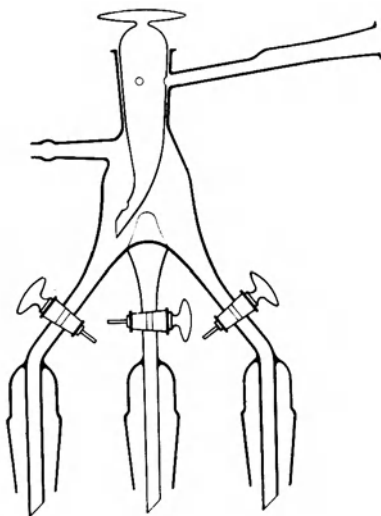


Abb. 66.
Großes Fraktioniereuter. M=1:5.

Auffangen einer neuen Fraktion wird der Hahn *A* geschlossen, die Vorlage (Kolben) mittels eines Dreiwegehahnes (Schwanzhahnes) *B* entlüftet, die neue Vorlage angesetzt, durch *B* wieder evakuiert und *A* allmählich wieder geöffnet. — Eutervorlage für größere Substanzmengen vgl. Abb. 66; Verteilungsschliff mit drei Löchern zum Ablauf des Destillates, Vorlagen (Kolben oder Proberöhren) durch Schliff anschließbar. Sperrhähne entsprechend weit (etwa 5 mm) und als Schwanzhähne ausgebildet (zwecks Entlüftung vor dem Abnehmen der Vorlagen). Eventuelle Evakuierung der Vorlagen vor dem Umschalten (mittels einer zweiten Pumpe) ermöglicht vollkommen konstante Destillation ohne jegliche Unter-

¹ Konstruktionen von THORPE, ANSCHÜTZ, THIELE u. a.

² SKRAUP: Mh. Chem. **23**, 1162 (1902).

brechung. — Auch eine mit Kühlmantel versehene Fraktionier-
vorlage nach ANSCHÜTZ-THIELE wurde beschrieben¹; durch den
Mantel können auch gekühlte Sole geleitet werden.

Für kleinere Substanzmengen (etwa 10—50 g). Eutervorlage
gemäß Abb. 67. Zum Unterschied von der vorigen Form wird
der ganze Vorstoß gedreht
(N.-Schl. Nr. 3), was bei
den kleinen Vorlagen leicht
zu bewerkstelligen ist (im
Prinzip ähnlich der Vor-
lage von GAUTIER²; ermög-
licht bei Anwendung eines
Sperrhahnes das Auffangen
von fünf Fraktionen.

γ) Fraktioniervorlagen
für schwerer flüssige Sub-
stanzen (zugleich für
schwerer flüchtige).
Für größere Substanzmen-
gen BRÜHLSche³ Konstruk-
tion (beruhend auf dem
Prinzip von KONOWALOW⁴):
Eine Reihe von Vorlagen
ist um eine drehbare Achse
zentrisch angeordnet, und
zwar innerhalb einer exsic-
catorähnlichen Konstruk-
tion mit einem Tubus zur
Aufnahme des Destillier-
rohres und einem zweiten
zum Evakuieren; durch den
Deckel führt ein drehbarer
Glasstab, an dem in sinn-
gemäßer Weise die Einzel-
vorlagen befestigt sind (vgl.
dazu auch Abb. 71).

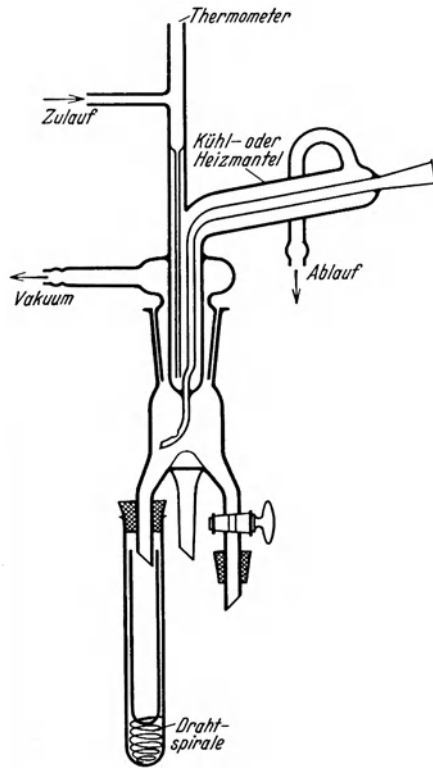


Abb. 67. Kleines Fraktionierereuter mit
Kühl- (bzw. Heizmantel). M:1:4.

Für kleine Substanzmengen (etwa 5 bis 10 g, eventuell mehr)
Konstruktion gemäß Abb. 68; vor allem für die Auffangung

¹ SUTTER: Helv. chim. Acta **21**, 94 (1938).

² GAUTIER: Bull. Soc. chim. France (3) **2**, 675 (1889).

³ BRÜHL: Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 3339 (1888).

⁴ KONOWALOW: Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1535 (1884).

sehr zahlreicher Fraktionen (bis 16) geeignet (insbesondere für den Fraktionierkolben nach Abb. 56).

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 Proberöhrchen) mittels Gummiringen angepreßt werden. Einige derartige Korke mit verschiedenen großen Vorlagen (vgl. Abb. 68) sind bereit zu halten und je nach der Anzahl und Menge der Fraktionen zu benutzen.

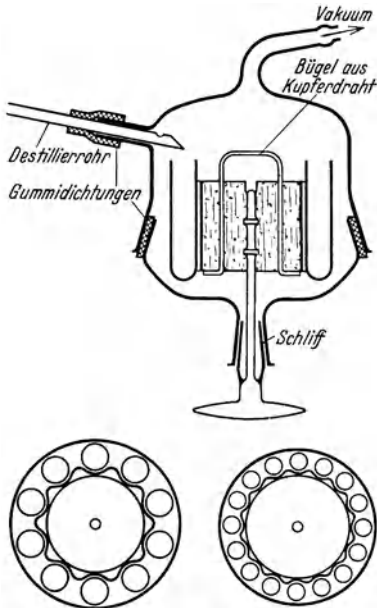


Abb. 68. Mikrofraktioniervorlage für zahlreiche Fraktionen. $M=1:3$.

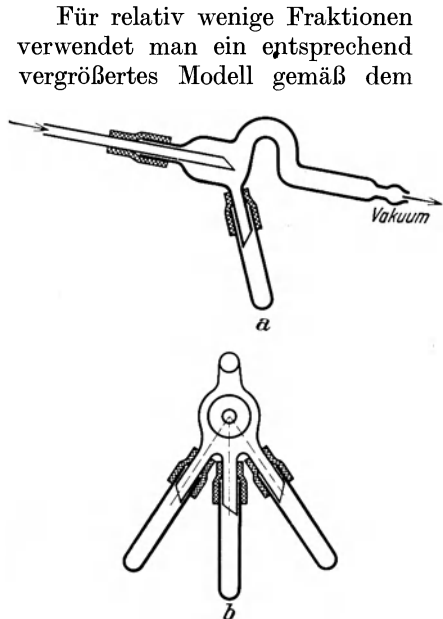


Abb. 69. Mikrofraktioniervorlage. a Seitenansicht, b Vorderansicht (in der Richtung $\rightarrow \rightarrow$). $M=1:2,5$.

Unterteil des in Abb. 70 wiedergegebenen Gerätes, unter Benutzung des Oberteiles der Abb. 67 (als Destillierkolben ein vergrößertes Modell gemäß Abb. 56 oder 59 a, Abflußrohr versehen mit N.-Schl. Nr. 00).

Mikrofraktioniervorlagen (für 0,1 bis 0,5 g Substanz und mehr): entweder die Konstruktion nach Abb. 69 (nach dem Prinzip des BREDT-PARLATOSCHEN Sterns) für drei Fraktionen, oder eine Konstruktion nach Abb. 70¹ für 4 oder 7 Fraktionen; die Vorlagen besitzen ein kleines Loch und werden mittels eines Häk-

¹ Eine ähnliche Vorlage vgl. FRÄNKEL, BIELSCHOWSKY u. THANNHÄUSER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 218, 10 (1933).

chens herausgezogen. Fraktionierrohr mit kleinem Loch versehen, so daß Verspritzen beim Abtropfen ausgeschlossen ist. Statt der eingezeichneten Anordnung kann das Fraktionierrohr zweckmäßigerweise auch mit einem kleinen Schliff (N.-Schl. Nr. 000) versehen werden. Diese Vorlagen sind insbesondere für die Mikrofraktionierkolben nach Abb. 59 bestimmt.

d) **Fraktioniervorlagen für feste Substanzen.** Analog den vorher beschriebenen, aber mit gleichzeitiger Anbringung von Vorrichtungen, die es gestatten, die übergelagerte Substanz im Destillierrohr flüssig zu erhalten, damit dieselbe in die Vorlage abtropfen kann. Dies erzielt man entweder mittels eines *Heizmantels* (vgl. Abb. 67)¹, durch den man Paraffinöl von der gewünschten Temperatur hindurchleitet (oder eventuell auch den Dampf eines entsprechend hochsiedenden Lösungsmittels), oder mit Hilfe eines *elektrischen Heizkörpers*, der im Destillierrohr untergebracht wird; am zweckmäßigsten erscheint diesbezüglich die von HANSEN² 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.

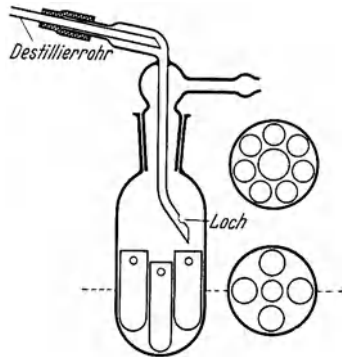


Abb. 70. Mikrofraktioniervorlage.
M = 1:2,5.

Vorzüglich bewährt hat sich in meinem Laboratorium die in Abb. 71 dargestellte Apparatur. Es können dabei Destillierkolben verschiedener Größe mit Hilfe des Schliffes angeschlossen werden. Dabei ist darauf zu achten, daß der Schliff nach Beendigung der Destillation noch vor dem Erkalten auseinander genommen wird. Die übergelagerte Substanz kann im schräg absteigenden Teil leicht mittels einer Flamme, im vertikal absteigenden Teil durch elektrische Innenheizung flüssig erhalten werden. Die Vorlage

Vorzüglich bewährt hat sich in meinem Laboratorium die in Abb. 71 dargestellte Apparatur. Es können dabei Destillierkolben verschiedener Größe mit Hilfe des Schliffes angeschlossen werden. Dabei ist darauf zu achten, daß der Schliff nach Beendigung der Destillation noch vor dem Erkalten auseinander genommen wird. Die übergelagerte Substanz kann im schräg absteigenden Teil leicht mittels einer Flamme, im vertikal absteigenden Teil durch elektrische Innenheizung flüssig erhalten werden. Die Vorlage

¹ Statt der Eutervorlage in Abb. 67 verwendet man dann ein einseitig geschlossenes Rohr mit Schliff und setzt Proberöhren analog wie in Abb. 70 oder 72 ein. — Für größere Substanzmengen vgl. die Modifikation der BRÜHLschen Vorlage nach HAEHN: Z. angew. Chem. 19, 1669 (1906).

² HANSEN: in HOUBEN-WEYL Bd. 1, S. 631.

enthält 8 Bechergläschen, die in einer durchlocherten drehbaren Metallscheibe lagern. Diese ist durch ein Gewinde oder durch Bajonettverschluß mit der Drehachse verbunden und von unten leicht abnehmbar.

Für *kleine Mengen fester Substanzen* eignet sich die in Abb. 72 wiedergegebene Vorlage¹, die 3—4 Proberöhrchen enthält, für die Verwendung verschieden großer Destillierkölbchen (etwa 5—30 g Substanz) eingerichtet ist und im übrigen nach dem

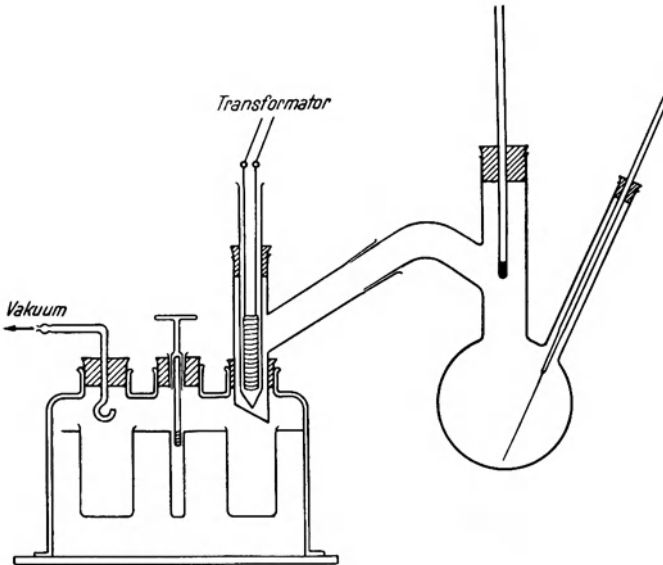


Abb. 71. Fraktioniervorlage für feste Substanzen.

gleichen Prinzip arbeitet wie die Apparatur für größere Substanzmengen (Flüssigerhaltung vor dem Abtropfen in die Vorlage im geschlossenen Teil des Systems, der nicht mit einer Flamme erreichbar ist).

c) Technik der Vakuumdestillation.

Im allgemeinen gilt hier das gleiche wie bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Die Destillierkolben sollen aber nur zu einem Drittel, höchstens zur Hälfte gefüllt werden. Zum Erhitzen der Gefäße dienen hierbei stets Bäder, da die abgelesene

¹ Eine ähnliche Einrichtung, aber ohne Flüssigerhaltung des Destillates, vgl. HAUSCHILD: Chem. Fabrik 10, 375 (1937).

Siedetemperatur weitgehend von der richtigen Art des Erhitzens abhängt. Als Badflüssigkeiten kommt meist Öl oder Glycerin in Frage. Besonders empfohlen wurden auch Metallbäder, besonders unter Verwendung der Woodschen Legierung¹ (vgl. S. 9). Man erhält bei der Destillation nur dann brauchbare Werte, wenn die Temperatur des Bades die Siedetemperatur höchstens um 20 bis 30° übersteigt. Die Größe dieser Temperaturdifferenz ist jedoch sehr

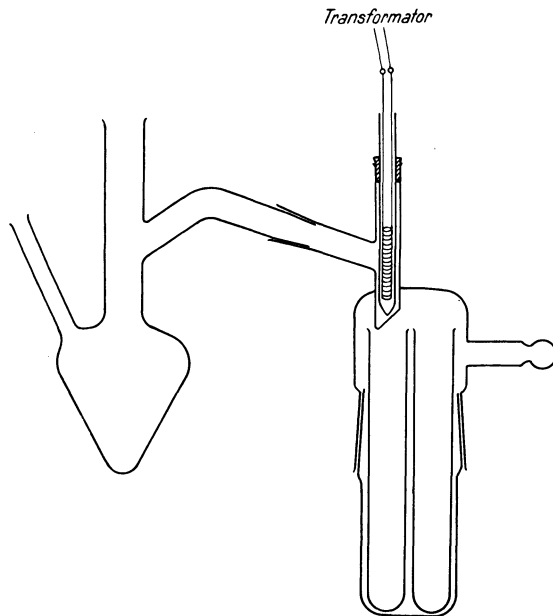


Abb. 72. Fraktioniergerät für kleine Mengen fester Substanzen.

davon abhängig, ob mit Fraktionieraufsatz gearbeitet wird oder nicht. Die verwendeten Fraktionieraufsätze dürfen jedenfalls dem nachströmenden Dampf keinen zu großen Widerstand entgegenzusetzen; 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 sowohl der Menge der Substanz proportional sein, als auch deren physikalischen Eigenschaften Rechnung tragen. Bei sehr hoch siedenden und zähflüssigen Sub-

¹ Vgl. C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 107. Leipzig: J. A. Barth 1938.

stanzen wird man zumeist auf einen Fraktionieraufsatz verzichten müssen (vgl. Abb. 59a). 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 ist stets auf Dichtigkeit in leerem Zustand zu prüfen. Gummiverbindungen nur nach Befeuchten mit Glycerin, Glasschliffe nur nach Schmieren mit einem geeigneten Vakuumfett verwenden. Im übrigen gilt hier das bereits früher Gesagte (S. 26/27, vgl. auch S. 149). Erst wenn sich der leere Apparat 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 dasselbe durch vorsichtiges Evakuieren; dabei beschlägt sich der Kolben außen meist mit Eis bzw. Wassertropfchen, 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. Abstellung 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 stark stoßender Substanzen. Man wird hier meist durch direktes Erhitzen mit freier Flamme zum Ziele kommen, wobei man den Kolben seitwärts mit kreisender Bewegung bestreicht, so daß sich die Stöße an der überhitzten Kolbenwand brechen. Man arbeitet dabei ohne Aufsatz und destilliert rasch über, wobei auch ein gelegentliches Überspritzen mit in Kauf genommen wird. Die nochmalige Destillation des gewonnenen Kondensates geht dann bereits ohne weiteres vor sich. In besonders schwierigen Fällen versetzt man die Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge Glaswolle, an der sich auch heftige Stöße brechen¹.

Destillation leicht oxydabler Substanzen. Durch die Siedecapillare wird nicht Luft, sondern ein indifferentes Gas (CO_2 , N_2 oder eventuell auch H_2) 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. 44);

¹ Vgl. C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 107. Leipzig: J. A. Barth 1938.

soll das Gas völlig trocken sein, so ist noch ein mit Calciumchlorid oder Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr dazwischenzuschalten.

Die *Destillation sehr hitzeempfindlicher und leicht zersetzlicher Substanzen* wird am besten in kleinen Einzelportionen vorgenommen, da dann der Zersetzungsgrad geringer ist. Falls dabei der Destillationsrückstand flüssig bleibt, kann derselbe nach BLOCH und HÖHN¹ herausgesaugt und die nächste Portion eingefüllt werden, so daß die Destillation ohne Unterbrechung des Vakuums sofort weitergeht. Es wurden auch Maßnahmen zur Vermeidung einer Überhitzung empfindlicher Substanzen an den Apparaturwänden vorgeschlagen².

Hinsichtlich der *Behandlung kleiner Mengen leicht flüchtiger und zersetzlicher Stoffe* vgl. die Arbeiten von STOCK³: 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.

Einige *Beispiele für die Leistungsfähigkeit der Destillationsmethode*. Isolierung von 35 normalen Paraffinen durch fraktionierte Destillation von Braunkohlenparaffin⁴. Hinsichtlich der Trennung von normalen langkettigen Kohlenwasserstoffen durch Hochvakuumdestillation vgl. auch GILCHRIST und KARLIK⁵. Trennung von Fettsäureestern durch fraktionierte Hochvakuumdestillation⁶. Trennung von kleinen Mengen (etwa 100 bis 400 mg) Palmitinsäure und Stearinsäure⁷.

3. Molekulardestillation (Hochvakuumdestillation im engeren Sinn)⁸.

Prinzip: Bei den gewöhnlichen Vakuumdestillationsgeräten muß der gesamte Dampf enge Ableitungsrohre durchströmen, bis er kondensiert wird. Oberhalb der siedenden Flüssigkeit findet eine bedeutende Stauung des Dampfes statt, so daß dort ein Druck von etwa 1—3 mm Hg herrscht, auch wenn das hinter der Vorlage angebrachte Manometer einen Druck von 0,1 bis 0,01 mm Hg und darunter anzeigt. Nur wenn die Kondensation des Dampfes in möglichster Nähe der Verdampfungsfläche stattfindet (vgl. dazu Abb. 74), ist tatsächlich der erforderliche Druck von 10^{-4} erreich-

¹ BLOCH u. HÖHN: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1979 (1908).

² Vgl. KRAUT, LOBINGER u. POLLITZER: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1939 (1929).

³ STOCK: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 154 (1914); **50**, 989 (1917); **51**, 983 (1918); **52**, 695, 1851 (1919); **53**, 751 (1920) u. a. a. O.

⁴ KRAFFT: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4779 (1907).

⁵ GILCHRIST u. KARLIK: J. chem. Soc. [London] **1932**, 1992.

⁶ JANTZEN u. TIEDECKE: J. prakt. Chem. (2) **127**, 277 (1930).

⁷ FRÄNKEL, BIELSCHOWSKI u. THANNHAUSER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **218** (1933).

⁸ Vgl. dazu M. FURTER: Mitt. Gebiet Lebensmittelunters. Hyg. **30**, 201 (1939). — Beschreibung weiterer Apparate zur Molekulardestillation durch MORTON, MAHOMBY u. RICHARDSON: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **11**, 460 (1939).

bar. Dabei findet allerdings kein Siedevorgang statt, sondern es handelt sich um eine *Hochvakuumverdampfung* ohne festliegenden Kochpunkt. Gegenüber der sogenannten Hochvakuumdestillation ist die Verdampfungstemperatur um weitere 80—100° herabgesetzt, gegenüber dem Siedepunkt bei Atmosphärendruck daher

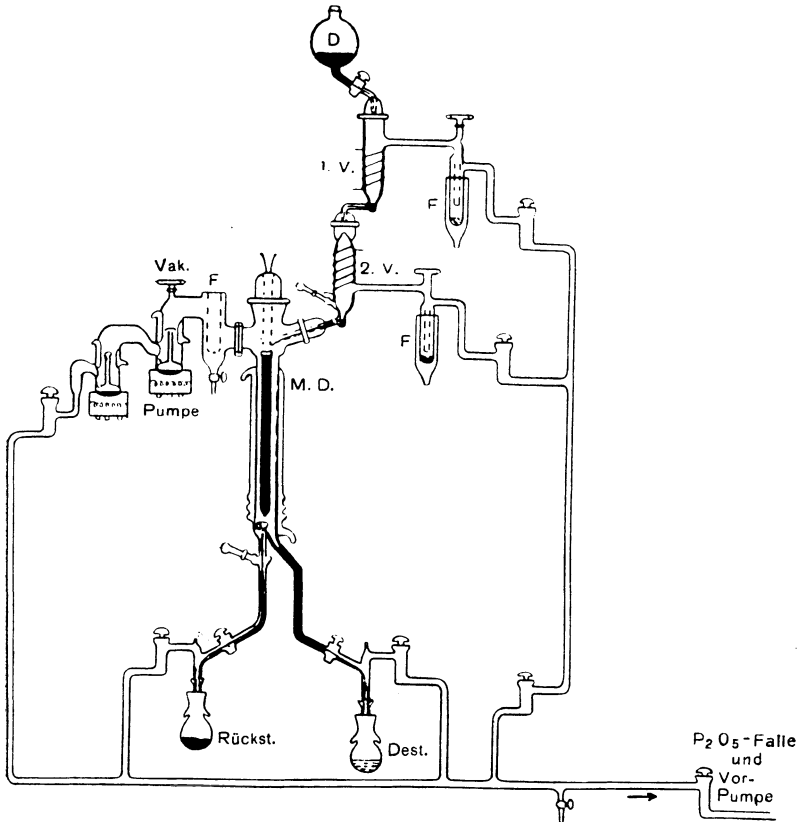


Abb. 73. Schema einer Anlage zur kontinuierlichen Molekulardestillation.

über 200°. Der Name „Molekulardestillation“ leitet sich von der Tatsache ab, daß bei geeigneter Apparatkonstruktion die verdampften Molekel auf ihrem Weg zur Kühlfläche nicht durch andere Molekel behindert werden, so daß gewissermaßen jedes einzelne Molekül für sich allein destillieren kann. Ein Vakuum von 10^{-4} ist dabei Voraussetzung, eine weitere Herabsetzung des Druckes ist allerdings überflüssig. Auf Grund theoretischer Über-

legungen ergeben sich bestimmte Vorbedingungen für die Konstruktion geeigneter Apparaturen.

Molekulardestillationsapparate. Von den verschiedenen Konstruktionen¹ wird hier die von FAWCETT² kurz wiedergegeben³. Abb. 73 stellt die schematische Anordnung für einen *Apparat zur kontinuierlichen Molekulardestillation* dar.

Das Destillat läuft durch den Tropftrichter *D* über den 1. und 2. Vorentgaser (1. *V.* und 2. *V.*) allmählich herab. In diesen wird das Produkt einer fortschreitend zunehmenden Temperatur bei abnehmendem Druck unterworfen und so von gelöster Luft, Feuchtigkeit und flüchtigen organischen Verunreinigungen befreit. Bei *F* befinden sich Ausfrieretaschen, die in DEWARDSche Gefäße mit flüssiger Luft eintauchen. Dieselben sind noch mit Meßstellen für das Vakuum versehen (elektrische Entladungsröhren). Das Destillat läuft nach der Entgasung in Form eines Filmes in dem eigentlichen Destilliergerät über ein elektrisch geheiztes Rohr herab (in *M.D.*). Die Kondensation der Dämpfe erfolgt an der Innenwand des Kühlers, das Destillat sammelt sich in der Vorlage. Der nicht verdampfte Anteil wird in eine zweite Vorlage abgeleitet. Zur Temperaturmessung dienen Thermoelemente. Die Erzeugung des Vakuums erfolgt mit Hilfe zweier elektrisch beheizter Diffusionspumpen, die als Medium aber nicht Quecksilber, sondern Apiezonöl enthalten, das einen bedeutend kleineren Dampfdruck besitzt. Zwischen dem Destilliergerät und den Pumpen ist auch hier eine Ausfrieretasche (*F*) eingeschaltet. Zur Messung des Vakuums dient auch an dieser Stelle ein standardisiertes elektrisches Entladungsrohr (bei *Vak.*), das in Gegenwart organischer Dämpfe bei 0,5 mm eine blaue Entladung gibt, bei 0,1 mm nur noch ein schwach blaues Leuchten, ab etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm aber keinerlei sichtbare Entladungserscheinungen mehr zeigt.

Apparate zur diskontinuierlichen Molekulardestillation, die also für kleine Mengen von Einzelproben bestimmt sind, unterscheiden sich von dem beschriebenen Gerät im wesentlichen nur durch die Konstruktion des eigentlichen Destillierapparates samt Vorlagen.

Man verwendet das in Abb. 74 wiedergegebene Gerät, das einerseits durch Flanschenschliff an die Ausfrieretasche und Pumpenanlage angeschlossen wird, andererseits an den Vorentgaser. Die Temperaturmessung erfolgt mittels Thermometer oder Thermoelement. Unterhalb der Substanz wird eine elektrische Heizvorrichtung angebracht und bei *A* die Vorlage angeschlossen. Man benützt dabei zweckmäßigerweise einen heizbaren Verteiler mit Zweiweghahn, so daß durch Auswechseln der K öl b e c h e n eine beliebige Anzahl von Fraktionen entnommen werden kann⁴. — Hinsichtlich der *Molekulardestillation kleiner Flüssigkeitsmengen* sei auf die Zusammenfassung von WITTKA⁵ verwiesen.

¹ BURCH, C. R.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **123**, 271 (1929); Nature [London] **122**, 729 (1928). — HICKMAN u. SANFORD: J. phys. Chem. **34**, 640 (1930); Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **29**, 968, 1107 (1937); **30**, 796 (1938) u. a.

² FAWCETT: Kolloid-Z. **86**, 34 (1939).

³ Hersteller Glaswerk Schott & Gen., Jena.

⁴ Vgl. Druckschriften des Glaswerks Schott & Gen., Jena.

⁵ WITTKA: Angew. Chem. **53**, 557 (1940).

Anwendungsgebiete der Molekulardestillation. Die Bedeutung der Methode liegt darin, daß hitzeempfindliche Produkte, die bei Anwendung der üblichen Methoden ganz oder teilweise zerstört würden, gereinigt oder konzentriert bzw. getrennt werden können, wobei allerdings eine vollkommene Trennung komplizierter Gemische nicht erzielbar ist¹. Vor allem für biochemisch wichtige

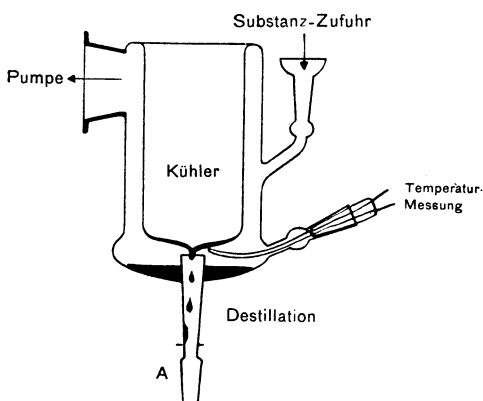


Abb. 74. Gerät zur Molekulardestillation von Einzelproben.

Stoffe wie Vitamine ist die Methode von unschätzbarem Wert geworden und wird auch technisch für diese Zwecke angewendet.

*Beispiele*². Trennung der Quecksilberisotope, Behandlung von Mineralölen (Gewinnung der Apizeonöle), Untersuchung und Behandlung von Triglyceriden, Verbesserung trocknender Öle oder der Standöle (auch in technischem Maßstab), Abtrennung des Unverseifbaren aus pflanzlichen und tierischen Fetten und

Ölen (Isolierung von Sterinen, von Vitamin A und D, Konzentrierung von Vitamin E, Abtrennung von Antioxydantien von natürlichen Fetten u. v. a.). Jedenfalls hat sich die Molekulardestillation bereits jetzt als ein fast unentbehrliches Hilfsmittel für die angedeuteten Arbeitsgebiete erwiesen und auch in der chemischen Industrie einen Platz erobert.

4. Verdampfung³.

Es handelt sich hier um die 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 (wasserdampflichiger) Säuren erst nach dem Abneutralisieren (z. B. mit Ammoniak) zur Verdampfung bringen und ebenso sinngemäß bei organischen Basen vorgehen.

Soll dabei das Lösungsmittel wiedergewonnen werden, und ist der Rückstand eine Flüssigkeit, so geht man in einfachen Fällen in gleicher Weise vor wie bei der Destillation. Ansonsten bedient man sich der eigentlichen Verdampfungsmethoden; dieselben sind jeweils verschieden, je

¹ Vgl. FAWCETT: J. Soc. chem. Ind. 58, 43 (1939).

² Vgl. dazu FAWCETT: S. 117, Note 2.

³ Eine eingehende Behandlung der Verdampfung vgl. HAUSBRAND: Verdampfen, Kondensieren und Kühlen, 7. Aufl. Berlin: Springer 1931.

nachdem, ob bei Atmosphärendruck oder im Vakuum gearbeitet wird. Bei der Verdampfung verwendet man sinngemäß insbesondere solche Geräte, die eine leichte und möglichst verlustlose Gewinnung der Verdampfungsrückstände gestatten; kolbenförmige Gefäße sind daher 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), kann die Verdampfung unter starkem Durchleiten eines Luftstromes bzw. anderen Gasstromes oder unter Rühren vorgenommen werden.

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 derselben ist entweder kalte oder vorgewärmte Luft zu verwenden. Besonders rasches Abdunsten in den Verdunstungskästen.

Die *Verdunstungsschränke* (z. B. nach FAUST-HEIM) arbeiten nach dem Föhnprinzip, indem warme Luft über die in einem Kasten befindlichen, mit der abzudunstenden Flüssigkeit gefüllten Schalen geleitet wird. Bestens bewährt hat sich ein in meinem Laboratorium entwickelter Verdunstungsschrank, der nach dem gleichen Prinzip arbeitet, aber die Einstellung einer bestimmten Temperatur ermöglicht, mit Thermoregulatoren versehen ist und eine große Leistungsfähigkeit besitzt¹.

Wegführen der Dämpfe durch Saugen. Wasserstrahlpumpe (oder Ventilator). Oberhalb der zu verdunstenden Flüssigkeit wird ein Trichter angebracht, der mit der Saugpumpe ver-

¹ Vgl. KNOBLOCH u. PETZELT, im Druck.

bunden ist. Zweckmäßigste Form in Abb. 75: ein OSTWALDScher Schutztrichter mit einem Absaugrohr nach VOGEL versehen; die durchgesaugte Luft streicht dabei über die ganze Flüssigkeitsoberfläche. Der Tubus dient zum Ablassen von Kondenswasser.

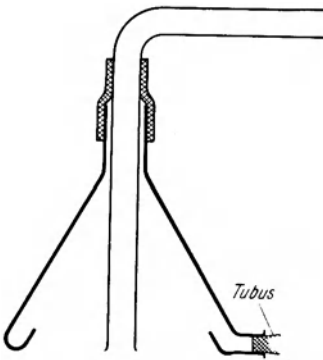


Abb. 75. Verdunstungstrichter mit Absaugrohr.

γ) 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 Gestell einige Schalen übereinander); auch die gebräuchlichen Exsiccatoren sind zu diesem Zweck 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, Silicagel ¹ , Phosphorpentoxyd
Alkohol, Äther	Schwefelsäure, Paraffin ²
Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin	Paraffin ² , 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 stattfindet oder ob nur Verdunstung eintritt. Das Verdampfen im Vakuum hat außer der Schonung der Substanzen auch den Vorteil, daß eine Verunreinigung durch Staubteilchen usw. ausgeschlossen ist, und daß die Operation rasch beendet werden kann.

¹ Hinsichtlich der damit gemachten günstigen Erfahrungen vgl. VAN ARKEL: *Pharmac. Weekbl.* **76**, 59 (1939). — Vgl. auch S. 48.

² Am zweckmäßigsten verwendet man mit geschmolzenem Paraffin getränkte Streifen Filtrierpapier.

α) Vakuumverdampfung bei Siedetemperatur. Verdampfung größerer Flüssigkeitsmengen (etwa 3 bis 10 l und mehr).

Früher verwendete man größere Porzellangefäße mit Glasdeckel oder verzinnete Kupferkessel mit Kupferdeckel und Glasfenstern; Dichtung mittels eines Gummiringes, der mit Glycerin befeuchtet wird (z. B. die bekannte Konstruktion von BITTMANN und BASEL). In neuerer Zeit wurden sehr wirksame Verdampfungsapparate entwickelt.

Zur schonenden Verdampfung größerer Mengen sei der Rapidverdampfer von JANTZEN und SCHMALFUSS¹ genannt, der aus Metall angefertigt ist und bei einer Temperatur der Blasenflüssigkeit von 14,5° (Badtemperatur 82°) bei 12 mm Hg unter Verwendung von 6° warmem Kühlwasser etwa 37 l Wasser pro Stunde verdampft. Ein kleinerer Apparat der gleichen Autoren² ist in Abb. 76 wiedergegeben; er ist mit 1—5 l Kolbeninhalt verwendbar³ und besitzt einen kupfernen Röhrenkühler (die größeren Destillierblasen sind aus V2A-Stahl angefertigt). Die Leistungsfähigkeit ist gleichfalls sehr gut und beträgt 5,5 l Wasser pro Stunde bei 15,5° Blasentemperatur (80° Badtemperatur), 13,5 mm Hg unter Verwendung von 10° warmem

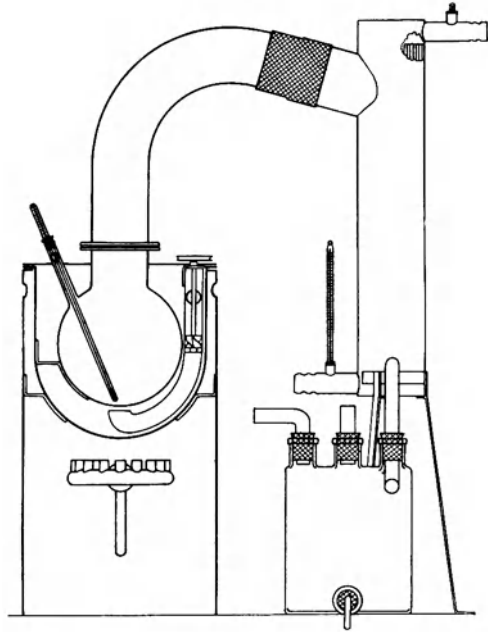


Abb. 76. Rapidverdampfer von JANTZEN u. SCHMALFUSS.

Kühlwasser. Lösungen sehr empfindlicher Substanzen können bei noch viel tieferer Temperatur verdampft werden (Leistungsfähigkeit 2 l Wasser pro Stunde bei 0,8° Flüssigkeitstemperatur in der Blase).

Zur schonenden Verdampfung wäßriger Lösungen sind besonders die *Vakuum-Umlaufverdampfer*, die im technischen Maßstab bereits seit längerer Zeit bekannt sind, zu empfehlen⁴. Eine

¹ JANTZEN u. SCHMALFUSS: Chem. Fabrik 1, 373, 390 (1928).

² JANTZEN u. SCHMALFUSS: Chem. Fabrik 1, 701 (1928).

³ Hersteller: Greiner & Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach i. Thür.

⁴ Das erste derartige Gerät für Laboratoriumszwecke wurde von SAUER [Chemiker-Ztg. 49, 870 (1925)] angegeben, ein weiterer Apparat wurde sodann von Greiner & Friedrichs herausgebracht.

handliche Form wurde jüngst von Schott & Gen. entwickelt¹ (vgl. Abb. 77). Die Apparatur besteht ganz aus Glas. Zur Heizung dient ein Dampfentwickler; die zu verdampfende Flüssigkeit zirkuliert im Verdampfer-System und wird im Heizkörper durch Dampf erwärmt. Das Destillat wird im Kühler kondensiert und sammelt sich in der Vorlage. Die Verbindung zwischen dem Verdampfer-

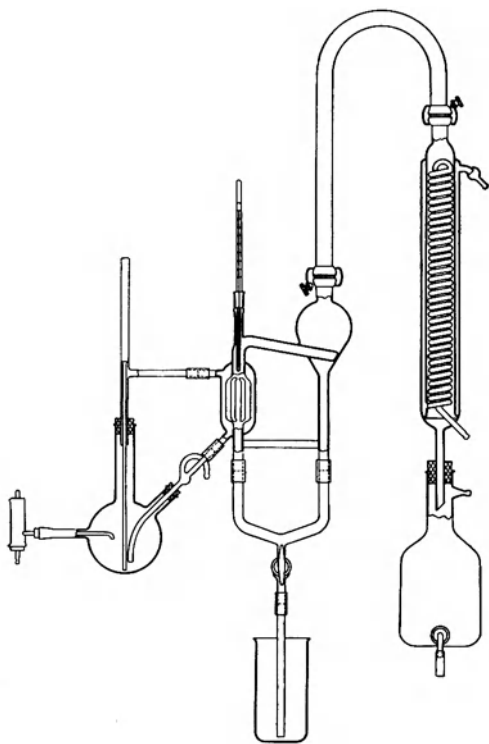


Abb. 77. Vakuum-Umlaufverdampfer.

nach (auch Saponinlösungen konnten so eingedampft werden). Der Apparat ist z. B. zur Konzentrierung vitaminhaltiger Flüssigkeiten bestens geeignet, zur schonenden Gewinnung von Pflanzensaftkonzentraten u. a.

Außer dem beschriebenen Eindampfen von Lösungen zur Sirupkonsistenz läßt sich der Vakuumumlauftverdampfer gemäß der neuen Umkon-

System und dem Kühler erfolgt durch ein weites Übergangsstück, das mittels Kugelschliffen angeschlossen wird. Durch einen Hahn kann Flüssigkeit nachgesaugt wie auch Konzentrat entnommen werden. Die Leistungsfähigkeit beträgt etwa 2,5 l Wasser pro Stunde bei 23,5–70 mm Hg und normaler Temperatur des Kühlwassers der Wasserleitung. Dies entspricht etwa dem Fünffachen gegenüber der ruhenden Verdampfung in einer Schale. Zwecks *Verdampfung stark schäumender Flüssigkeiten* füllt man zunächst nur mit Wasser und saugt erst, nachdem die Verdampfung in Gang ist, die einzuengende Lösung

¹ Chemische Fabrik E. Merck gemeinsam mit dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen. — Vgl. Kolloid-Z. 86, 62 (1939) und H. PANZER: Pharmaz. Ind. 1940, 243.

struktion des Jenaer Glaswerkes auch für folgende Arbeiten verwenden: Zum Umkrystallisieren bzw. zur Krystallabscheidung, zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln, zur Bereitung alkoholischer Essenzen, in gewissem Ausmaße auch zur fraktionierten Destillation, zur Wasserdampfdestillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten und schließlich zur Extraktion fester Stoffe im Vakuum. Alle diese Arbeiten gehen infolge Anwendung des Umlaufprinzips sehr rasch vor sich und, da im Vakuum gearbeitet wird, zugleich sehr schonend. Natürlich sind für die mannigfaltigen Zwecke verschiedenartige Bauelemente des Apparates erforderlich, die aber infolge Anwendung der Kugelpfropfen durch wenige Handgriffe miteinander austauschbar sind. So wird zur *Krystallabscheidung* ein anderes Mittelstück verwendet, das mit Einrichtungen zur Aufnahme der festen Stoffe sowie zum Nachsaugen der Rohflüssigkeit und zum Entleeren ausgestattet ist. — Zwecks *Eindampfen zur Trockne* wird das Mittelstück gegen einen einfachen Schalenverdampfer passender Konstruktion ausgetauscht, unter Dazwischenkupplung eines Schaumzerstörers nach EDDY (vgl. Note 1, S. 126). Hinsichtlich aller Einzelheiten sei auf die Druckschriften des Jenaer Glaswerkes verwiesen.

Für kleinere Flüssigkeitsmengen (100 ccm bis etwa 2 l) kann das Mikromodell des Vakuumumlaufverdampfers empfohlen werden (die Flüssigkeit ist in demselben bis auf etwa 50 ccm eingangbar). — Für viele Zwecke sind aber die einfachen exsiccatorartigen Vakuumverdampfer z. B. gemäß Abb. 78 nicht zu umgehen, vor allem dann, wenn dichte Krystallisationen erfolgen, die zu einem plötzlichen Erstarren des ganzen Gefäßinhaltes führen. Zweckmäßigerweise verdampft man stark verdünnte Lösungen zunächst im Vakuumumlaufverdampfer und füllt dann das Konzentrat in einen solchen einfachen Vakuumverdampfer um, in dem man bis zur Krystallisation oder zur Trockne verdampfen kann, da in diesem Fall die weitere Verarbeitung des Rückstandes einfach ist. Derartige Verdampfungsgefäße bestehen ganz aus Glas, die Dichtung erfolgt mittels eines Glasschliffes unter Verwendung eines Schmiermittels. Die Apparate sind mit einer Siedecapillare, einem capillaren Zulaufrohr mit Hahn zum Nachsaugen 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. 78a durch Strichlierung angedeutet. Das Kondensrohr wird zweckmäßigerweise an einen gut wirkenden Kühler angeschlossen, da bei direktem Absaugen des Dampfes in die Wasserstrahlpumpe die Leistung verringert ist¹.

Die Verdampfung erfolgt unter dauerndem Sieden der Flüssigkeit; Verwendung eines geeigneten Topfes als Wasserbad. Falls Stoßen der Flüssig-

¹ Vgl. dazu JANTZEN u. SCHMALFUSS: Chem. Fabrik 2, 387 (1929).

keit eintritt (beim Verstopfen der Capillare durch Ausscheiden fester Substanz) geht man so vor, daß man die Flüssigkeitsmenge im Gefäß klein hält und frische Lösung durch entsprechende Einstellung des Capillarahnes in das Gefäß versprühen läßt, wobei sofortige Verdampfung stattfindet. Bei schäumenden Flüssigkeiten tauscht man das Destillierrohr gegen einen *Schaumfänger* aus: eine Glaskugel, in der ein Drahtnetz (Abb. 78 b) oder eine Glasspirale eingesetzt ist oder ein Aufsatz mit Schaumrückführung (vgl. S. 126, Note 1). Ferner kann man sich durch Darüberleiten von CO_2 zu helfen suchen (vgl. S. 130) oder bei wäßrigen Flüssigkeiten durch Zusatz von Paraffinöl oder höherer Alkohole oder durch Zusatz von etwas Äther, wodurch der Schaum zusammenfällt; oder man wendet Ver-

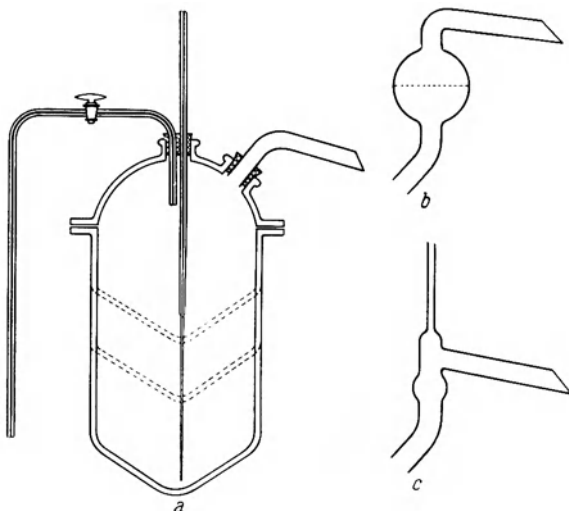


Abb. 78. Vakuumverdampfungsgefäß (a) mit Zubehör; $M=1:4,5$.
b Schaumfänger, c) Destillieraufsatz.

dampfung 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.

Hat man häufig Vakuumverdampfungen kleinerer Flüssigkeitsmengen vorzunehmen, so ist es zweckmäßig, eine eigene *Vakuumverdampfungsanlage* zu benutzen, besonders für die Verdampfung wäßriger Lösungen: ein Rohrsystem mit einer Anzahl weiter Glashähne (etwa 10 mm Bohrung) angeschlossen an einen leistungsfähigen Metallkühler und zwei Wasserstrahlpumpenanlagen (vgl. S. 25) oder eine Ölpumpe. 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 SMITH¹ 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. 79).

Auch hier ist es zweckmäßig, längere und kürzere Gefäße von gleicher Weite zu verwenden. In Abb. 79 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 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 angeschlossen wird. Dieses Hahnsystem wird am besten auf einer stärkeren Holzleiste (mit Löchern für die Hähne) montiert.

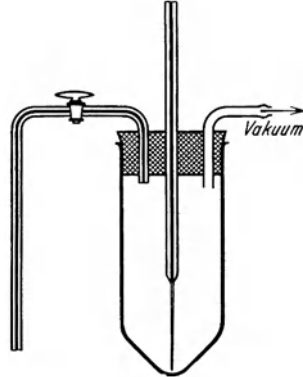


Abb. 79. Kleiner Vakuumverdampfungsapparat. M=1:3.

Sonstige Vakuumverdampfer. Ein Apparat, bei dem die Lösung versprüht wird, beschreiben GÄDE und STRAUB². Zur besonders schonenden Verdampfung kleinerer Flüssigkeitsmengen bei niederen Temperaturen sei auf die Anordnung von JANTZEN und SCHMALFUSS³ verwiesen, die aus üblichen Laboratoriumsmitteln zusammengestellt werden kann und bei der die Dämpfe direkt auf Eis kondensiert werden. — Zum schonenden Schnellverdampfen stärkst schäumender Lösungen beschrieben JANTZEN und SCHMALFUSS⁴ einen Vakuumapparat⁵, bei dem die Schaumzerstörung durch einen mechanisch angetriebenen Kreisel erfolgt. — Sodann wurden auch einfache gläserne Aufsätze mit *Schaum-*

¹ RAISTRICK u. SMITH: Biochemic. J. **27**, 96 (1933).

² GÄDE u. STRAUB: Biochem. Z. **165**, 247 (1925).

³ JANTZEN u. SCHMALFUSS: Chem. Fabrik **2**, 387 (1929).

⁴ JANTZEN u. SCHMALFUSS: Chem. Fabrik **7**, 61 (1934).

⁵ Hersteller: Greiner & Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach i. Thür.

rückführung für Vakuumdestillationen und -verdampfungen beschrieben¹.

β) Verdunstung im Vakuum; im Prinzip analog wie unter Atmosphärendruck. Verwendung von Exsiccatoren (vgl. S. 59). Die abzudunstende Flüssigkeit wird am besten in Bechergläsern aufgestellt.

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 (vor allem 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 arbeitet dabei sinngemäß in analoger Weise, wie bei der Durchführung derselben Operation unter Atmosphärendruck (vgl. S. 120).

5. 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. Diese Methode gehört zu den wertvollsten Reinigungsverfahren der organischen Chemie und führt vielfach zum Ziel, wenn andere Methoden versagen (z. B. Isolierung von Substanzen aus Schmier- oder harzartigen Produkten, Gewinnung von ätherischen Ölen oder anderen Naturprodukten, Trennung von Isomeren u. v. a.).

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 empfohlen². 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 besonders 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 nassen) Wasserdampf und andererseits die Destillation mit überhitztem

¹ EDDY: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **4**, 198 (1932); vgl. Chem. Fabrik **5**, 359 (1932). — RASK u. WATERMAN: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **6**, 299 (1934); Chem. Fabrik **7**, 386 (1934).

² LIBINSON u. PACKSCHWER (Chem. Zbl. **1929 I**, 3019) weisen auf Vorteile der Destillation im Gasstrom hin.

(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.

a) Destillation einer Substanz mit Wasser. Benützung eines einfachen Kolbens, der mit einem mit Tropftrichter versehenen Destillieraufsatz verbunden wird (vgl. Abb. 4). 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

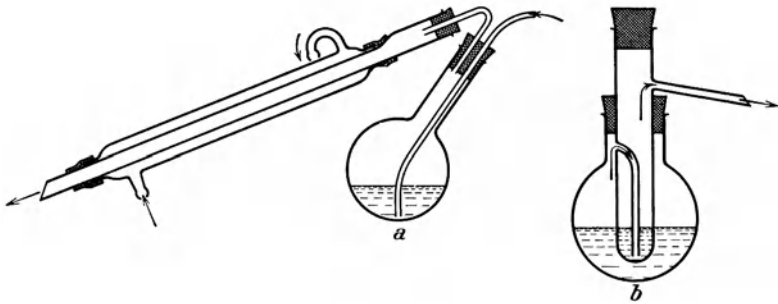


Abb. 80. Anordnungen zur Wasserdampfdestillation.

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 mit strömendem Wasserdampf. Benützung eines einfachen Kolbens, versehen mit Dampfeinleitungsrohr und -ableitungsrohr; übliche Art der Anordnung in Abb. 80a wiederzugeben. Es kann auch ein aufrechtstehender Kolben mit einem passenden Aufsatz (KJELDAHL-Aufsatz) verwendet werden. Sehr zweckmäßig ist die Benützung von Vakuumdestillierkolben (CLAISEN-Kolben u. a., vgl. Abb. 55), bei denen anstatt der Siedecapillare ein Dampfeinleitungsrohr eingesetzt wird.

Dampfentwickler. Am einfachsten ein Blechgefäß (wie es zum Aufbewahren der verschiedenen organischen Lösungsmittel verwendet wird); dasselbe wird mit einem bis zum Boden des Gefäßes reichenden Sicher-

heitsrohr (Steigrohr) und einem T-Rohr versehen, aus dessen einen 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 STOLZENBERG¹ empfohlene Einleitungsrohr benützt werden. Am zweckmäßigsten erscheint die Anwendung eines Gasverteilungsrohres mit Glasfritte (von Schott & Gen., Jena), doch muß dieselbe die größte Porenweite besitzen.

Wasserdampfdestillation kleiner Substanzmengen. Apparat von POZZI-ESCOT² (Abb. 80 b). Vorteilhafterweise dient dabei der Dampfentwickler zugleich als Heizbad, so daß sich der Dampf nicht in der zu destillierenden Flüssigkeit kondensieren kann. Es muß dabei für sehr konstante Heizung gesorgt werden, damit nicht ein Rücksaugen der im Innenrohr befindlichen Flüssigkeit stattfindet. Aus diesem Gerät entwickelten ERDŐS und LÁSZLO³ eine Apparatur zur *Mikrowasserdampfdestillation* für präparative Zwecke (für leicht wie für schwer flüchtige Substanzen). Besonders geeignet erscheint nach DADIEU und KOPFER⁴ die zunächst für Makro- und Mikrokjeldahl bestimmte Apparatur von FIFE⁵ bei Wahl entsprechender Größenverhältnisse. Nach PFEIL⁶ ist noch besser geeignet das Gerät von PARNASS und WAGNER⁷, bei dem das Destillationsgefäß von einem evakuierten Mantel umgeben ist.

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-

¹ STOLZENBERG: Chemiker-Ztg. **32**, 770 (1908).

² Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 932 (1904).

³ Mikrochim. Acta [Wien] **3**, 304 (1938).

⁴ DADIEU u. KOPFER: Angew. Chem. **50**, 367 (1937).

⁵ J. M. FIFE: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **8**, 316 (1936).

⁶ PFEIL: Angew. Chem. **54**, 161 (1941).

⁷ PARNASS u. WAGNER: Biochem. Z. **125**, 253 (1921).

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 ist hier anwendbar. Der Dampf wird vor dem Einleiten in das Destillationsgefäß durch einen *Überhitzer* geleitet und so auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Überhitzer: Ein spiralgewundenes Metallrohr (am besten aus Kupfer), das direkt oder in einem geeigneten Bad (Ölbad, Luftbad usw.) angeheizt wird. Sehr praktisch ist der Dampfüberhitzer von TROPSCH¹ (Hersteller: 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. — Bei längerer Destillationsdauer mit überhitztem Wasserdampf halten die Schlauchverbindungen nicht lange aus. Man benützt daher zweckmäßigerweise Korkverbindungen (durchbohrte Topeten) oder ein eigenes Dampfeinleitungsrohr² mit Metallkugelschliff und Anschlußgewinde für den Dampfüberhitzer.

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. Sie erfolgt 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 anzuheizen; 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 Sub-

¹ TROPSCH: Z. angew. Chem. **37**, 256 (1924).

² HEIN, F., u. H. SCHWEDLER: Chem. Fabrik **9**, 26 (1936).

stanzen 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 Anteile) mehr übergehen; bei wasserlöslichen Körpern wird man sich durch besondere Proben zu überzeugen haben, ob die zu verdampfende Substanz bereits völlig übergegangen ist. Die Gewinnung dieser Stoffe aus dem Destillat kann in vielen Fällen durch Extraktion erfolgen. Oft ist es aber zweckmäßiger, nach Abtrennung des festen oder flüssigen Hauptanteils auszusalzen, den abgeschiedenen Anteil wieder abzutrennen und dann nochmals zu destillieren. Mit dem Destillat ist analog zu verfahren. Dieser Prozeß empfiehlt sich namentlich bei großen Mengen eines stark verdünnten Destillates.

Bei stark schäumenden Substanzen geht man so vor wie bei der Verdampfung beschrieben (statt CO_2 leitet man hier besser Wasserdampf über die Flüssigkeit).

E. 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 harzartig 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 Umkrystallisieren¹. Die Sublimation kann entweder unter Atmosphärendruck oder im Vakuum vorgenommen werden; vor allem die zweite Art bietet große Vorteile.

1. Sublimieren 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 Uhr-

¹ Hinsichtlich der Vorzüge der Sublimationsmethode vgl. insbesondere KEMPF in HOUBEN-WEYL Bd. 1, S. 671.

glas 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.

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 BAYER¹ kann auch ein Becherglas verwendet werden, auf dessen Boden sich die Substanz befindet, darüber ein Glasgestell mit Filtrierpapierschibe; auf dem Becherglas liegt ein zweites Filtrierpapier und ein umgekehrter Trichter; ein Glasrohr führt hindurch bis auf den Boden, CO₂-Strom hindurchleiten, Anheizen im Sandbad. Die Hauptmenge des Sublimates sammelt sich zwischen den beiden Filtrierpapierschiben.

Sublimationsapparate mit Wasserkühlung zur Reinigung größerer Substanzmengen, z. B. von LANDOLT², HERTKORN³ 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. 18) Wasser durch dieselben hindurchgeleitet.

Mikrosublimation unter Atmosphärendruck. Nach PREGL⁴ 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 ebensolches 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.

Sublimieren unter dem Mikroskop. Die Sublimation erfolgt z. B. zwischen zwei Objektträgern, die durch einen kleinen Glasring oder in anderer Weise in der erforderlichen Entfernung voneinander gehalten werden. Für das

¹ BAYER: Liebigs Ann. Chem. **202**, 164 (1880).

² LANDOLT: Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 57 (1885).

³ HERTKORN: Chemiker-Ztg. **16**, 795 (1892).

⁴ PREGL: Mikroanalyse, S. 247. Berlin: Springer 1930.

Anheizern mit einer Mikroflamme wurde die Verwendung von Objektträgern aus Jenaer Duranglas empfohlen¹.

2. Vakuumsublimation.

Im einfachsten Fall verwendet man ein einseitig geschlossenes Rohr, das in horizontaler Lage in einem Trockenschrank angeheizt wird. Am herausragenden Rohrteil wird evakuiert. 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 PREGL² ist diese Anordnung auch für die Mikrosublimation im Vakuum unter Benützung des Regenerierungsblockes geeignet.

Apparat von KEMPF³: ein dreiteiliges, durch Glasschliff (am besten Flanschenschliff) verbundenes Rohr.

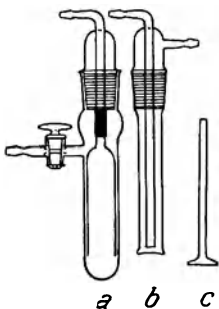


Abb. 81.
Vakuumsublimationsapparat.
M=1:4.

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 DIEPOLDER⁴. Wir verwenden eine, auch für sogenanntes Hochvakuum (vgl. dazu S. 26) brauchbare Ausführungsform⁵ gemäß Abb. 81.

Verwendung verschiedener Einsatzstücke je nach der Menge und der Art der zu sublimierenden Substanz. Die Einsatzstücke nach a werden mittels eines Stückchens Schlauch angeschlossen; sie entsprechen dem DIEPOLDERSchen Apparat und ermöglichen zugleich die Verwendung eines Gasstromes. Das Ansatzstück c besteht aus einem abgeplatteten Glasstab, der mittels eines Schlauchstückchens an dem Glasrohr des Aufsatzes befestigt wird. Dieses Ansatzstück benützt man besonders 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. 81b, 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

¹ UBRIG: Apotheker-Ztg. 1934, Nr. 19.

² PREGL: a. a. O. S. 248.

³ KEMPF: J. prakt. Chem. (2) 78, 201 (1908).

⁴ DIEPOLDER: Chemiker-Ztg. 35, 4 (1911).

⁵ Hersteller: Glaswerk Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür.

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 b oder des Ansatzstückes c dient der seitliche Hahn zum Evakuieren.

Mikrosublimationsapparate. Diesbezügliche Geräte sind analog der Anordnung in Abb. 81, aber entsprechend kleiner. Es sei auf die Konstruktion von KLEIN und WERNER¹ hingewiesen (eine Verbesserung des EDERschen Apparates²; das Sublimat wird auf einem Deckgläschen aufgefangen und dann mikroskopisch untersucht. Vor allem für qualitativ-analytische Zwecke. Sehr zweckmäßig ist nach DADIEU und KOPPER³ die Anordnung zur Mikrosublimation von SOLTYS⁴, wobei ein mit Glasfritte und Kühlung versehenes Rohr in einem PREGLSchen Heizblock verwendet wird. — Für etwas größere Substanzmengen (bis etwa 0,1 g) sei der Vakuumsublimationsapparat von MARBERG⁵ empfohlen, bei dem vorteilhafterweise (ebenso wie bei dem unten beschriebenen Gerät zur Molekularsublimation) mit Äther-Kohlensäure, flüssigem Ammoniak oder flüssiger Luft gekühlt werden kann.

*Molekularsublimation*⁶. Man geht dabei ganz analog vor wie bei der Molekulardestillation von Einzelproben (vgl. S. 117) unter Benützung des in Abb. 82 wiedergegebenen Apparates. Derselbe wird oben durch Flanschenschliff an die Ausfriertasche, den Vorentgaser und die Pumpenanlage angeschlossen, unten wird ein Thermometer oder Thermoelement eingesetzt. Im übrigen gilt das gleiche wie für die Molekulardestillation.

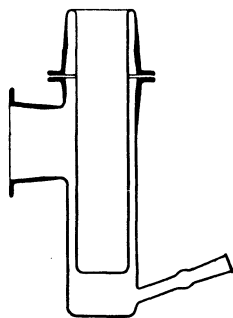


Abb. 82. Gerät zur Molekularsublimation.

3. Sublimationstechnik.

Die Sublimation verläuft langsam, 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 (besonders bei sehr harzigen

¹ KLEIN u. Werner: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **143**, 141 (1925).

² EDER: Dissertation Zürich 1912.

³ DADIEU u. KOPPER: Angew. Chem. **50**, 367 (1937).

⁴ SOLTYS, A.: Mikrochemie, EVICH-Festschrift, S. 276. 1930.

⁵ MARBERG: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1509 (1938).

⁶ Vgl. FAWCETT: S. 117, Note 2.

Substanzen) Sublimation erst nach dem Schmelzen statt. Wichtig für einen einheitlichen Verlauf der Sublimation ist eine möglichst gute Zerkleinerung des Materials durch Pulverisieren, vor allem wenn es sich um krystallisierte Substanzen handelt, die bei der Sublimationstemperatur nicht schmelzen.

Die *fraktionierte Sublimation* ist bei Substanzgemischen anzuwenden. Nach KEMPF¹ 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 (a. a. O.), hinsichtlich etwas größerer Substanzmengen vgl. KLEIN und LINSER² (Benützung eines besonderen Apparates für Substanzmengen über 5 mg).

Beispiele für die Leistungsfähigkeit der Sublimationsmethode. Anwendung zum mikrochemischen Nachweis verschiedener Stoffe in Nahrungsmitteln (Heraussublimieren von Saccharin, Salicylsäure, Tein usw.), Bedeutung für die Alkaloidchemie. Vgl. ferner die Trennung von Pflanzensäuren und anderen Stoffen durch Mikrovakuumsublimation².

F. 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.

¹ KEMPF in HOUBEN-WEYL Bd. 1, S. 670.

² KLEIN u. LINSER: Mikrochemie, PREGL-Festschrift, S. 214. 1929.

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 ungleichartigen Verhaltens der einzelnen Enzyme gegenüber den verschiedenen Adsorbenzien sowie auch Elutionsmitteln. Die Bedeutung der Adsorptionsmethode zur Reinigung wohl definierter chemischer Substanzen auf Grund desselben Prinzips, vor allem 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 Substanzen¹

(chromatographische Adsorptionsmethode).

Die Adsorptionsmethode gewährleistet eine weitgehende Schonung der Substanzen, da ohne jede Temperaturerhöhung gearbeitet werden kann. Sie ist auch zur Reinigung geringer Substanzmengen sowie weiterhin zur Zerlegung von Substanzgemischen, bestehend aus einigen Komponenten (in erster Linie Farbstoffen, in jüngster Zeit aber auch von farblosen Substanzen) vorzüglich geeignet. Die Methode stellt vielfach den einzigen Weg zur Trennung nahe verwandter Stoffe dar. In der Zukunft dürfte deren Anwendbarkeit noch eine Erweiterung erfahren, 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 je nach ihrer Adsorbierbarkeit in verschiedenen Schichten des Adsorptionsmittels festgehalten, und sodann aus den einzelnen, mechanisch voneinander getrennten Anteilen durch Elution mit Hilfe eines anderen Lösungsmittels wiedergewonnen.

a) **Adsorptionsmittel.** Die richtige Wahl des Adsorptionsmittels ist für das Gelingen der Operation von entscheidender

¹ Vgl. ZECHMEISTER u. CHOLNOKY: Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2. Aufl. Wien: Springer 1938. — A. WINTERSTEIN: Fraktionierung und Reinigung von Pflanzenstoffen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse, in G. KLEIN: Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. 4, S. 1403. Wien: Springer 1933. — Zusammenfassende Beschreibungen von Wesen, Anwendungsmöglichkeiten und Ausführung der chromatographischen Adsorptionsmethode vgl. ferner: WINTERSTEIN u. STEIN: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**, 247, 263 (1933). — HESSE: Angew. Chem. **49**, 315 (1936). — KOSCHARA: Chemiker-Ztg. **61**, 185 (1937). — COOK: J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**, 724 (1936). — COFFARI: Chim. e Ind. [Milano] **19**, 255 (1937). — BROCKMANN: Angew. Chem. **53**, 384 (1940). — GRUNDMANN in BAMANN u. MYRBÄCK: Die Methoden der Fermentforschung, S. 1452. Leipzig: Thieme 1940. — Theorie der Chromatographie vgl. WILSON: J. Amer. chem. Soc. **62**, 1583 (1940).

Bedeutung. Adsorptionsmittel: Salze, Oxyde, Zuckerarten usw., so z. B. Fasertonerde, Aluminiumoxyd¹, Magnesiumoxyd (verschiedene Wirkung je nach der Art der Herstellung), Calciumoxyd, -hydroxyd, -carbonat, Zucker, Bleicherden (wie Frankonit, Floridin, verschiedene Sorten), Fullererden. Seltener anwendbar sind folgende Adsorptionsmittel (die sich aber gleichfalls oft bewährt haben): Natriumsulfat, Bleisulfid, Kaolin, Kieselgur, Silicagel, Talkum, ferner manche Kohlesorten wie Carboraffin, Norit u. a. Holzkohlen, eventuell auch Blutkohle usw. Manchmal empfiehlt sich auch die Anwendung von zwei oder mehr Adsorptionsmitteln, entweder in homogener Mischung oder in Schichten übereinander, z. B. im ersten Fall: Zucker-Talkum, Aluminiumoxyd-Fasertonerde usw., im zweiten Fall: Calciumcarbonat-Aluminiumoxyd, Zucker-Calciumcarbonat-Aluminiumoxyd usw. Wirksamkeit der Adsorptionsmittel wesentlich von deren Trockenheit abhängig.

So verwendet man z. B. gefälltes Calciumcarbonat, das 2 Stunden bei 150° getrocknet und in gut schließenden Flaschen oder im Vakuum über CaCl₂ aufbewahrt wird. Aluminiumoxyd aktiviert man durch zweistündiges Erhitzen auf etwa 200° im CO₂-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, Fasertonerde. Die Adsorptionsaffinitäten der einzelnen Substanzen sind 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. 140).

β) **Vornahme der Adsorption.** *Adsorptionsröhren* sind längere Glasröhren zur Aufnahme des Adsorptionsmittels, oben mit einem Tropftrichter oder einem Einleitungsrohr (für ein indifferentes Gas) versehen; dieselben werden auf eine Saugflasche aufgesetzt. Länge und Breite sehr verschieden, je nach der Menge. Einige brauchbare Muster sind in den nachfolgenden Abbildungen wiedergegeben.

¹ Die Darstellung von 6 Sorten aktiven Aluminiumoxyds beschreiben HOLMÉS und Mitarbeiter [Jl. 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. — Einen wesentlichen Fortschritt brachte ein Kunstgriff zur Aktivierung von RUGGLI u. JENSEN [Helv. chim. Acta 18, 624 (1935); 19, 64 (1936)], bestehend in der Bepflügelung des Oxyds mit Leitungswasser (Beladung mit einer Spur Kalk) und eventuelles starkes Erhitzen.

Abb. 83 zeigt eine Anordnung (nach WINTERSTEIN u. STEIN) für mittlere Substanzmengen (Maße des Rohres 15—35 × 1—8 cm). Dieselbe läßt sich mit Laboratoriumsmitteln leicht improvisieren. Abb. 84 (nach ZECHMEISTER u. CHOLNOKY) zeigt ein Modell mit Schliff und im unteren Vorstoß eine angeschmolzene Sinterglasplatte. Hinsichtlich eines gut durchgebildeten, mit Schliffverbindungen ausgestatteten Gerätes vgl. CARLSOHN und EICKE¹.

Für kleinere Mengen oder Vorproben kommen die Adsorptionsröhrchen nach

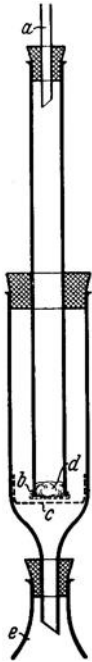


Abb. 83. Adsorptionsrohr nach WINTERSTEIN und STEIN.
a = Tropftrichter.
b = Engmaschiges Kupferdrahtnetz.
c = Weitmaschiges Kupferdrahtnetz.
d = Watte.
e = Saugflasche.
M=1:5.

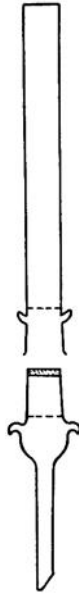


Abb. 84. Adsorptionsrohr nach ZECHMEISTER und CHOLNOKI.



Abb. 85. Adsorptionsproberöhrchen.

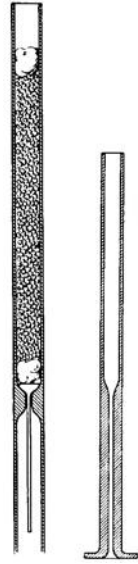


Abb. 86. Mikro-adsorptionsröhrchen.

Abb. 85 in Betracht; Form a nach SCHÖPF und BECKER², bestehend aus einem Glasrohr von 5 mm Durchmesser, das auf 0,5—1 mm verengt ist. Wegen der besonderen Einfachheit sei Form b nach WILLSTAEDT und WIT³ empfohlen, mit der wir gute Erfahrungen machten: Ein Glasrohr von 5—10 mm Durchmesser, innen versehen mit einem passenden Glasstab oder einem Capillarrohr, das am Boden der Saugflasche aufsteht.

Mikro-adsorptionsrohre (für $\frac{1}{2}$ —1 γ Substanz) sind in Abb. 86 wiedergegeben [Form a nach HESSE (a. a. O.) mit den Innenmaßen 30 × 2 mm, Form b nach BECKER u. SCHÖPF⁴, bestehend aus einer dickwandigen Capil-

¹ CARLSOHN u. EICKE: Angew. Chem. 54, 520 (1941).

² Liebigs Ann. Chem. 524, 49 (1936).

³ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 253, 40 (1938).

⁴ Liebigs Ann. Chem. 524, 124 (1936).

lare (innen 1 mm weit), verschmolzen mit einem Glasrohr (lichte Weite 4—5 mm), mit der Fußplatte auf einem Glasfilterröhrchen aufruhend].

Große Adsorptionsgeräte für mehrere Kilogramm Pulver haben WINTERSTEIN u. SCHÖN¹ beschrieben; in Abb. 87 a ist ein größeres, in Abb. 87 b ein kleineres Modell wiedergegeben²; beide besitzen Porolithfilterplatten, die mit Gummiringen eingedichtet sind. In diesem Zusammenhang sei auch auf die großen zerlegbaren Nutschen von SCHOTT verwiesen, enthaltend eine mit Gummidichtungen versehene Filterplatte.

Beschickung der Adsorptionsröhren. Möglichst gleichmäßiges Einfüllen des Adsorptionsmittels und Feststampfen desselben mittels eines breitgedrückten Glasstabes, bei größeren Geräten

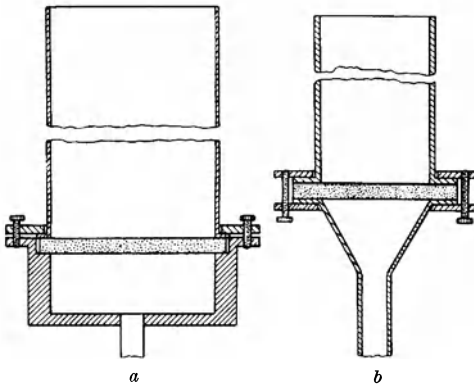


Abb. 87. Adsorptionsapparate nach WINTERSTEIN und SCHÖN.

mit einem passenden Holzpistill. 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. 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 mög-

¹ WINTERSTEIN u. SCHÖN: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **230**, 139 (1934). — Vgl. auch WINTERSTEIN u. STEIN: Ebenda **220**, 263 (1934).

² Hersteller: L. Hormuth, Heidelberg.

lichst vollständig, eventuell in indifferenten Gasatmosphäre abgesaugt.

*Adsorption in wäßriger Lösung*¹. Als Adsorptionsmittel kommen besonders Bleicherden in Betracht; von großer Wichtigkeit ist dabei die Einstellung eines geeigneten p_H -Wertes, wozu verschiedene Puffergemische dienen können (vorbereitendes Waschen der Adsorptionssäulen mit der Pufferlösung).

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 aus dem Rohr herausgestoßen bzw. herausgekratzt oder bei größeren Röhren mittels geeigneter Schaufeln herausgehoben wird. Die einzelnen Fraktionen werden sodann der Elution unterworfen.

Chromatographie farbloser oder schwach gefärbter Substanzen. Man zerlegt die Adsorptionssäule in drei oder mehr Teile und prüft die einzelnen Anteile. Auf Grund der gemachten Erfahrungen kann man dann bei weiteren Adsorptionen systematisch vorgehen. Vielfach wird es aber von Vorteil sein, das betreffende Substanzgemisch zunächst in gefärbte Stoffe umzuwandeln und dann erst zu chromatographieren (z. B. Umwandlung von Carbonylverbindungen in Hydrazone²). Es gibt jedoch auch einige Methoden, die eine unmittelbare Beobachtung ermöglichen, und zwar 1. Markierung einer farblosen Zone durch Beimengung kleiner Mengen eines Indicators, dessen Adsorptionsaffinitäten genau bekannt sind³. 2. Sichtbarmachung des Chromatogramms mittels Farbreaktionen; entweder prüft man nach der Eluierung, praktischer aber vor dieser mittels der Pinselmethode nach dem Herauspressen der Säule und Bestreichen dieser mit einem geeigneten Reagens, das eine Farbreaktion liefert⁴. 3. Am elegantesten erscheint die Sichtbarmachung des Chromatogramms im ultravioletten Licht (Ultra-chromatographie⁵ oder Fluoreszenz-chromatographie⁶); man benützt dabei eine Analysenquarzlampe, unter der die erforderlichen Operationen vorgenommen werden. In wäßrigem Medium ist die Leuchterscheinung weitgehend vom p_H abhängig⁷.

Elution. Dieselbe beruht auf Adsorptionsverdrängung; man verwendet dazu insbesondere Methanol, das zu Petroläther oder Benzin zugesetzt wird. Digerieren der einzelnen Fraktionen in

¹ Mit dieser Frage hat sich besonders KOSCHARA beschäftigt: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **239**, 89 (1936); **240**, 127 (1936); Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 761 (1934). — Vgl. auch RUDI: Biochem. Z. **253**, 204 (1932).

² STRAIN: J. Amer. chem. Soc. **57**, 758 (1935).

³ WINTERSTEIN u. STEIN: a. a. O. — BROCKMANN: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **241**, 104 (1936).

⁴ ZECHMEISTER, CHOLNOKY u. UJHELYI: Bull. Soc. Chim. biol. **18** (1936).

⁵ WINTERSTEIN u. SCHÖN: a. a. O. — KARRER u. SCHÖPP: Helv. chim. Acta **17**, 693 (1934).

⁶ GRASSMANN u. LANG: Collegium [Darmstadt] **9**, 114 (1935).

⁷ KOSCHARA: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **240**, 127 (1936).

Kölbchen mit dem Eluierungsgemisch in der Kälte oder eventuell in der Wärme. Sodann wird auf einer Nutsche abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen.

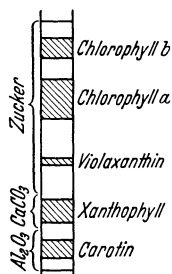


Abb. 88. Chromatogramm der Blattfarbstoffe (schematisch).

Flüssiges Chromatogramm. Nach KOSCHARA¹ kann die Trennung der Adsorbate zugleich mit deren Eluierung vorgenommen werden, indem man unter Benützung eines einfachen Adsorptionsrohres (vgl. S. 137) die einzelnen Adsorbatefraktionen 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. 88).

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 (C₄₀H₅₆O₆) > Violaxanthin und Taraxanthin (C₄₀H₅₆O₄) > Flavoxanthin (C₄₀H₅₄O₃) > Zeaxanthin und Lutein (C₄₀H₅₆O₂). Bei den Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Anzahl der Doppelbindungen folgende Reihe: Lycopin (13 |[≡]) > γ-Carotin (12 |[≡]) > β- und α-Carotin (11 |[≡]). 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. 136) und der Adsorptionsaffinität steht, daß z. B. Kohlenwasserstoffe oder zumeist auch Alkohole von Zucker wenig adsorbiert werden und Kohlenwasserstoffe auch kaum von CaCO₃. Sogar von starken Adsorptionsmitteln wie Aluminiumoxyd werden dieselben bei genügendem Nachwaschen schwer oder kaum 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).

¹ KOSCHARA: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 765

β) Leistungsfähigkeit der Methode. Aus der außerordentlichen Fülle von Beispielen¹, durch die die Leistungsfähigkeit der Methode zur Trennung und Reinigung von Substanzen demonstriert wird, seien einige wenige herausgegriffen:

Bei Farbstoffen. Zerlegung von Carotinoiden: z. B. Trennung von Lycopin, α -, β - und γ -Carotin, wobei das Mengenverhältnis der Komponenten sehr verschieden sein kann (z. B. 1 Teil γ -Carotin gegenüber 1000 Teilen β - und α -Carotin². Trennung von α - und β -Carotin mittels CaO oder Ca(OH)₂ als Adsorptionsmittel³. Zerlegung von cis-trans-Isomeren: Trennung von cis- und trans-Bixin oder von cis- und trans-Crocetin⁴. — Trennung von Blattfarbstoffen⁵: Ein sehr instruktives Bild erhält man, wenn man den Benzinextrakt frischer Blätter der chromatographischen Analyse unterwirft (Benützung von Adsorptionsmitteln von verschiedenem Adsorptionsvermögen in Schichten übereinander [Abb. 88]).

Bei farblosen Substanzen. Reinigung des Vitamins A mittels Ca(OH)₂ als Adsorptionsmittel⁶. Trennung von Kohlenwasserstoff-Alkohol-Gemischen 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 Limonen⁷. Zerlegung von Kohlenwasserstoff-Keton-Gemischen: Abtrennung von kleinsten Mengen Dipalmitylketon (2 mg) aus Hentriakontan⁷ (das gemäß der Elementaranalyse bereits als „analysenrein“ anzusehen war!). Auch in der Pharmazie erwies sich die Chromatographie von Bedeutung⁸ und in neuerer Zeit besonders auch in der Fettchemie⁹.

Zur Trennung und Reindarstellung von Enzymen ist in jüngster Zeit die chromatographische Adsorptionsanalyse gleichfalls von

¹ Vgl. dazu ZECHMEISTER u. CHOLNOKY: Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2. Aufl. Wien: Springer 1938.

² WINTERSTEIN u. EHRENBERG: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **207**, 25 (1932). — KUHN u. BROCKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 407 (1933).

³ KARRER u. WALKER: Helv. chim. Acta **16**, 641 (1933).

⁴ KUHN u. WINTERSTEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 326 (1931); **66**, 209 (1933).

⁵ WINTERSTEIN u. STEIN: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**, 263 (1934).

⁶ KARRER und Mitarbeiter: Helv. chim. Acta **16**, 625 (1933).

⁷ WINTERSTEIN u. STEIN: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**, 247, 263 (1933).

⁸ VALENTIN u. FRANCK: Pharmaz. Ztg. **81**, 943 (1936). — FRANCK: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **275**, 125, 345 (1937). — VALENTIN: Pharmaz. Ztg. **82**, 527 (1937).

⁹ THALER: Fette u. Seifen **44**, 38 (1937). — BOEKENOOGEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**, 351 (1937). — KAUFMANN: Fette u. Seifen **46**, 268 (1939); Ang. Chemie **53**, 98 (1940).

Bedeutung geworden¹, so zur Zerlegung von Emulsinfermenten, zur Trennung von Cozymase und Codehydrase, von Peptidgemischen, zur Reindarstellung von Cozymase, des Labferments usw.

2. Benützung der Adsorptionsmethode zur Enzymreinigung u. dgl.².

Zur Isolierung und Reinigung von Enzymen, ferner von Toxinen und anderen chemisch in der Regel noch nicht definierbaren organischen Stoffen pflanzlichen sowie tierischen Ursprungs, aber auch für manche chemisch definierbare Substanzen erwies sich die Verwendung von Adsorptionsvorgängen in der zweiten Ausführungsform die einzige entwicklungsfähige und brauchbare Methode.

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“).

a) Die Adsorbentien und ihre prinzipielle Anwendung. In Betracht kommen verschiedene anorganische Hydroxyde, Carbonate, Salze, 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 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) von bestimmter Zusammensetzung, z. B. die Polyaluminiumhydr-

¹ Vgl. dazu GRUNDMANN in BAMANN u. MYRBÄCK: Die Methoden der Fermentforschung, S. 1452. Leipzig: Thieme 1940.

² Zusammenfassende Darstellungen: E. BAUER in BAMANN u. MYRBÄCK: Die Methoden der Fermentforschung, S. 1443. Leipzig: Thieme 1940. — 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. Erg. Physiol. biol. Chem. exp. Pharmakol. **27**, 407 (1928).

oxyde A und B, Orthohydroxyde $C\alpha$, $C\beta$ und $C\gamma$, Metahydroxyde ($AlOOH$) usw. von verschiedener saurer oder basischer Natur.

Die Anwendbarkeit der Adsorptionsmittel ist sehr mannigfaltig. 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 aktive 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, Aceton u. a.), Entfernung von Begleitstoffen durch Dialyse und andere Methoden. Eventuelle Zusätze von Alkohol oder Aceton usw. vor der Adsorption.

γ) Ausführung 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). Es kann das Adsorbens aber auch unmittelbar in der Lösung erzeugt werden (z. B. Niederschläge von Bleiphosphat usw.). 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 *Wasserstoffionen-*

konzentration 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 Mittelfractionen (Hauptadsorption nach Durchführung der Voradsorption).

d) Die Elution der Adsorbate. Das Adsorbat wird mit dem Elutionsmittel eine zeitlang unter Rühren oder Schütteln bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung behandelt; 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 muß die Operation des öfteren wiederholt werden. Vielfach ist ein Wechsel des Adsorbens sowie des Elutionsmittels erforderlich, um eine weitere Anreicherung zu erzielen. Die Wirkung ist besonders stark, wenn sich die aufeinanderfolgenden Adsorbenzien durch ihre elektrische Ladung unterscheiden.

b) Anwendbarkeit der Adsorptionsmethode.

a) 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 Un-

beständigkeit 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 kristallisierter Form aus meist wäßrigen 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 Flavine¹ aus Molke, Harn u. dgl.).

Anhang I.

Die chemischen Geräte und Hilfsmittel im allgemeinen.

1. Glasgeräte.

α) Allgemeine Eigenschaften des Glases. Besonders wegen seiner Durchsichtigkeit ist das Glas das bevorzugte Material des Laboratoriums. Die Anforderungen an dasselbe betreffen vor allem seine chemische, thermische und mechanische Widerstandsfähigkeit.

Chemische Widerstandsfähigkeit. Vor allem interessiert die Beständigkeit gegenüber Wasser, Laugen und Säuren. Heiße konzentrierte Laugen und schmelzende Alkalien wirken bei allen Sorten zerstörend. Auch Wasser wirkt bei höherer Temperatur (unter Druck) stark lösend. Einteilung der Sorten in hydrolytische Klassen je nach der Alkaliabgabe. Zu den beständigsten Sorten gehört das Jenaer Geräteglas 20 (Klasse 1). Entglasung beim Lagern tritt besonders bei schlechteren Sorten ein. Am beständigsten ist natürlich Quarzglas; es ist vor allem dort zu verwenden, wo auch die geringsten Alkalispuren vermieden werden müssen.

¹ Vgl. R. KUHN, P. GYÖRGYI u. TH. WAGNER-JAUREGG: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 317, 576, 1034 (1933). — Hoppe-Seyler's physiol. Chem. **223**, 27 (1934). — ELLINGER u. KOSCHARA: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 315, 808, 1411 (1933). — KOSCHARA: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 761 (194).

Thermische Widerstandsfähigkeit. Von Wichtigkeit für die Beurteilung ist hier einerseits die Erweichungstemperatur und andererseits der Ausdehnungskoeffizient; im folgenden werden einige Beispiele angeführt:

Glassorte	Erweichungs- temperatur ° C.	Ausdehnungs- koeffizient
Gewöhnliches Geräteglas	400	$6-9 \cdot 10^{-6}$
Jenaer Geräteglas 20	570	$4,8 \cdot 10^{-6}$
Jenaer Duranglas	540	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Jenaer Supremaxglas	gegen 800	$10,4 \cdot 10^{-6}$
Quarzglas	1400	$0,59 \cdot 10^{-6}$

Quarzglas verträgt daher plötzliche Temperaturdifferenzen von mehreren hundert Grad.

Mechanische Widerstandsfähigkeit. Bruchfestigkeit erfordert eine größere Wandstärke; dazu müssen daher Sorten mit besonders kleinem Ausdehnungskoeffizienten verwendet werden, besonders wenn sie schroffem Temperaturwechsel ausgesetzt werden sollen. Am geeignetsten ist das Jenaer Duranglas und Felsenglas.

β) Die Normung der chemischen Laboratoriumsgeräte aus Glas¹ wird seit dem Jahre 1926 von der *Dechema* (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) betrieben, die diesbezügliche *Normblätter* herausbringt (DIN DENOG). Die Normung bezweckt die Vereinheitlichung der Laboratoriumsglasgeräte hinsichtlich Zahl, Form und Größe. Die Unzahl der verschiedensten Typen soll dadurch auf ein Minimum reduziert werden. Das Normungsschema betrifft Rohrweiten, Stutzen, Hälse, Stopfen, Schliffe und sonstige Anschlüsse, ferner die mannigfachen Laboratoriumsgeräte wie Kolben, Kühler, Waschflaschen, Thermometer, Aräometer, Pipetten, Büretten, Bechergläser, Glasschalen, Uhrgläser, Flaschen u. v. a. — Die Vorteile der ausschließlichen Verwendung genormter Geräte ergeben sich von selbst, da die verschiedensten Bestandteile von Geräten sofort zueinander passen (in der Rohrweite, Höhe usw.); dies gilt auch für Kork-, Glas- und Gummistopfen, für Schläuche usw. Die Folge ist dann auch ein befriedigendes ästhetisches Bild der aufgebauten Apparaturen, wogegen ja arg gesündigt wird, wenn keine genormten Geräte vorhanden sind. — Bei der Neueinrichtung von Laboratorien sollten daher ausschließlich genormte Geräte angeschafft werden, in bestehenden Laboratorien sollte man bestrebt sein,

¹ Vgl. dazu U. EHRHARDT: Chem. Fabrik **3**, 224 (1930). — HILDEBRANDT: Chemiker-Ztg. **59**, 241 (1935). — Hinsichtlich der internationalen Geltung der deutschen Normen für chemisches Laboratoriumsglas bzw. diesbezügliche Abweichungen vgl. F. FRIEDRICHS: Glas u. Apparat **22**, Heft 10 (1941); dort auch vollständige Literatur.

nur genormte Geräte anzuschaffen, um so einen allmählichen Austausch des vorhandenen Glasbestandes vorzunehmen.

γ) **Glasblasen**¹. Mit den Grundzügen desselben muß sich jeder Chemiker unter direkter Anleitung vertraut machen; besonders mit den einfachsten Manipulationen wie Schneiden und Absprennen 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 (vor allem von Bombenröhren), Zusammenschmelzen von Glasröhren, Verengung und Erweiterung von Glasröhren, 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.

δ) **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 Normalschliffe mit einer Kegolverjüngung 1 : 10 benützt, wobei dieselben folgende Röhrendurchmesser besitzen: Nr. 000: 4 mm, Nr. 00: 5 mm, Nr. 0: 8 mm, Nr. 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 oder 4, größere Kühler, Fraktionieraufsätze usw. mit einem Innenkonus Nr. 3 oder 4; 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 Schliffe von passender Größe. Von 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. — Hinsichtlich der Normierung von Normalschliffen vgl. FRIEDRICHS² sowie THIEME³.

¹ Ausführliche Beschreibung des Glasblasens: C. WOYTACEK: Lehrbuch der Glasbläserei. Berlin: Springer 1932. — H. VIGREUX: Das Glasblasen im wissenschaftlichen Laboratorium und in der Industrie. Paris 1920.

² FRIEDRICHS: Chemiker-Ztg. **65**, 322 (1941).

³ THIEME: Ebenda **65**, 211, 323 (1941).

In den Abbildungen 39, 40, 51, 54, 66, 70, 81 u. v. 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 65, 68, 70 usw. — Ferner sind Thermometer mit Normalschliff Nr. 1 für Destillationen im Vakuum sehr zu empfehlen. Die Hälse der zu benützensden Aufsätze müssen dann natürlich bis zum Abflußrohr alle gleiche Länge haben.

Hingewiesen sei auch auf die *Normalschliffketten* (Greiner & Friedrichs), die für Verbindungen verschiedener Länge geeignet sind (vgl. z. B. in Abb. 37 oder 38), sowie die *Kugelschliffe* (W. K. Heinz, Stützerbach), die eine bewegliche Verbindung ermöglichen und besonders für Vakuumleitungen in Frage kommen. Für *Rohrleitungen aus Glas* sind vor allem die Kugelschliffverbindungen aus Duranglas von Schott zu empfehlen¹, die mit sphärischen Schliffen versehen sind und durch eine elastische Aluminiumchale mit einer einzigen Schraube zusammengehalten werden (vgl. z. B. in Abb. 34, 41, 77). Sie sind sowohl für Vakuumleitungen wie für Druckleitungen geeignet.

ε) **Behandlung von Glasschliffen und Glashähnen.** Dieselben werden meist unter Anwendung von Schmiermitteln benützt. Bei Schliffen, die ohne solche verwendet werden (insbesondere bei Glasstöpselflaschen), aber auch sonst kommt es vielfach zum Festsitzen der Schliffstelle.

Lockerung festsitzender Glasschliffe. Nach FRIEDRICHS² ist das Festsitzen von Glasschliffen auf ein mechanisches Verkleben, auf Verquellen unter der Einwirkung von Wasserdampf, Alkali, Phosphorsäure usw. sowie schließlich auf Verkitten zurückzuführen. Im ersten Fall gelingt meist durch kurzes Erwärmen der Hülse eine Lösung der Verklebung. In den beiden anderen Fällen führt Erwärmen in der Regel nicht zum Ziel. Meist gelingt die Lösung durch Einwirkung capillaraktiver Flüssigkeiten wie Petroleum oder der BREDEMANNschen Lösung (10 Teile Chloralhydrat, 5 Teile Glycerin, 5 Teile Wasser, 3 Teile 25proz. Salzsäure)³, wozu allerdings manchmal mehrere Tage erforderlich sind. In hartnäckigen Fällen führt bei Stopfenschliffen oder Hähnen einer der hierfür konstruierten Apparate zum Ziel^{2, 4}. Glasstopfen von Flaschen können, falls sie nur verklebt sind, oft leicht durch Klopfen mit Holz gelöst werden, ebenso können festsitzende Hahnküken meist leicht herausgeklopft werden, wenn der Hahn in eine passende Holzunterlage eingelegt wird.

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

¹ Vgl. SIEPER: Chem. Fabrik **11**, 545 (1938). — PRAUSNTIZ: Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **6**, 253 (1940); dort auch Angaben über die Verwendung von Jenaer Glas für technische Zwecke.

² Chem. Fabrik **6**, 40 (1933).

³ KINZEL: Chemiker-Ztg. **50**, 383 (1926).

⁴ BAILEY: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **4**, 324 (1932); Chem. Fabrik **6**, 109 (1933).

*Schmiermittel für Glashähne und Glasschliffe*¹. Zu beachten ist dabei besonders, bei welcher Arbeitstemperatur die Schliffe und Hähne verwendet werden, ferner ob im Vakuum oder Hochvakuum (Dampfdruck der Schmiermittel) und schließlich ob eine rasche, langsame oder keine Drehung der Hähne und Schliffe während der Arbeit erfolgt. Die Wahl eines geeigneten Schmiermittels wird daher von diesen Faktoren abhängen. Reine *Vaseline* ist nur beschränkt anwendbar, geeigneter sind Mischungen aus *Paraffin* und *Vaseline*. Wasserfreies *Lanolin* ist gleichfalls für höhere Temperaturen zu weich; je nach der in Betracht kommenden Arbeitstemperatur wird es mit steigenden Mengen *Bienenwachs* gemischt (5:1 bis 1:2)²; auch für Hochvakuum brauchbar, da die Dampfspannung sehr gering ist. Auch Mischungen von Bienenwachs, Lanolin und Vaseline kommen in Frage³. Sehr brauchbar ist ein Hochvakuumfett aus 4 Teilen Kolophonium, 3 Teilen Bienenwachs und 6 Teilen Vaseline (in einer Porzellschale über freier Flamme zu sammengeschmolzen)⁴. Durch Verminderung oder Erhöhung der Vaselinemenge kann die Konsistenz nach Wunsch geändert werden. *Gummifett* (Ramsay-Fett) enthält neben Paraffin, Vaseline oder Lanolin auch Parakautschuk. Es wird in weicherer oder zäherer Konsistenz hergestellt⁵. Die Zähigkeit kann durch Beimengung von Kolophonium noch erhöht werden. Durch Zusatz von Bienenwachs kann die Konsistenz gleichfalls geändert werden. — Besonders zäh sind auch Gemische von Aluminiumoleat mit Bienenwachs. Für manche Zwecke wurde auch sirupöse Phosphorsäure empfohlen. — Ein *fettfreies Schmiermittel* ist eine Mischung von Dextrin mit Glycerin. Herstellung nach KAPSENBERG⁶: 25–30 g Dextrinum puriss. in einer Porzellschale allmählich mit 35 g konzentriertem Glycerin verrieben. Dann erwärmt, schließlich zweimal kurz aufgekocht und die honigartige Schmiere durch einen Wattebausch filtriert. Gut verschlossen aufbewahren, da hygrokopisch. — Schliffstellen für hohe Temperaturen dichtet man nach KEMPF⁷ durch Einreiben mit Graphit (z. B. durch Bestreichen mit einem mittelharten Bleistift (Nr. 2). Auch eine Mischung aus feinstem Graphit und Paraffin wurde vorgeschlagen oder eine kolloidale Graphitlösung in Wasser⁸. — Für Hochvakuum eignen sich besonders Apiezonfette infolge ihrer außerordentlich geringen Dampfspannung (Apiezonfett L; ebensogut ist das Leyboldfett P). Als Dichtungsmittel für unbewegliche Schliffe kommen verschiedene Kitte in Frage, so Picein, weißer Siegellack, Grönigscher Glaskitt (Bienenwachs + Kolophonium, 1:1) u. a.

¹ Vgl. dazu die eingehende Zusammenstellung von WAGNER [Österr. Chemiker-Ztg. **43**, 229 (1940)]; dort auch weitere Literaturangaben.

² Siehe HANSEN in HOUBEN-WEYL Bd. 1, S. 604. — Vgl. auch STOCK: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 3124 (1914).

³ Vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 780 (1922).

⁴ SCHMALFUSS u. WERNER: J. prakt. Chem. (2) **109**, 345 (1924).

⁵ Angaben über Zusammensetzung und Herstellung vgl. PETZOLD: Chem. Fabrik **1**, 667 (1928). — BRUNS, SSADOWNIKOW u. KOLESSNIKOW (Chem. Zbl. **1938 II**, 1089) empfehlen Zusammenschmelzen von 6 Teilen Parakautschuk, 6 Teilen Vaseline und 1 Teil Paraffin (für Hochvakuumzwecke Entfernung flüchtiger Stoffe durch 200ständiges Erhitzen im Hochvakuum auf 140–150°).

⁶ KAPSENBERG, G.: Chem. Weekbl. **34**, 403 (1937). — Zu beziehen von E. Merck, Darmstadt.

⁷ KEMPF: J. prakt. Chem. (2) **78**, 207 (1908).

⁸ MARTEL: Chem. Zbl. **1937 II**, 3349.

Durchführung der Schmierung (besonders 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. Zu viel Schmiermittel ist stets zu vermeiden.

Verbindung von Glasröhren. Statt mit Schliffen kann man bei Hochvakuumapparaten die Glasröhren auch 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.¹.

5) **Reinigung von Glasgeräten.** *Mechanische Reinigung.* Die Glaswände sind zu schonen, daher ist Auskratzen mit Metalldrähten usw. nach Möglichkeit zu vermeiden. Anwendung von Röhrenbürsten verschiedener Länge, Größe und Konstruktion, ferner von Federn, Holzstäben, die mit Tuchresten oder Baumwolle umhüllt sind, 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 Trockengestellten.

7) **Sonstiges.** Ankleben von Etiketten auf Glasgefäßen: Dextrin- oder Gummilösung; zweckmäßigerweise wird die Außenfläche nach der Beschreibung mit Dammarharz oder Schellacklösung (in Spiritus) bestrichen oder mit einer Lösung von 10 g Paraffin in 100 ccm Gasolin². — Schreiben auf Glas: Fettstifte; die betreffende Glasstelle soll gut entfettet sein und wird zuerst erwärmt. — 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 (nur für gewöhnliches Glas brauchbar).

2. Porzellengeräte.

Dieselben bieten im organischen Laboratorium gegenüber Glas wenig Vorteile und haben den Nachteil, daß sie undurchsichtig sind. Verwendet wird Hartporzellan; Ausdehnungskoeffizient $3,5 \cdot 10^{-6}$ (also etwa wie Duranglas), Erweichungstemperatur etwa 1400°. Verwendungsgrenze für glasiertes Laboratoriums-

¹ Hinsichtlich verschiedener Kitten für Hochvakuum vgl. ANGERER: Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, 3. Aufl., S. 74. Braunschweig: Vieweg 1936 und MÖNCH: Vakuumtechnik im Laboratorium, S. 27. Weimar: Wagner & Sohn 1937.

² Vgl. Chem. Zbl. 1937 II, 2399.

porzellan 1200^o, für unglasiertes etwa 1300^o. Sowohl glasiertes wie unglasiertes Porzellan wird durch heiße, hochprozentige Alkalilaugen angegriffen, ebenfalls von Phosphorsäure und Flußsäure.

Von Wichtigkeit erscheint das *Kitten* gebrochener Porzellangeräte (Pistille oder Nutschen usw.). Bleiglätte wird mit so viel Glycerin gemischt, daß eine weiche plastische Masse entsteht; damit werden die Bruchstellen bestrichen (auch in der Wärme oder durch Säuren usw. wird dieser Kitt nicht angegriffen). Dichtung mit dem Universalkitt: 4 Teile Alabastergips und 1 Teil fein pulverisiertes arabisches Gummi in einer kalt gesättigten Boraxlösung zu einem dicken Brei angerührt (erhärtert erst nach 1—1½ Tagen). Ist auch zum Kitten anderer Materialien (Bein, Horn, Steingut, Holz usw.) geeignet, verträgt aber keine Nässe¹. — Auch verschiedene *säurefeste Kitten* wurden beschrieben².

3. Behandlung von Kork und Kautschuk.

Kork benützt man (außer zum Verschließen von Flaschen) nach dem Bohren entweder in Form konischer Stopfen zur Verbindung kolbenartiger Gefäße mit Glasröhren oder in Form längerer zylindrischer Stücke (sogenannter Topeten) zur Verbindung von Glasröhren (in Fällen, in denen Kautschukschläuche nicht genügend beständig sind; z. B. für überhitzten Wasserdampf, Ozon usw.). Außen werden diese Verbindungskorke dann erforderlichenfalls noch durch einige Lagen Isolierband gedichtet³.

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. Zu große Korkstopfen werden mittels einer Flachfeile kleiner gemacht (nicht mit einem Messer bearbeitet!).

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.

Dichten von Korken gegen das Entweichen von Gasen und Dämpfen (z. B. organischer Lösungsmittel, wie Äther usw.) erfolgt mittels Chromgelatine⁴. Man löst 4 Teile Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, filtriert und setzt 1 Teil Ammoniumbichromat zu; Aufstreichen mittels eines

¹ Hinsichtlich verschiedener Kitten, Klebmittel usw. vgl. ARENDT-DOERMER: a. a. O. S. 433; vor allem O. LANGE: Chemisch-technische Vorschriften. Leipzig: Spamer.

² Vgl. Chem. Technik 15, 21 (1942).

³ Auch in vielen anderen Fällen kann Isolierband als Dichtungsbehelf im Laboratorium empfohlen werden; vgl. LEHMANN: Chemiker-Ztg. 65, 384 (1941).

⁴ Nach NEUMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 3061 (1885).

Pinsels auf die zu dichtenden Stellen, die dann zwei Tage dem Lichte ausgesetzt werden. — Man kann auch eine Mischung von Wasserglas mit aufgeschlammtem Asbest verwenden, die man aufträgt und eintrocknen läßt. — Dichten gegenüber wäßrigen Flüssigkeiten: Aufstreichen von geschmolzenem Paraffin (von nicht zu hohem Schmelzpunkt) oder Kollodiumlösung (gelöst in etwas Alkohol unter nachträglichem Zusatz von Äther).

Kautschukstopfen werden im Prinzip ebenso wie Korkstopfen angewendet, doch vor allem dann, wenn dieselben nicht unmittlbar 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 Gummistopfen* erfolgt am besten auf einer Drehbank. Die Bohrröhren müssen sehr scharf sein und werden am besten mit Glycerin befeuchtet¹. 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. — Zum Ablösen festsitzender Thermometer und Glasröhren aus Gummistopfen wird ein genau passender Korkbohrer empfohlen, der mit Glycerin befeuchtet und mit sanftem Druck in den Stopfen eingepreßt wird².

Kautschukschläuche. In verschiedenster Stärke und Ausführung zu verwenden³. Vakuumschläuche besitzen eine besonders starke Wandung und meist nur relativ enges Lumen. Druckschläuche sind mit einer Stoffeinlage versehen.

Zur Verbindung mit Glasröhren sollen die Schläuche stets mit Glycerin befeuchtet werden (insbesondere die Vakuumschläuche). Die meisten organischen Lösungsmittel wirken auf Kautschuk quellend, wodurch die Festigkeit stark herabgesetzt wird; gegen Alkalien ist Kautschuk beständig, dagegen wird er hart bzw. brüchig durch Einwirkung von stark sauren Stoffen sowie durch Oxydationsmittel: kurzweiliges Licht, Ozon, Peroxyde, Halogene, Stickoxyde usw. — *Aufbewahren von Gummischläuchen* (und Gummistopfen usw.) vor Licht und Luft geschützt, unter destilliertem Wasser oder auch mit Glycerin befeuchtet oder in einer Atmosphäre von Ammoniumcarbonat. Alte, hartgewordene Gummiwaren können häufig durch Erwärmen mit verdünnter Lauge wieder teilweise brauchbar gemacht werden.

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). Verbindung von Vakuumschläuchen nach KAPSENBERG vgl. S. 26.

¹ Empfohlen wurde auch 50—100proz. Alkohol; KIME: Chemist-Analyst **26** (1937).

² Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 224 (1940).

³ GRAEFE: [Chem. Technik **15**, 54 (1942)] empfiehlt aus Gründen der Materialersparnis die Anwendung dünner Gummischläuche oder Bleirohre, wodurch auch der Aufbau der Apparate übersichtlicher wird.

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. Hilfsgerätschaften wie insbesondere Klammern usw. aus Eisen. — Vorteilhaft wäre, wenn es ein komplettes *Chemikerbesteck für organisch-präparative Arbeiten* im Handel gäbe, enthaltend Spateln verschiedener Form und Größe aus Platin oder Nickel, Substanzlöffel, Pinzetten usw.

Rostschutzmittel. 5 Teile Paraffinöl und 8 Teile Lanolin (wasserfrei) gut verrieben und mittels eines Lappens aufgetragen. — Anstreichen mit Eisenlack oder Rostschutzfarben, die aber auch keinen absoluten Schutz gewähren. — Am besten ist natürlich die Benützung von Geräten aus V2A-Stahl.

Reinigung verrosteter Gegenstände. Mechanisches Abbürsten mit einer Drahtbürste oder Benützung eines Sandstrahlgebläses, Einlegen in Petroleum und Abreiben mit 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. — Wasserglaskitt: dickflüssiges Natronwasserglas, vermischt mit Gips, Kreide, Kalk, Zinkoxyd oder Talkum. — Zinkoxydchloridkitt: Mischung von 60proz. Chlorzinklösung mit feingepulvertem carbonatfreiem Zinkoxyd (erstarrt in wenigen Minuten)¹.

Einschmelzen von Metall in Glas: Unter den in Betracht kommenden Metallen läßt sich nur Platin vollkommen in gewöhnlichem Glas einschmelzen, Chrom-Nickel-Draht in Bleiglas.

5. Sonstiges.

Schwarzfärben von Tischen sowie Holzgeräten (säurefest). Lösung I (86 g Kupferchlorid, 67 g Kaliumchlorat, 33 g Ammoniumchlorid in 1 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 läßt man einige Tage im Licht stehen, wäscht mit lauwarmem Wasser ab und reibt nach dem Trocknen mit einem Gemisch von 1 Vol. Terpentinöl und 1 Vol. Leinfirnis ein, bis das Holz mit Leinöl gesättigt ist. Nach einigen Tagen reibt man den Ölüberschuß ab. (Weitere Rezepte vgl. VANINO².)

¹ Hinsichtlich Silicat- und Glycerin-Bleiglätte-Kitten für chemische Apparaturen vgl. auch BORODULIN u. TAMARKINA: Chem. Zbl. 1938 I, 1525.

² VANINO, L.: Handbuch der präparativen Chemie Bd. I. Stuttgart: Enke.

Anhang II.

Handhabung ätzender, giftiger und leicht brennbarer chemischer Stoffe usw.

1. Ätzende Substanzen.

Schutz des Gesichtes (vor allem der Augen) und Hände gegen das Verspritzen von Substanzen. Vornahme der betreffenden Operation im Abzug, dessen vordere Scheibe herabgezogen ist, die Hände sind 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. sehr verdünnter Essigsäure. Bei Verätzungen mit organischen Substanzen suche man dieselben mit reichlichen Mengen eines organischen Lösungsmittels, besser noch mit Öl, zu entfernen.

2. Giftige Stoffe.

Falls man mit solchen *in fester oder flüssiger Form* umzugehen hat, wird nach Durchführung der Operation besonders 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 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 ist 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 sind zunächst stets in kleinsten Mengen zu 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

(vor allem niedrig siedender Lösungsmittel, wie Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff usw.) verwendet man vorteilhafterweise elektrische Heizvorrichtungen (vgl. S. 9) 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“); es ist 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 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 Löschapparate, und zwar entweder kleine CO_2 -Bomben oder kleine Geräte, die mit niedrigen chlorierten Kohlenwasserstoffen gefüllt sind¹. Bei größeren Bränden: Ersticken mit Kohlenensäure, ferner Sand, Asbestmatten. Die üblichen größeren Feuerlöschapparate sind nur im Notfall zu verwenden. Falls mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel sich entzündet haben, führt natürlich Spritzen mit Wasser nicht zum Ziel. Nach dem Löschen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen ist wegen eventueller Phosgenbildung gründlich zu lüften. Erste Maßregel bei Bränden: Gasähne schließen und eventuell herumstehende Lösungsmittel entfernen, Ruhe bewahren.

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

¹ MACURA empfiehlt zu diesem Zweck eine gewöhnliche Syphonflasche zu $\frac{3}{4}$ mit Tetrachlorkohlenstoff zu füllen und aus einer CO_2 -Bombe Kohlenensäure mittels eines Reduzierventiles unter etwa 2 at Druck einzupressen. An das Mundstück mittels Druckschlauches und Ligatur eine Metall- oder Glasdüse ansetzen. Syphonmäßige Verwendung.

Anhang III.

**Allgemeine Laboratoriumseinrichtungen und
-Anordnungen.****(Organisatorisches zum Laboratoriumsbetrieb.)**

Besonders für Laboratorien von beschränktem Umfang (mit etwa 6—12 Mitarbeitern) erscheint es sehr zweckmäßig, in erhöhtem Maße allgemeine Einrichtungen zu schaffen, etwa folgendermaßen: In einem gesonderten Raum ist eine Anzahl von Arbeitsplätzen für die einzelnen Praktikanten einzurichten, im übrigen sind 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 ergibt sich eine große Zeitersparnis, und daher größere Leistungsfähigkeit. Obwohl derartige allgemeine Einrichtungen vielfach vorhanden sind, erscheint es mir nicht überflüssig, auf einige prinzipiell wichtige Anordnungen eigens hinzuweisen, und zwar insbesondere auf *ständige Einrichtungen*. Unbedingt erforderlich ist natürlich, solche Einrichtungen dauernd in Ordnung zu halten, damit sie für den Gebrauch sofort bereitstehen.

1. Allgemeine Einrichtungen für die Durchführung von Reaktionen.

Allgemeine Apparate. Eine Anzahl von Rückflußkühlern (am besten mit Normalschliff), Wasserturbine oder Elektromotor mit Anschluß an einen vertikalen Stab, der eine Anzahl von Schnurscheiben trägt (zum unmittelbaren Anschluß an die Rührvorrichtungen); ein komplettes Rührwerk bzw. Transmission für Rührversuche; eine Hydrierapparatur samt allem Zubehör u. a. je nach der Arbeitsrichtung.

**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 ist auch Glasbruch leicht zu vermeiden) und die Ordnung einfach aufrechtzuerhalten). Extraktionsapparate für feste Substanzen sowie Flüssigkeiten (falls der Arbeitsrichtung entsprechend) in Batterieform aufzustellen. Apparaturen zum Regenerieren von Lösungsmitteln (Ätherdestillation usw.).

Destilliereinrichtungen für Operationen unter Atmosphärendruck. Liebigkühler für gewöhnliche Destillation zum sofortigen Anschluß von passenden Kolben bereit. Apparat zur Dampfdestillation.

Vakuumeinrichtungen (am besten in einem eigenen Raum). Gewöhnliche Vakuumanlagen mit Wasserstrahlpumpen. Vakuumverdampfungsanlagen. Größere Apparatur zur Fraktionierung im Vakuum, bestehend aus Liebigkühler und Fraktioniervorstoß (etwa gemäß Abb. 66); dabei sind Geräte mit Normalschliff unbedingt zu empfehlen, die übrigen Apparaturteile (Fraktionierkolonne, Kolben) sind dann je nach dem beabsichtigten Zweck leicht anzusetzen. Hochvakuumanlage (vgl. Abb. 14). Kleinere Apparaturen für

Vakuumdestillation und Sublimation werden erst für den jeweiligen Gebrauch zusammengestellt.

Einrichtungen zum Umkrystallisieren (auf einem allgemeinen Arbeitsplatz). Kleine Flaschen mit den erforderlichen Lösungsmitteln (diese dürfen niemals in dünnwandigen Kolben aufbewahrt werden). Geräte zum Umkrystallisieren in Laden zur sofortigen Verwendung bereit halten (kleine Trichter, Bechergläser, Schalen, Proberöhren, Saugtrichter mit Zubehör, passende Filter, Glasstäbe, Tropfrohre, Abpreßstäbe, Tonstücke, Spateln, komplettes Zubehör zum Mikroumkrystallisieren usw.); Dampftrichter; Vakuumanlage zum Absaugen und kleine Vakuumverdampfungsanlage (vgl. S. 124, 125) samt Zubehör, Exsiccatoren und andere Trocknungseinrichtungen; Schmelzpunktapparat samt Zubehör und anderes.

3. Allgemeine analytische und physikalisch-chemische Einrichtungen.

Verbrennungsöfen 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. Hinsichtlich der Einrichtung eines Titrierarbeitsisches vgl. auch WINTER¹.

Physikalisch-chemische Einrichtungen. In einem besonderen Raum unterzubringen, der verdunkelt werden kann. Meßapparate vor dem Verstauben schützen. Komplettes Zubehör stets bereit 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 Heft Eintragung der zugehörigen Literaturangaben²).

Die Versuchsprotokolle sollen alle Einzelheiten bei der Durchführung eines Versuches oder einer chemischen Operation enthalten; also z. B. bei

¹ WINTER, K.: Chemiker-Ztg. **65**, 393 (1941).

² Hinsichtlich einer Anleitung zur Benützung der organisch-chemischen Literatur vgl. GATTERMANN-WIELAND: Praxis des organischen Chemikers.

der Durchführung einer Reaktion unter Erhitzen: Beginn des Anheizens, Zeitpunkt der Erreichung der Siedetemperatur, Dauer des weiteren Erhitzens, Dauer des Erkaltsens, 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)	Hauptsiedepunkte	Destillierdauer der Einzelfraktionen	Menge	Aussehen der Fraktionen usw.
Nr.	mmHg					g	

Dazu kommen 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 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 vermeiden¹. 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 zusammen-

¹ 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, vor allem auch in der botanischen und zoologischen Literatur) zum großen (manchmal sogar überwiegenden) Teil 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.

gestellt hat, hingewiesen¹; im folgenden nur einige wenige den erwähnten Zusammenstellungen entnommene Beispiele:

1. Wort-ungeheuer („Ersparnis“ an Bindestrichen usw.): Succinationen, Diesterreaktion, Hochfontone, Naßwegkohlenstoffbestimmung, Acidomischsalze, Orceineinkristalle, Arsenatanionenspaltung, Kesselspeisewasseranalyse-darstellungsmethode.

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 Fachgrößen.

3. Falsche und absonderliche Wortbildungen: Ein Abführungsmittel 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. — 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 sowie 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 genormten Abkürzungen benützt werden², wie dies auch bereits bei den meisten chemischen Verlagsanstalten üblich ist. Bei schwerer zugänglichen Literaturstellen ist die Anfügung des zugehörigen Zitates aus dem Chemischen Zentralblatt oft von großem Nutzen. — Über das chemische

¹ LIPPMANN, O. v.: Z. angew. Chem. **36**, 306 (1923); **38**, 547 (1925); **40**, 925 (1927); **41**, 159 (1928); **42**, 156 (1929); **43**, 349 (1930); Naturwiss. **22**, 235 (1934).

² Deutsche chemische Gesellschaft (H. PFLÜCKE): Periodica chimica, Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit den entsprechenden genormten Titelabkürzungen. Berlin: Verlag Chemie 1940.

Zeitschriftenwesen kann man sich bei HARFF¹ näher unterrichten.

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, auf die Bezug genommen wird, 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 der Veröffentlichung chemischer Arbeiten 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

¹ HARFF, H.: Die Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift. Berlin: Verlag Chemie 1941.

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 zu 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° an zunehmende Dunkelfärbung und bei 267° (korr. 271°) Zersetzung unter Sintern ein.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd 5 Stunden getrocknet.

2,329 mg Sbst.: 4,61 mg CO₂, 1,14 mg H₂O, 0,005 mg Asche. —
2,344 mg Sbst.: 4,575 mg CO₂, 1,15 mg H₂O, 0,025 mg Asche. — 2,242 mg
Sbst.: 0,299 ccm N (22°, 752 mm).

C₁₇H₂₀N₄O₆(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): Konzentration der Lösung (Wasser) = 0,005 %, Schichtdicke = 0,25 cm, Wellenlänge = 470 m μ (Farbfilter S 47). Durchlässigkeit = 51 %, ϵ = 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: λ = 0,050 $^{\circ}$.

Ber. OCH₃ 12,82, Mol.-Gew. 379. Gef. OCH₃ 12,94, Mol.-Gew. 376,2.

b) 18,690, 10,115 mg Sbst.: 1,33, 0,73 ccm CH₄ (18 $^{\circ}$, 744 mm, Zerevitinoffbestimmung in Pyridin).

C₁₅H₁₅NO₉ (353,2). Ber. 1 OH 4,82. Gef. 1 OH 4,07, 5,04.

c) 0,0180 g Sbst. in 0,1791 g Campher: λ = 9 $^{\circ}$ (nach RAST).

C₂₃H₄₂O₉. Ber. Mol.-Gew. 430,24. Gef. Mol.-Gew. 423.

d) 0,0161 g Sbst.: 0,83 ccm 0,1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₁₈H₁₆O₉. Ber. Äqu.-Gew. 376. Gef. Äqu.-Gew. (zweibasisch) 385.

e) d_4^{24} = 1,049, n_D^{24} = 1,5640.

C₁₃H₁₄O₂ (202,11). 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 $^{\circ}$: α_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 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 82, 119.
Abpressen 56, 89.
Absaugen 55, 85ff.
Absaugrohr 120.
Absaugtrichter 87.
Absorption, von Gasen 43ff., 49, 51.
— von Lösungsmitteln 120.
Absorptionsmittel 120.
Absorptionsspektrum 6, 7.
Acetal 77.
Aceton 42, 62, 76.
Adsorbat, Elution 139, 140, 144.
— Trennung 139.
Adsorption 5.
— als Reinigungsmethode 134ff.
— auswählende 145.
— fraktionierte 144.
— von Gasen 19, 23, 46, 48.
Adsorptionsaffinität 136, 140.
Adsorptionsgleichgewicht 144.
Adsorptionsmethode, Anwendbarkeit 141, 144.
— zur Enzymreinigung 142.
— zur Reinigung organischer Substanzen 135ff., 142ff.
— zur Vakuumherzeugung 23.
— zur Zerlegung von Substanzgemischen 141.
Adsorptionsmittel, für Gase 23, 46.
— zur Entfärbung 75, 78.
— zur Trennung von Substanzen 135, 140, 142.
Adsorptionsrohr 136, 137.
Adsorptionsverdrängung 139, 144.
Adsorptionsvermögen 136, 140.
Adsorptionswert 143.
Äther 40, 61, 62.
— Absorption 120.
— als Extraktionsmittel 61, 62, 69.
— Destillation 19, 40, 156.
— Entfernung 114.
— Reinigung 40.
Äther, Umfüllen 155.
— Verwendung 30.
— zum Umkrystallisieren 75, 76.
Ätherdampfdestillation 126.
Ätzkalk 39, 46, 47, 120.
Aldehyde, Abtrennung 4.
Alkoholdampfdestillation 126.
Alkohole, Abtrennung 4, 40.
— Absorption 120.
— als Extraktionsmittel 62.
— Dehydrierung 13.
— Entwässerung 39, 40.
— Lösungsvermögen 61, 62.
— zum Umkrystallisieren 75, 76.
Aluminiumoxyd, als Adsorptionsmittel 78, 136, 140, 141, 142.
Aluminiumspäne, zur Badfüllung 9.
Ameisensäure 76.
Ammoniak 46, 47.
Analyse organ. Subst. 7.
Anisol 41, 76.
Apiezonöl 22, 117.
Asbest, als Adsorbens 142.
— als Dichtungsmittel 37, 152.
— als Filtermasse 81, 86.
Auskrystallisieren 81ff.
Auslaugen 63.
Aussalzen 63, 83.
Ausschütteln 69.
Auswaschen 85, 89.
Autoklav 30, 37, 51.
Baboscher Trichter 7, 8.
Bäder 7, 8, 9, 33.
— für Destillationen 99, 112, 113.
Badflüssigkeiten 9.
Basen, Abtrennung 4.
Becherzentrifuge 57.
Benzin 39, 76.
Benzindampfdestillation 126.
Benzol 39, 60, 61, 62.
— als Extraktionsmittel 62, 69.

- Benzol, Reinigung 39.
 — zum Umkrystallisieren 75, 76.
 Beutelfilter 54.
 Blasenähler 48.
 Bleicherde 78, 136, 139.
 Bolus alba 78, 142.
 Bombenröhren 29, 33.
 Bombenwasserbad 29.
 Brechungsvermögen 6.
 Büchner-Trichter 86.

 Calciumcarbit 61.
 Capillarhahn 27.
 Capillarheber 69.
 Chlor 47.
 Chlorcalcium, als Trockenmittel 39,
 40, 41, 42, 43, 46, 54, 120.
 — für Kältemischungen 15.
 — Löslichkeit 60, 62.
 — zum Aussalzen 83.
 — zur Abtrennung von Alkoholen
 4, 40.
 Chloroform 42, 60, 61.
 — als Extraktionsmittel 62, 72.
 — zum Umkrystallisieren 75, 76, 77.
 Chromatogramm 138, 139.
 — flüssiges 140.
 Chromgelatine 151.
 Claisen-Kolben 102.
 Colorimetrie 6.
 Cyclohexan 76.

 Dampfautoklav 30.
 Dampfbad 8.
 Dampfleitung 127.
 Dampfentwickler 9, 127.
 Dampftrichter 79, 80.
 Dampftrockenschrank 58, 80.
 Dampfüberhitzer 129.
 Dehydrierungsapparat 13.
 Dekantieren 53, 57.
 Dekokt 64.
 Dephlegmation 95.
 Derivate, Darstellung 2.
 — funktionelle 1, 2.
 — Substitutionsderivate 1, 2.
 — zwecks Reinigung von Substanzen
 74, 84.
 Desorption 46.
 Destillation 94ff.
 — bei tiefer Temperatur 98.
 — fraktionierte 97, 100.
 — im Vakuum 101.
 — Leistungsfähigkeit 115.

 Destillation, mit gesättigtem Was-
 serdampf 127.
 — mit überhitztem Wasserdampf
 129.
 — Protokollierung 158.
 — Verlauf 99.
 Destillationsgefäße 94, 101.
 Destillationskurve 101.
 Destillationstechnik 98, 100, 112.
 Destillieraufsätze 95, 103.
 Destillierkolben 95, 102, 106.
 Destillierkühler 18, 97, 106.
 Destilliervorlagen 97, 106.
 Dewargefäß 15, 107.
 Dialyse 66, 73.
 — von Enzymlösungen 73, 143.
 Dichtung, von Autoklaven 31.
 — von Vakuumapparaten 27, 111.
 Digerieren 64, 139, 143.
 Diisomyläther 76.
 Dimroth-Kühler 18.
 Dioxan 41, 76.
 Dosenexsiccator 90.
 Drehungsvermögen, optisches 6.
 Druckfiltration 55, 56.
 Druckflasche 30.
 Druckluft 31, 55.
 Druckpumpe, Verwendung 81, 119.
 Druckregler 44.
 Durchflußextraktor 66.

 Eindunsten 119.
 Einhängekühler 18.
 Einschmelzröhren 29, 33.
 Eis, für Kältemischungen 15.
 Eisenfeile, zur Badfüllung 9.
 Eisessig 41, 75, 76.
 Eistrichter 88.
 Elektrische Heizkörper 7, 8, 9, 33,
 60.
 — Heiztrichter 8.
 Elektroschnelldialysator 74.
 Elution 139, 140, 144, 145.
 — auswählende 144, 145.
 Emulsion, Entmischung 58, 63.
 Entfärbung 78, 79.
 Entlüftungshahn 20, 27, 108, 114.
 Entmischung 32, 58, 63.
 Enzyme, Extraktion 143.
 — Freilegung 143.
 — Reinigung 142ff., 144.
 Enzymeinheit 142, 143.
 Enzymgemische, Zerlegung 145.
 Enzymwert 142.

- Erhitzen, direktes 7.
 — in Bädern 8, 9.
 — in Kolben 7.
 — in Röhren 10.
 Essigester, als Extraktionsmittel 62.
 — Darstellung 12.
 — Lösungsvermögen 61, 62.
 — Reinigung 41.
 — zum Umkrystallisieren 76.
 Etagenrührer 49.
 Eutervorlage 108, 109.
 Evakuierung 20.
 Explosive Stoffe 154.
 Exsiccator 59, 90, 91.
 Extraktion, fester Stoffe 63 ff.
 — von Enzymen 143.
 — von Flüssigkeiten 69 ff.
 Extraktionsapparat, von Claus-
 nitzer 65.
 — von Friedrichs 67, 68, 71, 72.
 — von Haanen u. Badum 66.
 — von Kutscher-Stuedel 69, 71.
 — von Neumann 68, 70, 72.
 — von Nottes 66, 72.
 — von Prausnitz 71, 72.
 — von Rademacher 65.
 — von Schmalfuß 67.
 — von Schöbel-Prausnitz 65.
 — von Soxhlet 64.
 — von Thielepape 13, 60, 66, 71, 72.
 Extraktionsdialysator 74.
 Extraktionsmittel 61 ff.
 — Auswahl 62.
 Extraktionstechnik 63.
 Exzenter 32.
 Fasertonerde 136.
 Filtermasse 53.
 Filterplatte 86.
 Filterpresse 56.
 Filterstäbchen 87, 92.
 Filtrieren 31, 53 ff., 79.
 Flanschenschliff 117, 125, 132, 133.
 Fleischwolf 52.
 Fluoreszenz-Chromatographie 139.
 Flüssigkeits-Extraktor 69 ff.
 Föhn 58, 119.
 Fraktionieraufsätze 95, 103.
 Fraktioniereuter 108, 109.
 Fraktionierte Adsorption 144.
 — Destillation 100.
 — Krystallisation 93.
 — Verteilung 72.
 Fraktioniervorlagen 107 ff.
 Frey-Kolonne 103.
 Fuller-Erde 78.
 Gasabsorption 49 ff.
 Gase, Darstellung 44.
 — indifferente 126, 131.
 — komprimierte 43.
 — Reinigung 44, 45, 74, 114.
 — Trennung 46.
 — Trocknung 46.
 — Zerteilung 49.
 Gasentwicklung 44.
 Gasfallen 19.
 Gaskondensationsgefäße 19, 27.
 Gasmesser 48, 49.
 Gasometer 48, 114.
 Gasstrommesser 48, 49.
 Gasuhr 49.
 Gasverteilungsrohr 49.
 Geryk-Pumpe 21.
 Giftstoffe, Handhabung 154.
 Glas, allgemeine Eigenschaften 145,
 146.
 Glasblasen 147.
 Glasfritte 53, 66, 67.
 Glasgeräte 145 ff.
 Glashähne 148.
 Glaskugelschluß 152.
 Glasquirl 80.
 Glasscheiben, Mattieren 150.
 — Schneiden 147.
 Glasschliffe 148, 149.
 Glassinternutsche 86.
 Glantinte 150.
 Glasstöpsel, Lockerung 148.
 Glaswolle, als Filtermasse 86.
 Gleitdialysator 74.
 Glycerin als Badflüssigkeit 9.
 — als Extraktionsmittel 143.
 Graphitbad 9.
 Hahnvorstoß 108.
 Halbmikrodestillation 105.
 Hauptlauf 100.
 Heber 53.
 Heizkörper 8, 91, 111.
 Heizmantel 109, 111.
 Heptan 76.
 Hexalin 75, 76.
 Hexan 76.
 Hochdruckautoklaven 31.
 Hochdruckhydrierung 51.
 Hochvakuum, Anlagen 26, 116.
 — Erzeugung 21, 22, 23.

- Hochvakuum-Destillation 101, 115ff.
 Hochvakuumfett 27, 110.
 Hochvakuum, Messung 24.
 Hochvakuum-Verdampfung 116.
 Hydrierung 28, 51.
 Hydrierungsapparate 51.
 Impfkristalle 82.
 Implosion 98.
 Indifferente Gasatmosphäre, bei der
 Dialyse 74.
 — — beim Destillieren 114.
 — — beim Sublimieren 131.
 — — beim Umkrystallisieren 91.
 Injektor 49.
 Interferometrie 6.
 Isoprenlampe 14.
 Jantzen-Kolonne 103, 104.
 Kahlbaum-Aufsatz 95, 96.
 Kalium 42.
 Kaliumcarbonat (Pottasche), als
 Trockenmittel 43, 61, 99.
 — zum Aussalzen 83.
 — zur Abscheidung von Alkoholen
 63.
 Kaliumhydroxyd, als Trockenmittel
 41, 42, 43, 46, 61, 99.
 Kältemischungen 14, 88, 97, 107.
 Kältenutsche 88.
 Kaolin 136, 142.
 Kautschuk, Behandlung 151.
 Ketenlampe 14.
 Kieselgur 78, 136, 143.
 Kieselsäure, aktive 23, 48, 78, 142.
 Kieselsäuregel 23.
 Kippcher Apparat 44.
 Kitte 151, 153.
 Klärungsmethoden 78, 143.
 Kneten 32.
 Kohle, aktive 23, 46, 136.
 Kohlendioxyd 46, 47.
 Kohlenmonoxyd 47.
 Kohlensäure, feste 15.
 Kolieren 53.
 Kollergang 52.
 Kollodium 152.
 Kolloidgele, als Adsorptionsmittel
 142.
 Kombinationsmethode, zur Va-
 kuumerzeugung 23.
 Kondensation, des Dampfes 17.
 — von Gasen 19.
 Kondensationsmethode zur Va-
 kuumerzeugung 23.
 Kondensationsreaktionen 1.
 Konstitutionsermittlung 2.
 Kork, Behandlung 151.
 KPG-Rührwerk 36, 37.
 KPG-Umlaufpumpe 10.
 Kropftrichter 86.
 Krystallform 82.
 Krystallisation 5, 74ff.
 — bei verschiedenen Temperaturen
 94.
 — durch Abdunsten 82.
 — durch Aussalzen 83.
 — fraktionierte 93.
 — öligler Substanzen 83.
 Kugelkühler 18.
 Kugelmühle 52.
 Kugelschliff 65, 71, 72, 122, 148.
 Kühler 17, 18, 97, 106.
 Kühlgefäße 14, 15, 16.
 Kühlmantel 97.
 Kühlmittel 14, 15.
 Kühlrohr 17, 18, 97.
 Kühlschlange 16.
 Kühltisch, Verwendung 16, 84.
 Kühlung bei Reaktionen 16.
 — des Dampfes 17, 97, 106, 127.
 — von Flüssigkeiten 14.
 Kupfersulfat, als Trocknungsmittel
 61, 99.
 Laboratoriumsbrände 155.
 Laboratoriumseinrichtungen 156.
 Liebig-Kühler 18, 19, 97.
 Ligroin 39, 61.
 — als Extraktionsmittel 61.
 — zum Umkrystallisieren 75, 76.
 Löschapparate 155.
 Lösen 43, 79.
 Löslichkeit 5, 62, 77.
 — anorganischer Substanzen 61.
 Löslichkeitsprobe 77.
 Lösungsmittel, Absorption 120, 126
 — als Krystallverbindungen 77.
 — Anwendung 38, 62.
 — bei Adsorptionen 78.
 — Indifferenz 38, 61, 77, 84.
 — Mischung 73, 76, 89.
 — Reinigung 38ff.
 — Trocknung 38ff.
 — Verdunstung 16, 120, 126.
 — zum Umkrystallisieren 75, 76.
 — zur Extraktion 61, 62.

Lovibond-Tintometer 6.
 Luft, flüssige 15, 23, 46.
 Luftbad 8, 9, 33.
 Luftkühlung 17, 18.
 Macerieren 63.
 Manometer, für Druckmessung 44.
 — für Vakuummessung 23, 24.
 Membranfilter 55.
 Metallbäder 9.
 Metallgeräte 153.
 Methanol, als Elutionsmittel 139.
 — siehe Alkohole.
 Methylal 77.
 Methyläthylketon 42, 76.
 Methylchlorid 16.
 Methylenchlorid 42.
 Mikrodestillation 98.
 — im Vakuum 106.
 Mikrodosenexsiccator 90.
 Mikroextraktion 67, 71.
 Mikrofraktionierkolben 105, 106.
 Mikrofraktioniervorlagen 110, 111.
 Mikrohydrierung 51.
 Mikrokolonnen 106.
 Mikronutsche 88.
 Mikroröhrenexsiccator 91.
 Mikrorührwerk 37.
 Mikrosublimation 131, 133.
 Mikro-Umkrystallisieren 80, 81.
 Mikrowasserdampfdestillation 128.
 Mikrozentrifugalnutsche 89.
 Mischoperationen 32.
 Mischungsschmelzpunkt 6.
 Molekulardestillation 101, 115ff.
 Mühlen 52, 85, 89.
 Mutterlauge, Abtrennung 85, 89.
 — Verarbeitung 86, 93, 94.
 — Verwertung 90.
 Nachlauf 100.
 Natrium, zum Trocknen 39, 99.
 Natriumchlorid, für Kältemischungen 15.
 — zum Aussalzen 63, 83.
 Natriumsulfat, zum Trocknen 39, 61, 99.
 Nebel, zum Auswaschen 86, 89.
 Nitrobenzol 43, 76.
 Normalschliffe 27, 101, 147.
 Normung 146.
 Ölbad 9, 33, 113.
 Öldiffusionspumpe 22.

Ölpumpe 21, 27.
 Operationen, chemische 7ff.
 Ozon 47.
 Papinscher Topf 30.
 Paraffin, zur Absorption von Lösungsmitteln 120.
 Paraffinbad 9, 61, 114.
 Paraffinöl, für Bäder 9.
 Pentan 76.
 Perforator 69ff.
 Perkolator 63, 64.
 Petroläther 39, 61.
 — bei der Adsorption 138, 139.
 — Reinigung 39.
 — zum Extrahieren 61, 69.
 — zum Umkrystallisieren 75, 76, 81, 84.
 Phenole, Abtrennung 4.
 Phosphorpentoxyd, als Trockenmittel 40, 42, 43, 46, 47, 61, 99, 115, 120.
 Photometer 6.
 Picein 149, 150.
 Polarisation 6.
 Porzellengeräte 150.
 Presse 56, 89.
 Protokollführung 157.
 Publikationstechnik 158.
 Pukallfilter 85.
 Pyknometer 6.
 Pyridin 43, 76.
 Pyroreaktionen 14.
 Quarzglas 145, 146.
 Quecksilberpumpe 22, 27, 28.
 Quecksilberschluß 28, 36.
 Quetschahn 69, 152.
 Ramsayfett 27, 36, 149.
 Rapidrührwerk 37.
 Raschig-Ringe 96.
 Reaktionen, Bedeutung der Temperatur 10.
 — Charakteristik 1.
 — Durchführung 10ff.
 — mit Gasen 48ff.
 — unter Destillation 12.
 — unter Druck 28ff., 33, 51.
 — unter Rückflußkühlung 11.
 — unter Rühren 33ff.
 — unter Schütteln 32.
 Reaktionssäule 50.

- Reduzierventil 31, 44.
 Refraktometer 6.
 Regenerierungsblock 91, 131.
 Reibschale 52.
 Rieselturm 45, 50.
 Röhrenexsiccator 59, 90, 91.
 Rohrleitungen 148.
 Rosesche Legierung 9.
 Rostschutzmittel 153.
 Rotamesser 49.
 Rotorzerteiler 49.
 Rückflußkühlung 17, 18, 79.
 Rückschlagventil 26.
 Rühraufsatz 35.
 Rührautoklav 31, 37, 51.
 Rührer 34.
 Rührgefäße 34, 35.
 Rührwerk 34ff.
 Säbelkolben 97.
 Sackfilter 53.
 Salpetersäure 62.
 Sandbad 9.
 Sauerstoff 47.
 — Entfernung 46.
 Saug-Eprouvette 18, 86, 106.
 Saugflasche 86, 106.
 Saugstäbchen 87, 92.
 Saugtopf 86.
 Säuren, Abtrennung 4.
 Schäl schleuder 57.
 Schäumen bei der Destillation 114, 125, 130.
 Schaumfänger 123, 124, 125, 126.
 Scheidetrichter 69, 73.
 Schießkasten 29.
 Schießofen 29, 33.
 Schlangenkühler 17, 19, 97.
 Schlitztrichter 86.
 Schmelzpunkt 6, 77, 98.
 Schmiermittel 36, 37, 148, 149.
 Schnelldialysator 74.
 Schnellzentrifuge 58.
 Schraubenrührer 35.
 Schüttelautoklav 33.
 Schüttelbirne 51.
 Schüttelmaschine 32, 33.
 Schütteln 32ff., 63.
 Schüttelofen 33.
 Schutztrichter 120.
 Schwanzhahn 24, 27, 108.
 Schwefeldioxyd 47.
 Schwefelkohlenstoff 8, 43, 61, 76.
 Schwefelsäure, als Badflüssigkeit 9.
 Schwefelsäure, als Trockenmittel 46, 47.
 — für Kältemischungen 15.
 Schwefelwasserstoff 47.
 Schwertkolben 97.
 Sedimentierzentrifuge 57, 89.
 Seitz-Filter 56.
 Separator 12.
 Sicherheitsbrenner 7.
 Sieben 52, 53.
 Siebzentrifuge 57, 89.
 Siedecapillaren, für die Vakuumdestillation 101, 102, 123.
 — nach Knoebel 99.
 Siedesteinchen 99.
 Siedeverzug, Aufhebung 99, 101, 102.
 Silica-Gel 23, 46, 48, 78, 120, 136.
 Sinterglasnutsche 86.
 Soxhlet-Apparat 64, 65.
 Soxhlet-Kühler 18.
 Spektroskopie 6.
 Spiralkühler 19, 97.
 Spitzfilter 53.
 Spitzkolben 102.
 Sterilfiltration 55, 56.
 Stickstoff 47.
 Stopfbüchse 37.
 Strömungsgeschwindigkeit, Messung 48, 49.
 Stufenphotometer 6.
 Sublimation 130ff.
 — fraktionierte 134.
 — im Vakuum 132.
 — Leistungsfähigkeit 130, 134.
 — Protokollierung 158.
 — Technik 133.
 Sulfonierung 2, 12.
 — Apparatur 12.
 Superzentrifuge 58.
 Synthese, organische 1.
 Talkum, als Adsorptionsmittel 78, 136, 142.
 Tetrachlorkohlenstoff 43, 60, 61.
 — als Extraktionsmittel 62, 72.
 — Reinigung 43.
 — Verwendung 12, 155.
 — zum Umkrystallisieren 76.
 Tetralin 75, 76.
 Thermoregulator 103.
 Thiophen 39.
 Tierkohle, Reinigung 75, 78, 131.
 Toluol, Reinigung 39.
 — Verwendung 60.

- Toluol, zum Umkrystallisieren 75, 76.
 Ton, Verwendung 89, 90.
 Trennung organischer Substanzen
 4, 5, 61.
 Trichter 53.
 Trockenapparate 46, 58ff., 90, 91.
 Trockenmittel 38ff., 46, 47, 59, 60,
 61, 90.
 Trockenrohr 46.
 Trockenschrank 58, 91.
 Trockenturm 46.
 Trocknen, fester Substanzen 58ff.,
 90, 91.
 — von Flüssigkeiten 60, 98, 99.
 — von Gasen 46ff.
 — von Lösungsmitteln 38ff., 60.
 Tropfrohr 80, 86.
 Tropftrichter 12, 33, 44, 50, 92, 127,
 137.
 Überhitzer 129.
 Überhitzung, bei der Destillation 52.
 — Vermeidung 8.
 Überhitzungsmethoden 13, 14.
 Überlaufvorrichtung 8.
 Überlauf-Zentrifugen 57.
 Ultra-Chromatographie 139.
 Ultrafiltrationsapparat 55.
 Ultrathermostat 10.
 Ultrazentrifuge 58.
 Umfällen 83.
 Umkrystallisieren 74ff.
 — fraktioniertes 93.
 — in indifferenten Gasatmosphäre
 91.
 Umlösen 75, 79, 82, 83.
 Universalextraktor 66, 72.
 U-Röhren 19, 46.
 — zur Gasreinigung 46.
 Vakuumanlage 25ff.
 Vakuumbehälter 25.
 Vakuumdestillation 101ff.
 — hitzeempfindlicher Substanzen
 115.
 — schäumender Substanzen 114.
 — Technik 112.
 Vakuumdestillierkolben 101.
 Vakuummessung 23, 24.
 Vakuummeter 24.
 Vakuumpumpen 21ff.
 Vakuumtechnik 20ff.
 — Handhabung 26.
 Vakuumtrockenschrank 59.
 Vakuum-Umlaufverdampfer 121ff.
- Vakuumverdampfungsanlagen 124.
 Ventilator 119.
 Venturi-Gasmesser 49.
 Verätzungen 154.
 Verbindungsschliffe 101, 147.
 Verbrennungen 155.
 Verdampfung 82, 118ff.
 — bei der fraktionierten Krystalli-
 sation 93.
 — im Vakuum 120ff.
 Verdunstung, bei der fraktionierten
 Krystallisation 93.
 — im Vakuum 126.
 — mit Hilfe von Absorptionsmit-
 teln 120.
 — zur Erzielung tiefer Temperatur
 16.
 Verdunstungskasten 59, 119.
 Veresterung 2, 12.
 — Apparatur 12.
 Versprühen 86, 124, 125.
 Verunreinigungen, Entfernung 78.
 Volmer-Pumpe 21.
 Vorlage 97, 107ff.
 — nach Brühl 109.
 — nach Gautier 109.
 — nach Konowalow 109.
 Vorlauf 100.
 Vorrakuum 22.
 Warmwassertrichter 79.
 Waschflasche 45.
 Wasserbad 8.
 Wasserdampfdestillation 126ff.
 Wasserfänger 12, 60.
 Wasserstoff 43, 46, 51.
 Wasserstrahlpumpe 21, 25, 27, 97,
 119.
 Wasserstrahlpumpenvakuum, An-
 lage 25.
 — Anwendung 101.
 — Messung 23.
 Weinhold-Gefäße 15.
 Widmer-Kolonnen 96, 103.
 Wittsche Filterplatte 86, 88.
 Wittscher Filtrierapparat 87.
 Woodsche Legierung 9.
 Woulffsche Flasche 25, 27.
 Xylol, Reinigung 39.
 — Verwendung 60.
 — zum Umkrystallisieren 75, 76.
 Zentrifugieren 53, 56ff., 88, 89.
 Zucker, als Adsorptionsmittel 136.