

Fortschritte in der Mikrochemie*)

III. Präparative Mikrotechnik

Von Dr. E. PFEIL, Darmstadt

Aus dem Institut für organische Chemie der T.H. Darmstadt

Beim präparativen Arbeiten kommt der Chemiker oft in die Lage, noch mit kleinen und kleinsten Mengen arbeiten zu müssen, wenn die gesuchte Verbindung, etwa ein Naturstoff, nur schwierig aus einer großen Menge Ausgangsmaterial zu gewinnen ist oder ein Abbauprodukt nur in kleinen Mengen anfällt. Wenn dann die Substanzen keine außergewöhnlich günstigen Löslichkeitseigenschaften und keine große Kristallisationsneigung besitzen, gelingt ihre Bearbeitung eigentlich nur noch mit mikropräparativen Methoden, mit deren Hilfe dann aber oft auch mit erstaunlich geringen Substanzmengen noch erfolgreich die Reindarstellung sowie Aufbau- und Abbaureaktionen durchgeführt werden können.

Das Gebiet der präparativen Mikrotechnik beginnt bei festen Stoffen etwa an der 0,1-g-Grenze. Bei Flüssigkeiten muß dagegen auch das Arbeiten mit Mengen bis zu 1 cm³ noch zur präparativen Mikrochemie gerechnet werden, da hier die Arbeitsverhältnisse durch die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten besonders erschwert werden. Andererseits sind alle jene Arbeiten nicht zur eigentlichen Mikrochemie zu rechnen, die, obwohl die eingesetzten Mengen öfter geringer sind als 10 mg, doch ohne die Anwendung besonderer mikrotechnischer Geräte ausgeführt worden sind, wie z. B. manche Arbeiten über Sterine, über Sexual- und Nebennierenrindenhormone. Es handelt sich in diesen Fällen immer um gut kristallisierende und besonders schwerlösliche Verbindungen, deren präparative Behandlung mit den aus der Makrotechnik her geläufigen Geräten ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Im allg. treten aber beim Übergang zu kleinen Mengen Schwierigkeiten auf, die den Einsatz mikrochemischer Methoden verlangen. Die Anwendung der Mikrotechnik kann aber darüber hinaus auch heute schon da von Nutzen sein, wo man nicht durch Substanzmangel gezwungen ist, sich ihrer zu bedienen, wo aber die Schnelligkeit der mikrotechnischen Arbeitsweise einen wesentlichen Vorteil gewährt. So kann man nach A. Fuchs (s. w. unten) z. B. Dinitrobenzol im Capillarröhrchen in etwa 15 min herstellen, in einer Menge, die zu Vergleichszwecken durchaus ausreichend ist, während der normale Ansatz, etwa nach der Vorschrift von Gattermann-Wieland, schon allein 1/2 h erhitzt werden muß. Dazu kommt, daß an Chemikalien, an Gas, Wasser und Elektrizität, vor allem auch an Geräten Erhebliches eingespart werden kann. Dabei ist die Handhabung mikrochemischer Apparate nicht schwieriger als die der normalen Laboratoriumsgeräte, im Gegenteil, oft sind die kleinen, selbst gefertigten Behelfe leichter zu überwachen als größere Aggregate. Geschicklichkeit freilich ist immer beim Arbeiten in kleinerem Maßstab notwendig, in gewissen Grenzen aber wird ein Chemiker, der den normalen laboratoriumsmäßigen Arbeitsgang kennt, sehr wohl nach kurzem Einarbeiten die mikropräparative Technik beherrschen können.

Ein Nachteil der mikropräparativen Arbeitsweise besteht vorläufig noch darin, daß zwar für die Makrotechnik eine Unzahl gut durchgebildeter Apparate und Geräte bereitsteht und erprobt ist; demgegenüber ist das, was an mikropräparativen Geräten in der Literatur beschrieben ist, vergleichsweise sehr gering. Oft ist auch über die Wirksamkeit vorgeschlagener Apparate in der Veröffentlichung keine genaue Angabe enthalten, wodurch eine Entscheidung über ihre Brauchbarkeit sehr erschwert wird, so daß sich möglicherweise die Zahl der wirklich verwendungsfähigen Geräte noch verringern kann. Es bleibt aber immerhin ein fester Grundstock von Apparaten übrig, mit denen sich sehr wohl erfolgreich mikropräparativ

arbeiten läßt, wie die zunehmende Zahl von Arbeiten beweist, in denen mikropräparative Geräte und Methoden angewandt werden.

Die vorliegende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die Fortschritte der präparativen Mikrotechnik in den Jahren 1935—1939. Soweit es notwendig war, sind auch Hinweise auf frühere Arbeiten gegeben, z. B. da, wo eine Besprechung vorgeschlagener Geräte nicht ohne Hinweis auf die vorausgehenden Konstruktionen möglich war, z. T. auch, weil in der Literatur von 1917 bis 1935 keine Zusammenfassung der Fortschritte der mikropräparativen Technik erschienen ist, an die die vorliegende Übersicht hätte angeschlossen werden können. In den Jahren 1913 und 1915 hat F. Emich¹⁾ einen Überblick über die Ergebnisse der gesamten Mikrochemie gegeben, in dem auch die präparative Mikrotechnik, die von Anfang an als Teilgebiet der Mikrochemie erscheint, mitbesprochen worden ist. In der Folgezeit sind solche Zusammenstellungen aber nicht mehr erschienen. Nur A. Dadiou u. H. Kopper²⁾ berichten 1937 über eine Auswahl mikropräparativer Methoden. Eine Veröffentlichung von A. Soltys³⁾ aus dem Jahre 1936 behandelt die Sublimation und Destillation kleiner Substanzmengen.

Sublimation.

Sublimation und Destillation sind die Gebiete, auf denen zuerst mit der Ausbildung einer mikropräparativen Technik begonnen wurde. Diese Methoden sind demzufolge am weitesten durchgebildet und in der Literatur oft und umfassend beschrieben. Für die Sublimation ist ein gewisser Abschluß erreicht. Die vorhandenen Geräte genügen allen Anforderungen, die man zurzeit an sie stellen kann, die früheren Konstruktionen sind in den Jahren 1935—1939 nicht wesentlich verbessert worden.

Für die Sublimation noch sehr kleiner Mengen brauchbar ist der Mikroschmelzpunktsapparat von L. Fuchs⁴⁾.

Er unterscheidet sich von dem bekannten und bewährten Apparat von L. Kofler⁵⁾ hauptsächlich dadurch, daß das ringförmig gebogene Thermometer in einer konzentrischen Nute des Heiztisches angebracht ist. Damit wird erreicht, daß der gesamte Quecksilberfaden die gleiche Temperatur hat wie die Thermometerkugel, eine Temperaturkorrektur erübrigt sich. Außerdem entfällt die Eichung des Thermometers, die beim Koflerschen Apparat durch Bestimmung des Schmelzpunktes bekannter Substanzen durchgeführt wird. Letzteres macht sich beim Gebrauch zwar nicht hindernd bemerkbar, da die Thermometer bereits mit fertig geeichter Skala geliefert werden, erfordert aber, wenn das Thermometer einmal verlorengehen sollte, die Einsendung des gesamten Heiztisches an die Lieferfirma. Die Beobachtung des Präparates erfolgt beim Fuchsschen Apparat im auffallenden Licht einer seitlich angebrachten Lampe, die Substanz befindet sich dabei auf einem schwarzen, hochglanzpolierten Plättchen. Für die Sublimation hat der Heiztisch zylindrische Bohrungen von 12 mm Dmr. und 2 bzw. 3 mm Tiefe, in die kleine, gläserne Sublimationsnäpfchen eingesetzt werden. Das Sublimat kondensiert sich an darübergelegten Deckgläsern. Bei Verwendung der Vakuumglocke von L. Kofler u. W. Dernbach⁶⁾ lassen sich auch Sublimationen im Vakuum ausführen. Die Heizung erfolgt wie beim Koflerschen Apparat auf elektrischem Wege.

Die Anwendung des vollständig eingebauten Thermometers ist ein Vorzug des Fuchsschen Apparates. Ob die von Kofler verwendete Beobachtung im durchfallenden Licht

*) Beitrag II dieser Reihe, Klingner, Koch u. Blaschczyk, „Mikroanalytische Prüfverfahren zur Untersuchung von Eisen u. Stahl“, s. diese Ztschr. 53, 537 [1940].

¹⁾ Chemiker-Ztg. 37, 1461, 1494, 1502, 1522 [1913]; 39, 789, 838 [1915].

²⁾ Diese Ztschr. 50, 367 [1937].

³⁾ Mikrochem., Molisch-Festschrift, 393 [1936].

⁴⁾ Mikrochim. Acta [Wien] 2, 317 [1937].

⁵⁾ Beiheft zur Ztschr. des VDCh Nr. 36; auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 53, 167 [1940].

⁶⁾ Mikrochem. 9, 345 [1931].

oder die von Fuchs vorgeschlagene⁷ Beleuchtung mit auffallendem Licht sich als günstiger erweisen wird, kann nur durch den Gebrauch in der Praxis festgestellt werden. Nach gelegentlichen Angaben in der Literatur zu urteilen, scheint sich bis jetzt der Koflersche Apparat mehr durchgesetzt zu haben.

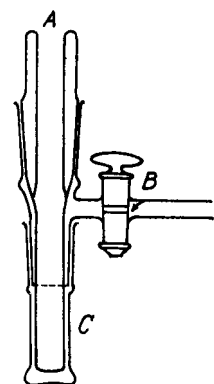


Abb. 1. VakuumsUBLimationsapparat von Marberg.

Für etwas größere Substanzmengen, bis etwa 0,1 g, eignet sich der VakuumsUBLimationsapparat von C. M. Marberg⁷). Er besteht aus drei ineinandergeschlossenen Teilen A, B und C. Der untere, becherförmige (C) nimmt die zu sublimierende Substanz auf, in ihm sitzt die Zuleitung zum Vakuum (B); durch beide Teile reicht der weite Kühler (A) bis nahe an den Boden des Apparates. Der obere Teil des Kühlers ist doppelwandig ausgeführt und evakuiert. Der evakuierte Mantel (A) verhindert ein allzu rasches Verdunsten des Kühlmittels. Soll mit Wasser gekühlt werden, so steckt man in den Kühler einen Stopfen mit einem langen und einem kurzen Glasrohr zur Zu- und Ableitung des Kühlwassers.

Der eigentliche Vorteil des Apparates besteht darin, daß man auch mit Äther-Kohlensäure, flüssigem Ammoniak kühlen kann, die man in das weite Kühlrohr einfüllt.

Komplizierter ist der verbesserte Sublimationsblock von B. L. Clarke u. H. W. Hermance⁸), der ganz aus Metall gebaut und mit elektrischer Heizung und Temperaturregler versehen ist. Obwohl der Apparat sicherlich zuverlässig arbeitet, werden sein hoher Preis und seine Undurchsichtigkeit seiner Anwendung im Wege sein, zumal sich praktisch der gleiche Erfolg auch mit wesentlich geringerem Aufwand erreichen läßt. Der einfache Apparat für Sublimation unter normalem und vermindertem Druck, der schon früher von A. Soltys⁹) angegeben wurde, leistet für präparative Zwecke das gleiche.

Er besteht aus einem Rohr mit eingeschmolzener Glassinterplatte, das in der durchgehenden Bohrung eines Heizblocks sitzt. Von unten wird der Kühler eingeführt, oben auf die Sinterplatte bringt man die zu sublimierende Substanz und verschließt mit einem Stopfen, der eine enge Capillare trägt, durch die ein schwacher Luftstrom durch die Apparatur gesaugt wird, der den Dampf der sublimierenden Substanz durch die Sinterplatte mitführt.

Der Vorzug dieses Gerätes besteht in seinem einfachen Aufbau; es leistet dabei in allen Fällen ausgezeichnete Dienste.

Destillation.

Bei der Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen muß man die wahre Fraktionierung von der viel leichter durchführbaren

Abtrennung einer flüchtigen Komponente begrifflich trennen. Letzteres gelingt schon mit einfachen Apparaten. Beispiele hierfür sind das Emichsche Destillationsröhrchen¹⁰), in dem noch 0,05 cm³ destilliert werden können, für größere Mengen bis über 1 cm³ hinaus hat sich seit langem die Destillation im Kugelrohr bewährt. Ebenso ist die Destillationseinrichtung von A. A. Benedetti-Pichler u. J. A. Rachele¹¹) für die Abtrennung einer flüchtigen Komponente von nicht flüchtigen Begleitern geeignet. (Abb. 2).

Sie besteht aus einem Becherrchen (B) mit rundem Boden von 6 mm Dmr. und 2–3 cm Höhe, das in der Bohrung des metallenen Heizblocks (H) sitzt. Abb. 2a

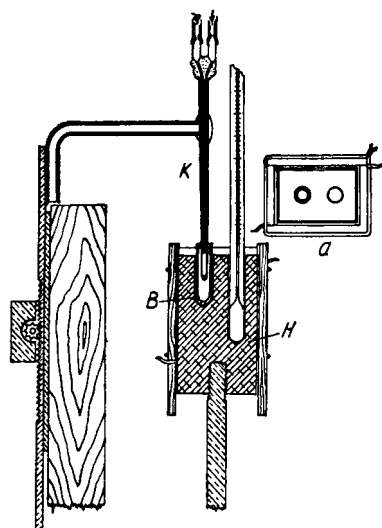


Abb. 2. Destillationseinrichtung von Benedetti-Pichler u. Rachele.

⁷) J. Amer. chem. Soc. **60**, 1509 [1938].

⁸) Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **11**, 50 [1939].

⁹) Mikrochem., Emich-Festschrift, 276 [1930].

¹⁰) A. Morton, Laboratory Technique in Organic Chemistry; New York u. London, S. 73.

¹¹) Mikrochem. **19**, 1 [1935].

zeigt den Heizblock mit den Bohrungen für Thermometer und Becher in Aufsicht. Die Beheizung erfolgt elektrisch durch aufgewickelten Heizdraht. In das Becherrchen wird mittels Zahntrieb ein Glasröhrchen von entsprechender Weite als Kühler (K) eingesenkt; zwei an dessen oberem Ende eingekittete Capillaren sorgen für Ein- und Austritt des Wassers, wobei man durch Saugen mit der Wasserstrahlpumpe an der Austrittscapillare zweckmäßig für schnelleren Durchfluß des Kühlwassers sorgt. Es lassen sich leicht verschiedene Fraktionen abfangen, indem man, sobald sich genügend Kondensat auf der Oberfläche des Kühlers gesammelt hat, diesen aus dem Becherrchen heraushebt und die Fraktion mit einer Capillarpipette abnimmt.

Noch einfacher und leicht selbst herzustellen ist die Destillationscapillare von A. O. Gettler¹²).

Das untere Ende eines englumigen und dünnwandigen Glasrohres wird zu einer kleinen Kugel aufgeblasen; darauf zieht man den oberen Teil des Rohres, etwa 5 cm von der Kugel entfernt, zu einer Capillare aus und biegt diese im Winkel von 45° nach unten ab. Dann wird die Kugel erwärmt und durch Wiedererkaltenlassen die zu destillierende Flüssigkeit in den Apparat gesaugt. Zweckmäßiger scheint es zu sein, die Substanz mit einer Capillarpipette, ehe man die Capillare anbringt, in die Kugel einzufüllen. Als Vorlagen dienen dünne Capillarröhrchen, wie sie für die Mikrosiedepunktsbestimmung Verwendung finden.

Ein im Prinzip ähnlicher Apparat (Abb. 3) ist von A. Dadiou u. H. Kopper¹³) zur Fraktionierung etwas größerer Mengen verwendet worden sowie zur Destillation tiefsiedender Flüssigkeiten.

Er besteht aus dem Kölbchen (K), das aus Glasrohr von 6–8 mm lichter Weite geblasen wird, mit einer seitlich angesetzten Zuleitung von geringerem Durchmesser. Durch Hintereinanderschalten mehrerer solcher Kölbchen kann man die an sich geringe Trennfähigkeit des einzelnen Apparates verstärken.

Ebenfalls ohne eigentliche Fraktionierung, aber ausreichend, wenn es sich nur um die Abtrennung einer flüchtigen Komponente handelt, ist das Mikrodestillationskölbchen von F. Neumann u. K. Heß¹⁴), das aus einem kleinen Rundkolben mit eingeschliffenem Innenkühler besteht. Das Destillat sammelt sich am Kühler. Ist seine Menge größer, so daß man befürchten muß, daß der Überfluß abtropft, so kann man ein kleines Schälchen an den Kühler anhängen. Die Fraktionierungswirkung dieses Gerätes ist ungenügend.

Ebenfalls ohne Fraktionierung sind die für die Molekulardestillation kleiner Flüssigkeitsmengen vorgeschlagenen Apparaturen. Wegen näherer Einzelheiten sei auf die vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienene Zusammenfassung von F. Wittka verwiesen¹⁵).

Um eine wirkliche Trennung durch Destillation zu erreichen, sind immer Kolonnen notwendig. Je größer deren Fraktionierungswirkung ist, um so größer ist auch die Substanzmenge, die nach beendeter Destillation im Apparat zurückbleibt. Die früher, z. B. von Emich¹⁶), vorgeschlagenen Mikrokölbchen halten bei langer Fraktionierkolonne zu viel Flüssigkeit zurück, bei kürzerer besitzen sie eine nur geringe Fraktionierungswirkung.

Der wesentlichste Fortschritt, der in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Fraktionierung kleiner Flüssigkeitsmengen erzielt worden ist, besteht in der Konstruktion wirksamer Mikrokolonnen, die bei einem Einsatz von Mengen bis zu 1 cm³ nicht mehr als etwa 15% des eingesetzten Materials zurückhalten. Diese Menge ist, gemessen an den geringen Verlusten, die beim Arbeiten im Makromaßstab eintreten, immer noch verhältnismäßig hoch.

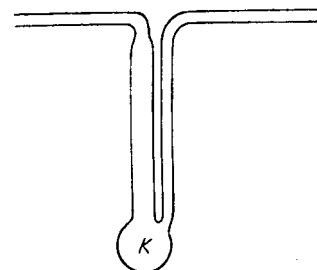


Abb. 3. Destillationskölbchen von Dadiou u. Kopper.

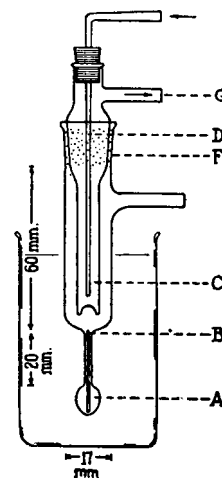


Abb. 4. Mikrodestillationskolben von Craig.

¹²) Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **11**, 469 [1939].

¹³) Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 721 [1937].

¹⁴) Diese Ztschr. **53**, 557 [1940].

¹⁵) Mh. Chem. **53**, 329 [1929].

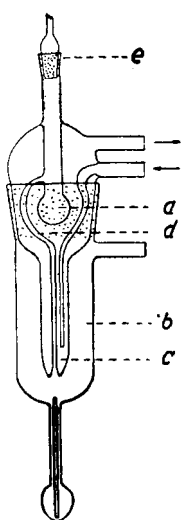


Abb. 5. Destillationskolben von Craig.

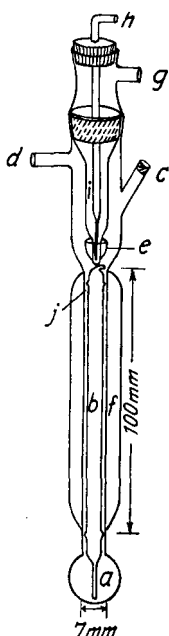


Abb. 6. Mikrodestillationskolben von Craig.

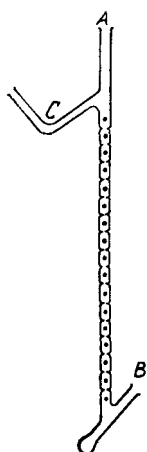


Abb. 7. Verkleinerte Vigreux-Kolonne nach Young.

Gegenüber früheren Vorschlägen, etwa denen von Emich, einer verkleinerten Raschigkolonne mit Porzellanschrot als Füllmaterial, ist aber doch eine wesentliche Verbesserung erzielt worden.

L. C. Craig¹⁶⁾ beschreibt einen Destillationskolben, mit dem man den Bedingungen einer Makrodestillation recht nahe kommen soll (Abb. 4).

Er besteht aus einem Glasrohr von etwa 17 mm Dmr., dessen unterer Teil auf eine Länge von 20 mm capillar auf 1 mm verengt ist. Am unteren Ende ist die Capillare zu einer Kugel (A) aufgeblasen, deren Inhalt je nach Bedarf einen Fassungsraum von 0,25 cm³ und mehr haben kann. Der Kühler (C), der mittels Schliff (F) in den Apparat eingepaßt ist, hat am unteren Ende eine Vertiefung, in der sich das Kondensat ansammeln kann. Durch den capillaren Teil ragt das kleine Siedestäbchen (B) bis auf den Boden des Kölbchens; es hat einmal den Zweck, das Sieden der Lösung zu erleichtern, außerdem soll es die Fraktionierungswirkung der Capillare erhöhen. D und G dienen der Zu- und Ableitung des Kühlwassers, bei E kann Vakuum angeschlossen werden, falls die Destillation unter vermindertem Druck ausgeführt werden soll. Zur Destillation werden etwa 0,2 cm³ der zu fraktionierenden Flüssigkeit mit einer Capillarpipette in das Kölbchen gebracht, das Siedestäbchen eingesetzt und, nachdem der Kühler montiert ist, die gesamte Apparatur etwa bis zur Hälfte in ein Ölbad eingetaucht. Die Temperatur des Ölbad gibt einen ungefähren Anhaltspunkt für die Siedetemperatur. Will man mehrere Fraktionen auffangen, so unterbricht man jeweils bei geeigneter Badtemperatur die Destillation, öffnet die Apparatur und nimmt das am Kühler angesammelte Destillat mit einer Capillarpipette ab.

Die Notwendigkeit, die Apparatur dabei zu öffnen, macht das Arbeiten aber umständlich, besonders wenn im Vakuum destilliert wird. Eine etwas vergrößerte Konstruktion des gleichen Autors vermeidet diesen Übelstand (Abb. 5). Die Einstülpung c am unteren Ende des Kühlers ist durch die Capillare d mit dem Kölbchen a verbunden. Durch Saugen bei e kann man das Destillat in das Kölbchen befördern. Der erste Apparat ist für Arbeiten über Mutterkornalkaloide gebaut worden. Er hat sich dort seit längerem bewährt.

Noch wirksamer ist die dritte Konstruktion von L. C. Craig¹⁷⁾, die aus den beiden vorhergehenden entwickelt worden ist (Abb. 6).

Zwischen Kühler (i) und dem Kölbchen (a) liegt hier eine Kolonne, die mit einem Mantel (f) umgeben ist. Das ursprünglich kleine Siedestäbchen ist vergrößert (b), kleine Nasen (j) sorgen dafür, daß es genau zentrisch in der Kolonne liegt. Das am Kühler herablaufende Destillat sammelt sich in dem daran angebrachten Näpfchen (e) und kann durch den Rohrstutzen (c) abgezogen werden. Die Kolonne eignet sich zur Destillation unter normalem und vermindertem Druck, im letzten Falle muß man bei d Vakuum anlegen. Durch h und g fließt das Kühlwasser zu und ab. Für hochsiedende Substanzen umgibt man die gesamte Kolonne mit einem elektrisch geheizten Glasrohr.

Die Wirksamkeit der Anordnung ist gut und die Trennschärfe, auch im Vakuum, besser als die einer doppelt so großen Vigreux-Kolonne. Der Substanzverlust ist, verglichen mit früheren Konstruktionen, gering; bei der Fraktionierung von 1 g Flüssigkeit blieben nach der Destillation in der Kolonne 0,15 g zurück. Die Kolonne

empfiehlt sich durch ihre Einfachheit und große Leistung; störend wirkt auch hier beim Arbeiten im Vakuum, daß man gezwungen ist, zur Entnahme einer Fraktion jedesmal die Apparatur zu öffnen.

Wirksame Fraktionierung erreicht man nach J. W. Young¹⁸⁾ durch Anwendung einer verkleinerten Vigreux-Kolonne (Abb. 7). Das Gerät stellt im übrigen eine Verbesserung des von Emich¹⁵⁾ vorgeschlagenen Destillationskölbchens dar. Die im Apparat zurückgehaltene Flüssigkeitsmenge ist herabgesetzt.

Die Kolonne ist an das Destillationskölbchen angeschmolzen, das Ableitungsrohr bei C nach oben gebogen, so daß sich in diesem Knie das Destillat ansammeln kann. Bei B kann man die zu destillierende Flüssigkeit mit einer Pipette einbringen, die Öffnung A dient der Reinigung des Geräts. Während der Destillation werden A und B mit kleinen Korkstopfen verschlossen.

Die Kolonne läßt sich leicht selbst anfertigen, indem man mit einem dünnen Draht Vertiefungen in das erwärmte Rohr eindrückt. 0,2–0,5 g Substanz genügen für eine Destillation. Wenn sich genügend Destillat in dem Ableitungsrohr angesammelt hat, zieht man die Fraktion mit der Capillarpipette ab.

Einen Destillationskolben mit einer Vigreux-Kolonne hoher Wirksamkeit geben auch S. A. Shrader u. J. E. Ritzer¹⁹⁾ an (Abb. 8). Diese Apparatur ist ähnlich konstruiert wie die vorherbeschriebene, zeichnet sich aber durch die sorgfältigere Konstruktion der Kolonne und vor allem dadurch aus, daß die Möglichkeit gegeben ist, auch im Vakuum einzelne Fraktionen gesondert aufzufangen, ohne die Destillation zu unterbrechen.

Das wird dadurch erreicht, daß das Ableitungsrohr e von der Kolonne bei g in einen Glasfaden h ausmündet, an dem das Destillat in darunter sitzende Glasröhrchen (i) von 0,1 cm³ Inhalt herablaufen kann. Die Glasröhrchen sind auf kurzen Glasstäben (k) angeschmolzen und durch den Sockel l mit dem eingeschlifften Glasstopfen m verbunden. Die gesamte Vorlage kann in dem Schliff f gedreht werden; auf diese Weise lassen sich alle Glasröhrchen nacheinander unter den Glasfaden bringen. Die Kolonne c ist von dem evakuierten Mantel d umgeben. Das Destillationskölbchen a hat zur Erleichterung des Siedens einen flachen Boden, es kann durch den Schliffstutzen b mit Flüssigkeit beschickt werden. Bei o wird, falls notwendig, Vakuum angeschlossen.

1,0 g einer Mischung von Isoamylsalicylat (Sp. 237°) und Caprylsäure (Sp. 270°) konnten mit dieser Apparatur in 10 Fraktionen zerlegt werden, von denen 6 fast rein und 4 Gemische waren. Da ein wirksamer Kühler fehlt, läßt sich die Apparatur nur zur Destillation schwerflüchtiger Substanzen gebrauchen. Gebaut und verwendet wurde sie für Benzolderivate, die zwischen 225 und 325° siedend.

Sehr geeignet zur Destillation kleiner Mengen ist auch der von C. Weygand²⁰⁾ verbesserte Destillationsapparat nach G. W. Ellis²¹⁾ (Abb. 9).

Die zu destillierende Flüssigkeit befindet sich im Kölbchen G, das bei der Destillation in ein geeignetes Bad eintaucht. Das Destillat fließt von dem Kühler auf den kleinen Trichter und gelangt durch die Saugwirkung des bei V angelegten Vakuums in die Vorlage T. Durch Drehen von T kann man die kleinen

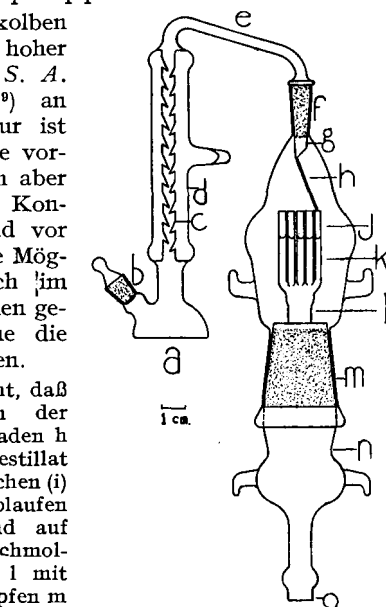


Abb. 8. Destillationskolben mit Vigreux-Kolonne nach Shrader u. Ritzer.

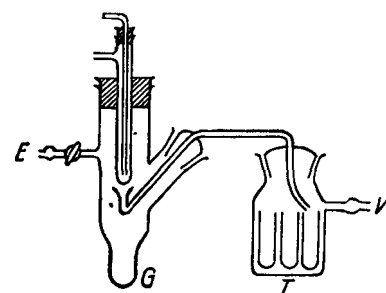


Abb. 9. Destillationsapparat nach Ellis u. Weygand.

¹⁶⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 219 [1936]; s. a. Chem. Fabrik 9, 480 [1916].
¹⁷⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 9, 441 [1937].

¹⁸⁾ Mikrochem. 21, 133 [1936].

¹⁹⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11, 54 [1939]; s. a. Chem. Fabrik 12, 173 [1935].

²⁰⁾ Organisch-Chemische Experimentierkunst, Leipzig, 1938, S. 112.

²¹⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53, 77 [1934].

Auffanggefäßchen nacheinander unter die Capillare bringen und so fast jeden Tropfen gesondert auffangen. Wenn unter normalem Druck gearbeitet werden soll, kann man das Destillat auch durch Saugen mit dem Mund nach T befördern. Beim Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen ist die Möglichkeit gegeben, bei E ein indifferentes Gas eintreten zu lassen.

Das Gerät ist so zu vielen Zwecken verwendbar, es besitzt aber nur eine geringe Fraktionierungswirkung. Diesem Übelstand läßt sich abhelfen, wenn man zwischen das Kölbchen und den Kühler eine Fraktionierkolonne (Abb. 10; G) anbringt.

Dadurch wird allerdings die Menge der nach der Destillation im Apparat zurückbleibenden Substanz vergrößert, aber bei geeigneter Ausbildung der Kolonne wird dieser Verlust nicht größer sein als bei den übrigen Mikrodestillationsgeräten. Vorteilhaft verwendet man die von L. C. Craig¹⁷⁾ vorgeschlagene Kolonne. Durch die Verbindung einer wirksamen Fraktioniereinrichtung mit einer geeigneten Vorlage zum getrennten Auffangen mehrerer Fraktionen kann die Trennschärfe des Gerätes erst voll ausgenutzt werden. Eine solche scharfe Aufteilung ließ sich bisher nur mit dem Apparat von Shrader u. Ritzer erreichen. Die vorgeschlagene Anordnung besitzt aber diesem gegenüber den Vorteil, sowohl für hochsiedende als auch für leichtflüchtige Substanzen verwendbar zu sein. Außerdem erreicht man durch die Zwischenschaltung der Kolonne, daß die Vorlage weiter vom Heizbad entfernt und somit die Gefahr, daß die in T befindlichen Auffanggefäße zu stark erhitzt werden, gemindert ist; dadurch kann auch die Capillare zur Ableitung des Destillates kürzer gestaltet werden, was wiederum bedingt, daß die neue Fraktion weniger durch den Rest der vorausgehenden, z. Tl. noch an der Wand der Capillare haftenden, verunreinigt wird. An Stelle der Craigschen läßt sich natürlich auch eine andere wirksame Kolonne verwenden.

S. D. Lesesne u. H. L. Lochte²²⁾ beschreiben eine Fraktionierkolonne sehr hoher Trennschärfe (Abb. 11).

Sie besteht aus einem Glasrohr von 37,5 cm Länge und 6 mm lichter Weite, das von dem Glasmantel G ähnlich wie ein Kühler umgeben ist. Das Destillationskölbchen K, von etwa 5 cm³ Inhalt, ist an die Kolonne mittels Schliff angefügt. An Stelle der üblichen

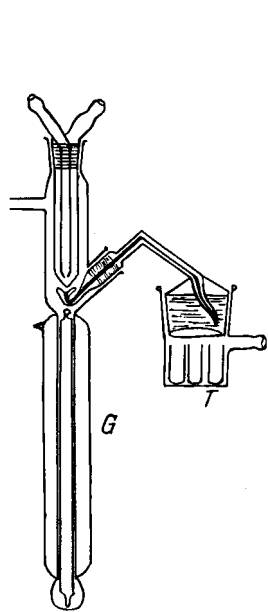


Abb. 10. Destillationsapparat wie Abb. 9, aber mit Fraktionierkolonne.

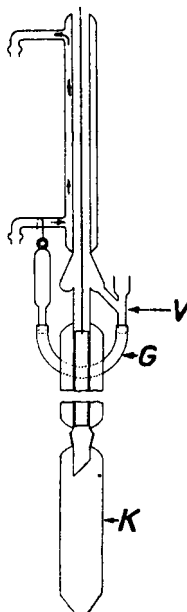


Abb. 11. Fraktionierkolonne nach Lesesne u. Lochte.

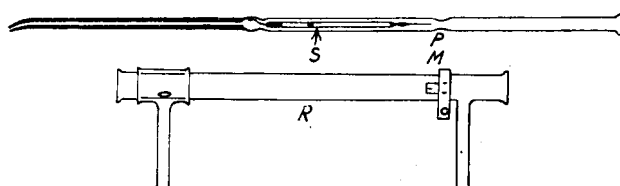


Abb. 12. Mikrodichtewaage nach Eigenberger.

Kolonnenfüllung wird ein 4 mm breites Band aus nichtrostendem Stahl verwendet. Es hängt an einem Draht, der durch das Kühlrohr geht, und wird während der Destillation in schnelle Umdrehung, etwa 1000 pro Minute, versetzt. Der Quecksilberschluß V gestattet dabei eine Entnahme von Fraktionen auch ohne Unterbrechung der Destillation.

Die Wirksamkeit der Anordnung ist sehr groß, sie beträgt bei rotierendem Band 15 theor. Böden, bei stillstehendem nur 4. Bei der Destillation von 2 cm³ einer Mischung gleicher Teile Methanol und Wasser wurde nur eine gemischte Fraktion von 0,06 cm³ erhalten; alle übrigen Fraktionen bestanden aus reinem Methanol bzw. reinem Wasser. Es wird Schwierigkeiten bereiten, diese Kolonne auch für die Vakuumdestillation umzugestalten; eine angekündigte Konstruktion ist bis Ende 1939 nicht veröffentlicht worden.

Allen beschriebenen Apparaturen gemeinsam ist der Mangel einer unmittelbaren Bestimmung des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen. Die übergehenden Destillatmengen sind zu klein, um eine sichere Temperaturmessung mit dem Thermometer zu gestatten. Ebenso haben Versuche, die mit Thermoelementen ausgeführt wurden, gezeigt, daß auch auf diesem Weg keine sichere Siedepunktsbestimmung möglich ist. Die Unterteilung des Destillates bleibt daher immer mehr oder weniger willkürlich. Unter Verwendung der bekannten Methode zur Mikrobestimmung des Siedepunktes von Sivoloboff schlägt L. C. Craig¹⁸⁾ vor, die von ihm gebaute Mikrodestillationsapparatur gleichzeitig auch zur Bestimmung des Siedepunktes der eingesetzten Flüssigkeit zu verwenden. Es soll dabei als Siedepunkt die Temperatur des Ölbadts angesehen werden, bei der ein lebhafter Strom Blasen vom Siedestäbchen ausgeht. Die wahre Siedetemperatur weicht aber von der so bestimmten meist um mehrere Grade ab. Zweckmäßiger ist es, den Siedepunkt nachträglich nach einer der bekannten Mikromethoden zu bestimmen, oder aber man verzichtet ganz auf eine Charakterisierung der Fraktionen durch den Siedepunkt und bestimmt an ihrer Stelle andere, leicht mit wenig Substanz bestimmbare Konstanten, wie den Brechungsindex oder den Schmelzpunkt, falls es sich um feste Substanzen handelt.

F. Almasy²³⁾ beschreibt einen einfachen Destillationsapparat, der es gestattet, die einzelnen Fraktionen einer Mikrodestillation durch Aufnahme der Absorptionsspektren der verdampften Substanz während der Destillation zu charakterisieren. Diese Methode der Unterteilung des Destillates unter Zuhilfenahme des Absorptionsspektrums könnte vielleicht in manchen Fällen an Stelle der in der Makrotechnik verwendeten Einteilung nach Siedepunkten treten.

Sofern sich die einzelnen Bestandteile eines zu destillierenden Gemisches durch ihre Dichte unterscheiden, kann man auch diese Materialkonstante zur Kennzeichnung der einzelnen Fraktionen heranziehen. Für die Dichtebestimmung kleiner Substanzmengen hat E. Eigenberger²⁴⁾ eine Mikrodichtewaage konstruiert, die sich mit Vorteil an Stelle der pyknometrischen Messung verwenden läßt, da mit ihrer Hilfe sehr schnell gearbeitet werden kann (Abb. 12).

Sie besteht aus der englumigen Pipette P, in der an einem Glasfaden der hohle Schwebekörper S aufgehängt ist. S läuft in eine feine Glasspitze aus, die als Zeiger dient. Im Inneren enthält S ein kurzes Stückchen Klaviersaitendraht. Während der Messung befindet sich die Pipette in dem mit Wasser durchströmten Rohr R, um die Temperatur konstant zu erhalten. Saugt man die Pipette voll Flüssigkeit und hält sie waagrecht, so erfährt der Schwebekörper einen der Dichte entsprechenden Auftrieb. Man verschiebt dann das Eisenstückchen mit Hilfe eines Magneten so lange, bis die Zeigerspitze wieder auf die Nullstellung einspielt. Somit wird die Dichtemessung auf eine Längenmessung zurückgeführt, die sich mittels Schiebelehre oder Mikrometer schnell und genau ausführen läßt. Man eicht den Apparat mit Substanzen bekannter Dichte und kann dann für jeden Abstand des Eisenkernes von einer festen Markierung die Dichte der gemessenen Lösung angeben. Der Apparat erreicht die Genauigkeit der Mohr-Westphalschen Waage.

Zur Destillation mit Wasserdampf kann man eine der zahlreichen für die Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl vorgeschlagenen Apparaturen anwenden. Irgendwelche einschneidenden Verbesserungen sind in den letzten Jahren nicht mehr erzielt worden. A. Dadiou u. H. Kopper²⁵⁾ empfehlen die Konstruktion von J. M. Fife²⁵⁾. Noch besser

²²⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 450 [1938]; s. a. Chem. Fabrik 12, 18 [1939].

²³⁾ Biochem. Z. 291, 421 [1937].

²⁴⁾ Mikrochem. 28, 264 [1939].

²⁵⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 316 [1936].

ist der schon früher vorgeschlagene Apparat von *J. K. Parnaß* u. *R. Wagner*²⁶⁾, bei dem das Destillationsgefäß von einem evakuierten Mantel umgeben ist. Er hat vor ersterem den Vorteil größerer Destillationsgeschwindigkeit, außerdem bedarf er keiner gesonderten Heizung für den Destillationskolben. Der Mikrokolben für Wasserdampfdestillation von *Pozzi-Escot* wird von *J. Erdös* u. *B. Laszlo*²⁷⁾ mit geringen Verbesserungen erneut für die präparative Mikrotechnik vorgeschlagen.

Extraktion von festen Stoffen.

Die zur Mikroextraktion vorgeschlagenen Geräte sind bis jetzt immer nur Verkleinerungen der Makrogeräte. Die erzielten Fortschritte und Verbesserungen sind nur gering, sie bestehen in Abänderungen des Trägers für das Extraktionsgut, in Vorrichtungen, die ein Kriechen des Lösungsmittels vermeiden sollen, u. dgl.

Von *B. L. Browning*²⁸⁾ ist ein Extraktor (Abb. 13) entwickelt worden, der sich besonders für Äther und andere niedrig siedende Lösungsmittel eignet.

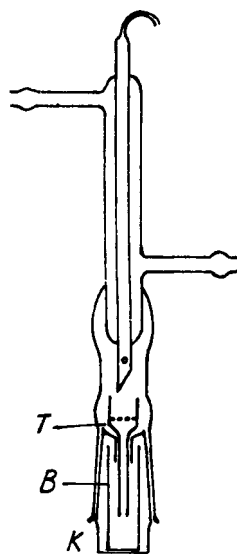


Abb. 13. Extraktor nach Browning.

Er besteht aus einem kleinen Gefäß mit flachem Boden mit dem Kernschliff K. Darin steht der Becher B von 10 mm Dmr. und 45 mm Höhe, der das Lösungsmittel aufnimmt. Die Maße wurden so gewählt, um mit Sicherheit ein Überkriechen des Lösungsmittels oder etwa sich ausscheidender Kristalle über den Rand des Bechers zu vermeiden. Bei länger dauernden Extraktionen pflegt etwas Lösungsmittel durch den Schliff zu kriechen; um dieses zu verhindern, kann man den Schliff mittels Heizdraht über den Siedepunkt des Extraktionsmittels erhitzen. Im allg. kommt man aber bei Extraktionen, die nicht länger als 1 h dauern, ohne dies Hilfsmittel aus. Ein Jenaer Sinterblech trägt das Extraktionsgut; er ruht mittels des Trägers T auf dem oberen Rand des Schliffes. Der Kühler ist in die Schliffkappe eingeschmolzen, sein Abtropfrohr ragt bis fast an den Sinterblech. 1 cm³ Lösungsmittel soll für eine Extraktion ausreichen.

Ähnlich gebaut und ebenso brauchbar sind auch die Extraktoren, die *J. Erdös* u. *L. Pollak*²⁹⁾ sowie *K. Schmalfuß*³⁰⁾ beschrieben haben. Durch besondere Schnelligkeit im Extrahieren zeichnet sich der Extraktor von *A. G. Kuhlmann*³¹⁾ aus.

Er besteht aus einem starkwandigen Kolben, der mittels Schliff an einen Glasrichter mit Sinterplatte angefügt ist. In dem Trichter hängt, gut passend, ein Einhängkühler, dessen untere Seite mit mehreren Zacken versehen ist, damit das abtropfende Lösungsmittel über die ganze Fläche des Tiegels verteilt wird. Das Extraktionsgut wird auf die Glassinterplatte gebracht. Erhitzt man das Lösungsmittel im Kolben zum Sieden, so steigen die Dämpfe durch die Sinterplatte und das daraufliegende Material zum Kühler, wo sie kondensiert werden und von dessen Zacken gut verteilt abtropfen. In dem Trichter sammelt sich bald das Lösungsmittel an, das von den Dämpfen, die durch die Sinterplatte dringen, erhitzt und gut durchgerührt wird. Nach einiger Zeit entfernt man den Brenner unter dem Kolben, wodurch dort ein Unterdruck entsteht, der das im Trichter befindliche Lösungsmittel zurücksaugt. Darauf erhitzt man den Kolben wieder usw., bis alles extrahiert ist.

Der Apparat soll Extraktionen, die nach dem Soxhlet-Prinzip 12–24 h dauern, in 30–50 min erledigen. Er bedarf aber dauernder Wartung, was seinen Wert für den praktischen Gebrauch vermindert.

Extraktion von Flüssigkeiten.

Auch hier sind die Mikrogeräte Verkleinerungen der üblichen Apparate. Eine wesentliche Veränderung der vorgeschlagenen Konstruktionen ist nicht eingetreten. Ein von *F. Laquer*³²⁾ konstruierter Extraktor wird mit geringen Abänderungen auch von *H. K. Barrenscheen*³³⁾ angegeben.

Eine Abänderung des Extraktors von *Kutscher* u. *Steudel* beschreiben *E. G. Schmidt*, *M. J. Schmulovitz*, *A. Szczepinski* u. *H. B. Wylie*³⁴⁾. Ihr Apparat wurde praktisch bei der Bestimmung des Phenol- und Imidazolgehaltes des Blutes erprobt.

²⁶⁾ Biochem. Z. **125**, 253 [1921].

²⁷⁾ Mikrochim. Acta [Wien] **3**, 304 [1938].

²⁸⁾ Mikrochim. **26**, 54 [1939].

²⁹⁾ Ebenda **19**, 245 [1936].

³⁰⁾ Chem. Fabrik **9**, 161 [1936].

³¹⁾ Z. Unters. Lebensmittel **69**, 221 [1935].

³²⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **118**, 215 [1921].

³³⁾ Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 319 [1937].

³⁴⁾ J. biol. Chemistry **120**, 705 [1937].

Kristallisieren.

Die im Laboratorium am häufigsten geübte Reinigungsoperation ist das Umkristallisieren. In vielen Fällen gelingt es, ein Lösungsmittel zu finden, in dem die zu kristallisierende Substanz relativ schwer löslich ist, so daß deren Verarbeitung auf keine Schwierigkeiten stößt. Für solche Fälle aber, in denen die Löslichkeit ungünstiger liegt, kann man sich durch Umkristallisieren in einem der beschriebenen Extraktoren über die Schwierigkeiten hinweghelfen; auch zum Kristallisieren sehr schwer löslicher Verbindungen ist ein Extraktionsapparat sehr brauchbar. Nach Beendigung der Extraktion kann man die ausgeschiedenen Kristalle auf dem Trichter der bei der folgenden Extraktion als Träger des zu extrahierenden Gutes dient, absaugen, und so erneut im Extraktor umkristallisieren, bis der gewünschte Reinheitsgrad erreicht ist. Verluste, die beim Umkristallisieren besonders durch das Filtrieren eintreten, werden so auf ein Minimum beschränkt.

Reaktionen in Capillarröhrchen.

Wenn nur kleine Mengen Substanz zur Verfügung stehen, so können Reagensglasversuche im normalen Maßstab nicht ausgeführt werden. Da aber beim organisch-präparativen Arbeiten auf dieses immer noch wichtigste Laborhilfsmittel nicht verzichtet werden kann, ist das Spitzröhrchen von *Emich* heute ein viel verwendetes Arbeitsgerät geworden. Leicht siedende organische Lösungsmittel lassen sich jedoch nur mit Schwierigkeiten in so kleinen Mengen verwenden. Es ist in solchen Fällen immer zweckmäßiger, in geschlossenen Gefäßen zu arbeiten, um alle Schwierigkeiten, die sich bei Verwendung kleiner Mengen Lösungsmittel ergeben, mit Sicherheit auszuschalten. Man verwendet zu diesem Zweck nach dem Vorschlag von *A. Fuchs*³⁵⁾ etwas vergrößerte Schmelzpunktröhrchen zur Ausführung der Reaktionen. Die Methode ist zu Unrecht seit ihrer Veröffentlichung wenig beachtet worden. Erst in neuerer Zeit weist *C. Weygand* in seinem Lehrbuch der Organisch-Chemischen Experimentierkunst darauf hin, ebenso übernimmt *A. A. Morton* in seinem Buch „Laboratory Technique in Organic Chemistry“³⁶⁾ einzelne Teile der *Fuchsschen* Veröffentlichung fast wörtlich. Das Schmelzpunktröhrchen erweist sich als ein Werkzeug von großer Verwendungsfähigkeit; Kristallisation, auch unter Druck, Sublimation, Reaktionen unter Druck, Filtrieren, Absaugen, Trocknen usw. lassen sich in kürzester Zeit ausführen. Sofern die Substanz ohne Zersetzung schmilzt, kann man nach der Bestimmung des Schmelzpunktes im gleichen Röhrchen abermals umkristallisieren. *Fuchs* hat 2–3 mg Substanz bis zu 10mal auf diese Weise umkristallisiert und die fortschreitende Reinigung durch Schmelzpunktsbestimmung im gleichen Röhrchen kontrolliert.

Der Vorzug dieser Arbeitsweise liegt einmal in ihrer außerordentlichen Einfachheit und Schnelligkeit. Sie gestattet, in kürzester Zeit Vergleichsmaterial für den kristallographischen Vergleich oder die Mischschmelzpunktprobe zu beschaffen, andererseits empfiehlt der geringe Materialverbrauch ihre Anwendung auch bei seltenen oder mit unangenehmen Eigenschaften behafteten Substanzen. *R. Fischer* u. *W. Paulus*³⁷⁾ bedienen sich der Methode, um Zucker leicht und schnell zu identifizieren, indem sie durch Umsetzung im Capillarröhrchen die kristallisierten Osazone darstellen.

Katalytische Hydrierung.

Hydrierungen im Mikromaßstab werden bereits seit einiger Zeit ausgeführt. *J. F. Hyde* u. *H. W. Scherp*³⁸⁾ verwenden das *Warburgsche* Respirometer. *O. Warburg* u. *W. Christian*³⁹⁾ benutzen es zur Bestimmung der Wasserstoffaufnahme des Nicotinsäureamids auf manometrischem Wege. In vielen Fällen wird sich eine *Warburg-Apparatur* als einfachstes Gerät für Mikrohydrierungen empfehlen; die erreichbare Genauigkeit von 5% reicht für präparative Zwecke vollkommen aus. Störend macht sich allein ein Schwanken des Luftdrucks bemerkbar, besonders, wenn der Versuch längere Zeit dauert.

³⁵⁾ Mh. Chem. **43**, 129 [1922].

³⁶⁾ L. c. ¹⁰⁾, Seite 212.

³⁷⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **173**, 83 [1935].

³⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **52**, 3359 [1930].

³⁹⁾ Biochem. Z. **282**, 195 [1935].

Die Ausführung der Hydrierung gestaltet sich einfach; man bringt in den Hauptraum des Reaktionsgefäßes den Katalysator mit dem Lösungsmittel und in den Ansatz die zu hydrierende Substanz, füllt mit Wasserstoff und schüttelt. Wenn der Katalysator nichts mehr aufnimmt, bringt man durch Kippen des ganzen Apparates die Substanz in den Hauptraum. Der Verbrauch an Wasserstoff errechnet sich aus dem bekannten Volumen des gesamten Apparates und der Stellung des Manometers vor und nach der Hydrierung.

R. Kuhn u. E. F. Möller⁴⁰⁾ verbessern die Apparatur und machen den Einfluß des wechselnden Barometerstandes dadurch unschädlich, daß sie die Differenz zwischen dem verbrauchten unbekannten Volumen und dem bekannten Volumen, das von einer abgewogenen Menge einer bekannten Substanz aufgenommen wurde, ebenfalls manometrisch bestimmen. Dadurch gewinnt die Methode an Genauigkeit, wird aber gleichzeitig für präparatives Arbeiten weniger bequem.

Leicht umgeht man den Fehler, den das Schwanken des Luftdrucks mit sich bringt, wenn man volumetrisch arbeitet und nach J. H. Smith⁴¹⁾ ein Ausgleichsgefäß einführt, worin man gewissermaßen den zu Beginn der Hydrierung herrschenden Luftdruck konserviert. Bei allen Volumenablesungen reguliert man den Druck so, daß in dem Vergleichsgefäß und dem Hydriergefäß gleicher Druck herrschen.

Nach diesem Prinzip ist in der Folgezeit eine Reihe von Apparaturen gebaut worden, die in ihrem Aufbau ähnlich sind, so von K. H. Slotta u. E. Blanke⁴²⁾, von H. Jackson u. R. N. Jones⁴³⁾ und von H. Bretschneider u. G. Burger⁴⁴⁾ (Abb. 14).

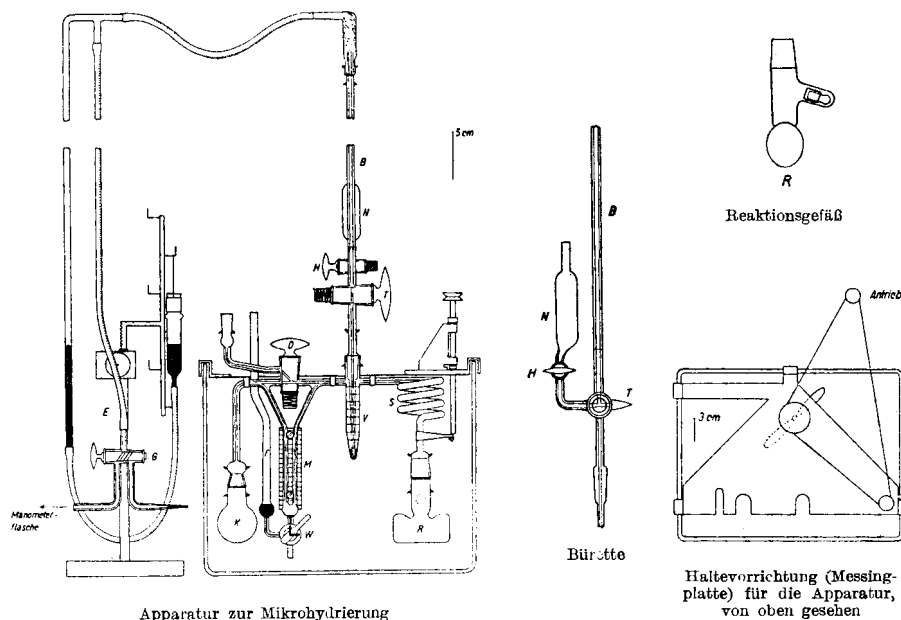


Abb. 14. Hydrierapparat nach Bretschneider u. Burger.

Die Arbeiten zielen vor allem darauf hin, die Mikrohydrierung bei einfachem Aufbau so sicher wie möglich zu machen. Da in jedem Falle die Hydrierung zugleich eine analytische Bestimmung der Doppelbindung ist, wird die Genauigkeit über das Maß hinaus gesteigert, das für präparative Arbeiten erforderlich ist. Das von Bretschneider u. Burger entwickelte Mikrogerät stellt einen gewissen Abschluß dar, indem es zugleich Genauigkeit der Hydrierung und Einfachheit der Handhabung in sich vereinigt, es soll daher als das augenblicklich brauchbarste Gerät für die anderen nach gleichem Prinzip arbeitenden beschrieben werden.

Das Hydriergerät besteht aus zwei Teilen, dem Kompensationskölbchen K mit dem Manometer M und dem eigentlichen Hydriergefäß R. Beide Teile sind über das Manometer M und die Meßeinrichtung miteinander verbunden, sie sollen zweckmäßig gleichen Inhalt haben. Die Meßeinrichtung besteht aus dem Spitzröhrchen V von etwa 8 cm³ Inhalt, in dem eingeschliften die Meßbürette B — in 0,002 cm³ eingeteilt — mit dem Quecksilbervorratsgefäß N

sitzt (vgl. die Teilabbildung). Eine Glasspirale S von ausreichender Beweglichkeit verbindet Meßgefäß und Hydrierkolben R. Die gesamte Apparatur befindet sich während der Hydrierung in einem Wasserbad. Zur Inbetriebsetzung des Gerätes wird das Manometer durch das Rohr F mit so viel Cyclohexylmalonester und so viel Quecksilber beschickt, daß das Quecksilber den Ester über die Hahnbohrung hinausdrängt, so daß der Ester nicht mehr durch Hahnfett verunreinigt werden kann. Dann verbindet man durch den Dreiwegehahn T die Meßbürette und das Vorratsgefäß N und füllt bei offenem Hahn H die Meßbürette mit Quecksilber, indem man mittels der Einstellvorrichtung E an der Spitze der Meßbürette einen Unterdruck erzeugt. Nun bringt man in den seitlichen Ansatz des Hydriergefäßes, eingewogen in ein Wägebüchsenchen mit übergreifendem Deckel, die zu hydrierende Substanz (vgl. die Teilabbildung) und füllt den Katalysator in den Hauptraum. In den Kompensationskolben wird die gleiche Menge Lösungsmittel gefüllt wie in das Hydriergefäß; alle Schliffe werden gut abgedichtet und mit Spiralen gesichert. Bei geschlossenem Hahn T wird Hahn D so eingestellt, daß die Apparatur mit der Wasserstoffleitung und der Vakuumpumpe verbunden ist; diese Stellung ist in der Zeichnung angegeben. Die Apparatur wird durch wiederholtes Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff vollständig von Sauerstoff befreit. Darauf dreht man den Hahn D so, daß die Apparatur gegen die Wasserstoffzuleitung abgeschlossen ist und nur Kompensationskölbchen und Meßgefäß verbunden bleiben, und beginnt die Absättigung des Katalysators, indem man den Motor in Gang setzt, der über eine Welle mit exzentrischem Stift das Hydriergefäß schüttelt; sobald der Katalysator Wasserstoff aufnimmt, beginnt das Manometer M, Unterdruck auf der Seite des Hydrierkölbchens anzuzeigen. Man kompensiert, indem man aus der Meßbürette Quecksilber in das Meßgefäß einfließen läßt, bis das Manometer wieder in Gleichstellung steht. Man kann auch den Katalysator bei offenem Hahn D aushydrieren und erst gegen Ende der Reaktion messend verfolgen, ob kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Dann kippt man die Apparatur, so daß die Substanz aus dem seitlichen Ansatz in die Schüttelbirne fällt. Eine Wasserstoffaufnahme macht sich am Manometer bemerkbar, man kompensiert durch Zufließenlassen von Quecksilber. Sollte mehr als eine Bürettenfüllung verbraucht werden, so kann man, bei geeigneter Stellung des Hahnes T, die Bürette abermals mit Quecksilber füllen usw., bis das gesamte Gefäß V gefüllt ist.

Es stehen so etwa 8 cm³ Wasserstoff zur Verfügung, eine Menge, die auch für präparative Zwecke ausreichend ist; dabei ist die Ablesegenauigkeit die der Meßbürette, also 0,001 cm³. Die Apparatur ist von E. Späth u. Mitarb. u. F. Wessely mit Erfolg verwendet worden; sie leistet bei Arbeiten mit sehr kleinen Mengen wertvolle Hilfe. Ihr einziger Nachteil sind ihre verhältnismäßig hohen Anschaffungskosten.

Stehen etwas größere Substanzmengen, bis 0,1 g, zur Verfügung, so läßt sich der gleiche Zweck schon mit wesentlich geringerem Aufwand erzielen. J. Erdős⁴⁵⁾ beschreibt eine neuartige Hydrierbirne mit eingeschliftem Tropftrichter. Nachteilig ist hier, daß die Verbindung zwischen Birne und Meßbürette durch Gummischlauch erfolgt. L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky⁴⁶⁾ (Abb. 15) verwenden statt dessen eine Feder aus dünnem Glasrohr G, den Wasserstoff messen sie aus einer Bürette ab, in deren oberes Ende ein Thermometer eingeschiffen ist, und behalten die übliche Form der Hydrierbirne bei⁴⁷⁾.

C. Weygand u. A. Werner⁴⁸⁾ (Abb. 16) sowie H. Wieland u. Th. Wieland⁴⁹⁾ verzichten auf eine bewegliche Verbindung zwischen Bürette und Hydrierbirne. Letztere schütteln das ganze System einschließlich Bürette; sie verwenden das von Kuhn u. Möller (a. a. O.) beschriebene Hydriergefäß mit seitlichem Ansatz.

⁴⁰⁾ Mikrochem. 18, 305 [1935].

⁴¹⁾ Chemiker-Ztg. 60, 656 [1936].

⁴²⁾ Die von Zechmeister u. Cholnoky gegebene Berechnung des verbrauchten Wasserstoffvolumens ist zwar richtig, aber umständlich. Eine Bestimmung des Gesamtvolumens der Apparatur erübrigt sich, da die Messung des absorbierten Volumens eine Differenzbestimmung darstellt, in der das Apparaturvolumen zweimal mit verschiedenem Vorzeichen erscheint und bei der Berechnung also herausfällt. Eine genaue Kenntnis des Inhalts des Hydriergerätes ist nur bei dem manometrischen Verfahren notwendig.

⁴³⁾ J. prakt. Chem. [2] 140, 330 [1937].

⁴⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 528, 234 [1937].

⁴⁵⁾ Diese Ztschr. 47, 145 [1934].

⁴⁶⁾ J. biol. Chemistry 98, 35 [1932].

⁴⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1936, 895.

⁴⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] 143, 3 [1935].

⁴⁹⁾ Chem. Fabrik 10, 124 [1937].

Weygand u. Werner rühren mit einem in Glas eingeschmolzenen Eisenstäbchen RS, das von außen mittels des rotierenden Elektromagneten EM in Bewegung gesetzt wird. Das Hydrierkölbchen trägt einen seitlich eingesetzten Schliffstopfen S mit einer Aus-

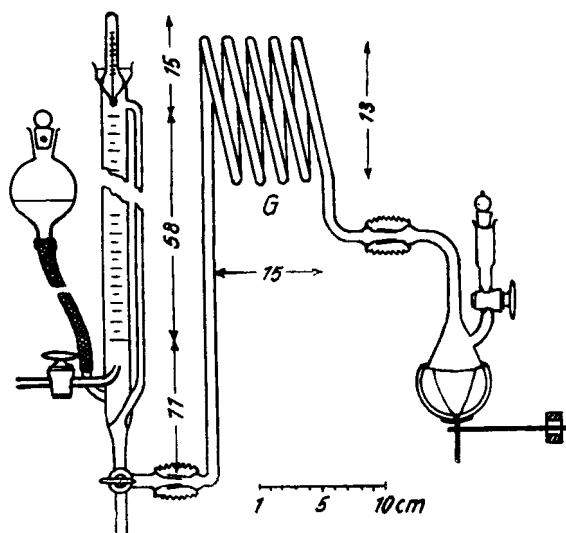


Abb. 15.

Hydrierapparat nach Zechmeister u. v. Cholnoky.

sparung, auf der die eingewogene Substanz G in einem kurzen Glasröhrchen sitzt. Nachdem der Katalysator im Kölbchen aushydriert worden ist, dreht man den Stopfen, die Substanz fällt durch die Aussparung in das Hydriergefäß und kann nun hydriert

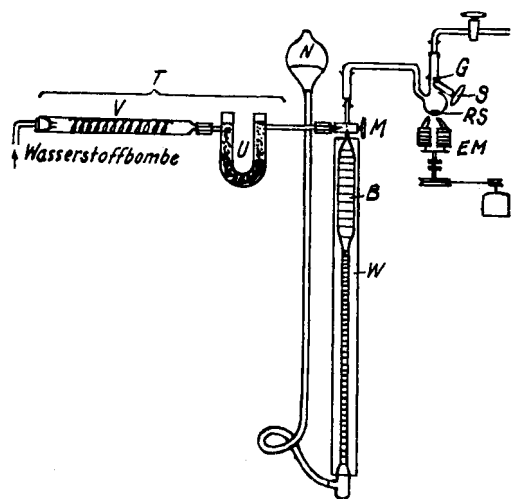


Abb. 16.

Hydrierapparat nach Weygand u. Werner.

werden. Die Gasbürette hat einen engen Teil W und ein weiteres Oberteil B; auf diese Weise kann man in der gleichen Apparatur eine geringe Wasserstoffaufnahme, aber auch größeren Wasserstoffverbrauch mit der gleichen Genauigkeit bestimmen.

Chromatographie.

Die Chromatographie ist ihrem ganzen Wesen nach in erster Linie eine mikropräparative Methode. Die Verarbeitung kleiner Mengen macht sogar weit weniger Schwierigkeiten als die Bewältigung großer Ansätze, die wegen der erforderlichen großen Mengen Adsorptionsmittel über den Rahmen einer Laboratoriumstechnik hinausgehen. Eine Zusammenfassung aller chromatographischen Methoden wurde von L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky⁵⁰⁾ gegeben und in neuester Zeit in dieser Zeitschrift im Rahmen der Aufsatzreihe „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“ von H. Brockmann⁵¹⁾.

⁵⁰⁾ Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2. Aufl., Wien 1938.

⁵¹⁾ Diese Ztschr. 53, 384 [1940].

Desorptionstrennung von Gasen.

Die Fähigkeit der Adsorptionsmittel, auf sehr feine Unterschiede im Bau der zu adsorbierenden Moleküle noch anzusprechen, hat es möglich gemacht, nicht nur feste Stoffe in Lösung, sondern auch Gase, insbes. die schwer trennbaren Gemische der flüchtigen Kohlenwasserstoffe, zu zerlegen. Man hatte zuerst versucht, die Gase bei tiefen Temperaturen zu adsorbieren und dann durch ein Gas höherer Adsorbierbarkeit fraktioniert zu desorbieren. Verfahren zur Trennung von Kohlenwasserstoffen, die nach diesem Prinzip ausgearbeitet worden sind, haben P. Schuftan⁵²⁾ sowie A. Eucken u. H. Knick⁵³⁾ ausgearbeitet. Reine Gase lassen sich nach diesen Verfahren nur schwer erhalten, da gleichzeitig mit der gewünschten Fraktion immer höher siedende Kohlenwasserstoffe ausgetrieben werden.

K. Peters u. W. Lohmar⁵⁴⁾ schlagen deshalb vor, die Gas-trennung durch fraktionierte Desorption im Vakuum auszuführen. Sie machen dabei von der Tatsache Gebrauch, daß Aktivkohle bei tiefen Temperaturen Kohlenwasserstoffe adsorbiert und daß die einmal festgehaltenen Gase nur oberhalb einer bestimmten Temperatur, der sog. Desorptionstemperatur, in meßbaren Mengen abgesaugt werden können. Die Apparatur besteht im einfachsten Falle aus einem mit gereinigter Aktivkohle gefüllten Kölbchen, in dem die Gase adsorbiert werden können, und den daran angeschlossenen Hochvakuum-pumpen, Büretten und der Schwebewaage nach Stock zur Bestimmung der Gasdichte. Unterhalb der Desorptionstemperatur gelingt es auch mit dem besten Vakuum nicht, meßbare Gasmengen von der Kohle abzusaugen. Die betreffenden Desorptionstemperaturen bestimmt man zweckmäßig, indem man bei tiefer Temperatur Adsorbate reiner Kohlenwasserstoffe an Aktivkohle herstellt, die man darauf im Hochvakuum langsam erwärmt. Der Punkt, an dem die Desorptionsgeschwindigkeit so weit gestiegen ist, daß man im Hochvakuum in nicht allzu langen Zeiträumen meßbare Gasmengen erhält, ist die Desorptionstemperatur. Aus praktischen Gründen verwenden Peters u. Lohmar keine Tieftemperatur-thermostaten, sondern nehmen die Desorption stufenweise in den leicht zugänglichen Kältebädern vor. Vorgeschlagen werden flüssige Luft, Aceton-Kohlensäureschnee, Eis-Kochsalz sowie Wasserbäder verschiedener Temperatur.

Die erreichte Gasreinigung ist sehr weitgehend, 1- bis 2malige Desorption eines durch Destillation im Vakuum vorgereinigten Rohgases genügen, um sehr reine Kohlenwasserstoffe darzustellen. Methan, Äthan, Propan, n-Butan, isobutan sind durch Desorption gereinigt worden, dabei war der erreichte Reinheitsgrad der Verbindungen so hoch, daß die Abweichungen von den berechneten Molekulargewichten in der Größenordnung von nur $\frac{1}{100}\%$ lagen. n-Butan und isobutan können getrennt werden. Die von Peters u. Lohmar ausgearbeitete Methode zur Reindarstellung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe verwendet Gasmengen bis zu 3 l. Am gleichen Ort sind jedoch auch Versuche zur Gastrennung mit kleineren Mengen beschrieben; dabei haben sie z. B. 75,5 cm³ eines synthetischen Gemisches von Methan, Äthan, Propan, und n-Butan getrennt. Sie erhielten bereits im ersten Arbeitgang 5 Fraktionen, von denen die erste reines Methan, die zweite Äthan mit 3,5% Methan, die dritte Propan mit 7,3% Äthan waren. Die vierte Fraktion bestand aus n-Butan mit 18% Propan, der Rest war reines n-Butan. Man sieht aus diesen Angaben, daß unter sonst gleichen äußeren Bedingungen mit steigendem Molekulargewicht die Schärfe der Trennung abnimmt. Jedoch hoffen R. Edse u. P. Hartek⁵⁵⁾ mittels des von ihnen an Stelle von Aktivkohle verwendeten Silicagels die Trennung noch auf schwerere Kohlenwasserstoffe bis etwa zum Oktan hin auszudehnen. An Stelle des Kölbchens hat sich bei ihren Arbeiten ein U-Rohr zur Aufnahme des Adsorptionsmittels bewährt; man erreicht damit größere Trennschärfe. Bemerkenswert ist, daß alle Versuche mit sehr geringen Gasmengen ausgeführt wurden, im Durchschnitt kamen nur 3 cm³ Mischung zur Anwendung, die auf 1 g Silicagel adsorbiert werden.

Eingeg. 27. Januar 1941. [A. 6.]

⁵²⁾ Gasanalyse in der Technik, Leipzig 1931.

⁵³⁾ Brennstoff-Chem. 17, 241 [1937].

⁵⁴⁾ Beilrft zu der Ztschr. des VDOh Nr. 25; auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 50, 40 [1937].

⁵⁵⁾ Ebenda 52, 32 [1939]; 53, 210 [1940].