

Reinigung von Lösungsmitteln für spektroskopische Zwecke

Nach Beiträgen von: G. Briegleb-Würzburg¹⁾,
M. Coenen-Ürdingen²⁾, H. Dannenberg-Tübingen³⁾,
J. Hengstenberg-Ludwigshafen a. Rh.⁴⁾, H.P. Kaufmann-
Münster⁵⁾, A. Luszczak-Wien⁶⁾, R. Mecke-Freiburg i.B.⁷⁾,

E. Merkel-Elberfeld⁸⁾, G. Milazzo-Roma⁹⁾, Pl. A. Plattner-
Zürich¹⁰⁾, O. Riestler-Ürdingen¹¹⁾, E. Schauenstein-Graz¹²⁾,
W. Schwarzscher-Wien¹³⁾ und E. Treiber-Graz¹⁴⁾ und
nach der Literatur¹⁵⁻⁵⁵⁾

bearbeitet von Prof. Dr. M. PESTEMER, Leverkusen

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen a. Rh.

Es wird eine systematische Übersicht über Laboratoriumsverfahren zur physikalischen und chemischen Reinigung von Lösungsmitteln für spektroskopische Zwecke gegeben. Ferner werden die UV- und IR-Durchlässigkeiten zahlreicher reiner Lösungsmittel und einige neue apparative Hilfsmittel mitgeteilt.

Bei der Aufnahme von Absorptionsspektren im Ultraviolett ist die Begrenzung nach kürzeren Wellenlängen einerseits durch das Material der optischen Apparatur, andererseits durch die vom Licht durchsetzten Medien bestimmt. Die Absorption des Quarzes und der Luft beginnt sich bei Wellenlängen unter 2000 Å bemerkbar zu machen. Mit Flußspat-Optik im Vakuum kann man noch bis zu 1200 Å Aufnahmen machen. Je weiter man nun von Substanzen die Spektren gegen kurze Wellen zu aufnehmen will, um so empfindlicher wird die Messung gegen Verunreinigungen, weil es bedeutend mehr in diesem Grenzgebiet selektiv absorbierende Molekeln gibt. (Molekeln mit Doppelbindungen, Sauerstoff-Bindungen, Schwefel-Bindungen u. a. m.).

Im Infrarot, wo sich die verschiedenen Kernschwingungen und ihre Oberschwingungen je nach Bindungsfestigkeit und beteiligter Masse in den verschiedensten Spektralgebieten überlagern, gibt es keine Lösungsmittel, die für den gesamten Bereich durchlässig wären. Man bevorzugt Lösungsmittel mit möglichst wenig Kernschwingungen, also niederatomigen Molekeln, wie CCl_4 und CS_2 , die, wie Bild 2 (s. u.) zeigt, nur in kleinen Bereichen Eigenabsorption haben. Hier stören besonders Verunreinigungen mit stark anregbaren Kernschwingungen, vor allen Spuren von Wasser oder Stoffe mit C-H-Bindungen oft schon in kleiner Konzentration.

Der Begriff „optisch rein“ ist also durchaus unterschiedlich für den ultravioletten und den infraroten Spektralbereich⁷⁾ und man wird immer spektroskopische Prüfungen in dem betreffenden Gebiet durchzuführen haben, um den Erfolg der angewandten Reinigungsmethode zu überprüfen, wobei die Operationen so lange zu wiederholen sind, bis die Messung der Lichtabsorption keine Veränderung mehr anzeigt, also, wie man sagt, optische Konstanz erreicht ist.

Zusammenfassend möge gesagt werden, daß die Apparaturen für die im folgenden angeführten Operationen grundsätzlich frei von Kork, Kautschuk, Schmier- und Dichtungsmittel sein müssen und ausschließlich aus geeignetem Geräteglas mit Schliffverbindungen bestehen sollen. Die Aufbewahrung der gereinigten Lösungsmittel soll nur in braunen Schliffflaschen erfolgen.

Bei der Reinigung von Quarzoptik ist zu beachten, daß Säurespuren hartnäckig an der Oberfläche festhalten und die Durchlässigkeit im äußersten UV beeinträchtigen können; man fügt dem vorletzten Spülwasser daher einige Tropfen Ammoniak zu und erwärmt es¹⁴⁾.

Sehr wichtig ist es, auf die Provenienz der Lösungsmittel zu achten. Da die Ausgangsmaterialien von sehr verschiedenem Reinheitsgrad sind, lassen sich nicht allgemein gültige Vorschriften ausarbeiten und es sind im folgenden eine große Reihe solcher von den einfachsten bis zu den eingehendsten angegeben. Es empfiehlt sich aber immer, von den reinsten im Handel erhältlichen Produkten auszugehen („Hexan oder Heptan aus Petroleum“ statt Petroläther, „DAB 6“, „pro analysi“, „purissimum“ usw.). Man erspart sich so oft sehr umständliche Operationen und kommt mit weniger Arbeitsgängen zum Ziel.

Physikalische Reinigungsmethoden

Besonders sei darauf hingewiesen, daß sorgfältige Durchführung der physikalischen Methoden, vor allem sorgfältiges Feindestillieren mit guten Kolonnen, Ausfrieren bei sorgfältiger Einhaltung der Temperatur und Behandeln mit Adsorp-

tionsmitteln (Tierkohle, Silicagel, Bleicherde) umständliche chemische Methoden ersparen oder abkürzen.

So konnte z. B. bei Petroläther¹⁰⁾ oder Isopropylalkohol⁸⁾ durch Rektifizieren allein genügende Durchlässigkeit erzielt werden.

Rektifizieren ist nur bei größeren Flüssigkeitsmengen nicht unter 1 l mit den üblichen Apparaturen mit Erfolg durchzuführen. Für das Arbeiten mit kleineren Mengen und für die Reinigung der zu untersuchenden Substanzen finden sich wertvolle Hinweise bei¹⁷⁾. Die übliche Laboratoriums-Rektifikation bedient sich Kolonnen mit Füllkörpern (z. B. Raschig-Ringen) oder Drahtnetzkolonnen nach Stadmann⁵¹⁾; auch einfaches Abdestillieren sollte immer unter Vorschaltung einer Kolonne erfolgen, eine einfache „Birnenkolonne“ nach Young oder eine Vigreux-Kolonne⁵¹⁾, die kaum Flüssigkeitsverluste verursachen, können dabei vorteilhaft verwendet werden.

Die Wasserfreiheit von Lösungsmitteln ist von größter Bedeutung bei Messungen im Infrarot⁷⁾ aber auch im Sichtbaren und Ultraviolett bei Substanzen, die hochempfindlich gegen geringen Wassergehalt sind, wie z. B. viele Cyanin-Farbstoffe²⁾.

Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen kann man das zugeschmolzene Gefäß, in dem man getrocknet hat, schon von vornherein mit einer Abbrechspitze versehen und dann nach Einkitten in einen Abbrechhahn, der an einer Hochvakuumapparatur angeschmolzen ist, direkt das Lösungsmittel von einer Na-K-Legierung weg auf die empfindliche Substanz destillieren. Vorher muß man natürlich das Lösungsmittel eingefroren und entlüftet haben¹⁾.

Zur extremen Wasserbefreiung hat sich die Umlaufapparatur nach⁵⁰⁾ bewährt (Bild 1).

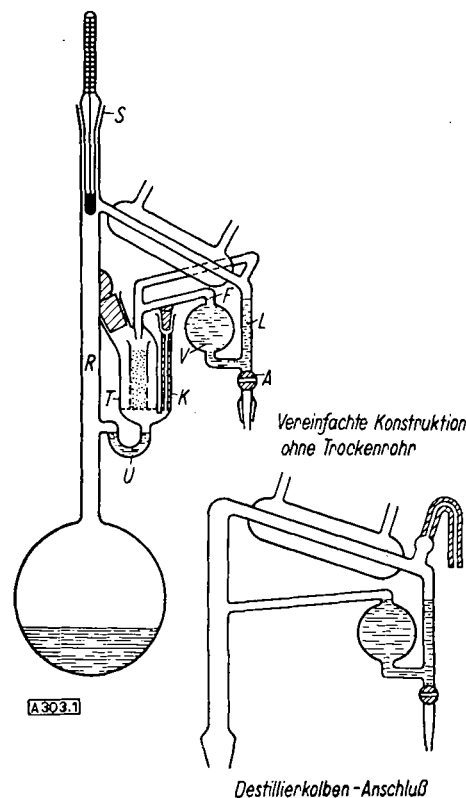


Bild 1. Lösungsmittel-Trockenapparatur nach Schupp und Mecke⁵⁰⁾

Arbeitsweise der Trockenanlage

Die Beschickung des Destillierkolbens erfolgt durch den Thermometerschliff S. Der Lösungsmitteldampf gelangt über das Rohr R in den Kühler. Das Kondensat fließt durch die Röhre L in das Auffanggerät V von etwa 60 cm³ Inhalt. Über dem Ablaufhahn A befindet sich das frische Destillat, während am Überlauf (F) das zuerst übergegangene Lösungsmittel über das P₂O₅ enthaltende Trockenrohr (T) in den Destillierkolben wieder zurückfließt. Auch in diesen wurde zur schnelleren Trocknung entgastetes P₂O₅ eingebracht, welches auf die Lösungsmittel bei den Siedetemperaturen von 77–80° C nicht chemisch wirkt. Durch das Trockenrohr kann gleichzeitig Luft nachgesaugt und getrocknet werden. Die Verbindung mit der Außenluft wird durch eine verschließbare Kapillare K hergestellt, um eine möglichst kleine Diffusionsfläche für den Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu erhalten. Der Abschluß des Rückfluß- und Trockensystems gegen Dampfstrom aus dem Rohr R wird durch ein U-Rohr erzielt. Durch Zirkulieren des Lösungsmittels in dieser Umlaufapparatur werden auch die Glaswandungen von etwa verbliebenen Wasserspuren befreit, da das trockene Lösungsmittel leicht Wasser aufnimmt und es wieder an das P₂O₅ abgibt. Die auf diese Art getrockneten Lösungsmittel können ohne Umgießen, welches immer mit Luftzutritt verbunden ist, unmittelbar in einen dicht angeschlossenen Meßkolben abgelassen werden.

Im übrigen soll das Trocknen der Substanzen statt mit dem oft angegebenen CaCl₂ vorteilhafter mit gegläutem Natriumsulfat durchgeführt werden. CaCl₂ ist in manchen organischen Lösungsmitteln merklich löslich und spaltet mit Wasser HCl ab⁷⁾. Weiters trocknet die flüssige Na-K-Legierung besser als reines Natrium, das sich leicht mit einer Haut von NaOH überzieht und dann nicht mehr voll wirkt¹⁾.

Unpolare Lösungsmittel lassen sich in völlig abgeschlossener Apparatur auch sehr gut mit ausgeheiztem Silicagel trocknen²⁾. Die Wasserfreiheit von Lösungsmitteln läßt sich sehr empfindlich durch Messungen der Dielektrizitätskonstante oder der Leitfähigkeit feststellen⁴³⁾.

In Tabelle 1 werden für die besprochenen Lösungsmittel die ungefähren Grenzen im UV angeführt, bis zu denen herab die nachfolgend angeführten Reinigungsverfahren die Durchlässigkeit zu erweitern vermögen.

| Lösungsmittel | korr. Kp. 760mm | Fp. | Durchlässigkeitsgrenze im Ultraviolett in Å | |
|-----------------------------|-------------------------|-------|--|---|
| | (23) u. Beilstein °C | | reines Handelsprod. ¹⁸⁾ | n.d. Reinigung, Schichtdicke ~ cm 0,3mm |
| Petroläther | 40–60 | | 2450 | |
| Ligroin | 60–120 | | | |
| n-Hexan | 68,7 | | | 1950 |
| n-Heptan | 98,4 | | | |
| n-Octan | 125,6 | | | |
| i-Octan | 116,0 | | | |
| Cyclohexan | 80,8 | 6,6 | 2750–2650 | 1950 |
| Hexahydrotoluol | 101 | | | |
| Decalin | 191,7 | | | 2100 |
| Benzol | 80,2 | 5,5 | | 2700 |
| Toluol | 110,8 | | | 2750 |
| Methylenchlorid | 40,7 | | | 2400 |
| Chloroform | 61,2 | | 2450 | |
| Tetrachlorkohlenstoff | 76,7 | | 2700 | 2570 |
| Schwefelkohlenstoff | 46,2–46,5 | | | 3400 |
| Methanol | 64,7 | | 2250 | |
| Äthanol 95% | 78,17 | | | |
| Äthanol abs. | 78,3 | | 2350 | |
| Propanol | 97,2–97,4 | | | |
| i-Propanol | 82,0–82,4 | | | |
| t-Butanol | 82,5 | 25,45 | | |
| t-Pentanol | 102,00 | | | |
| Diäthyläther | 34,6 | | 2250 | 2000 |
| Tetrahydrofuran | 64–67 | | | 2740 |
| | | | | (2440 bei 0,1cm) |
| Dioxan | 101,3 | 11,8 | | |
| Wasser | 100,0 | 0 | 2000 | 1850 |

Tabelle 1

Tabelle 2 und Bild 2 (umseitig) geben nach⁵⁴⁾ die Durchlässigkeits- und Anwendungsbereiche von Lösungsmitteln für das Infrarot wieder, welche durch einfache Rektifikation und Trocknung, wie oben beschrieben, hinreichend rein erhalten werden können.

| Spektralbereich cm ⁻¹ | μ | Gute Lösungsmittel | Weniger geeignete, aber noch brauchbare L. M. |
|-------------------------------------|-----------|---|---|
| | | | |
| 500–600 | 20–16,7 | Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dioxan, Methylformiat | Verschiedene |
| 600–700 | 16,7–14,3 | Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril | Methylformiat, Anisol, Pyridin, Dioxan |
| 700–800 | 14,3–12,5 | Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan, Dioxan, Nitromethan, Methylacetat | Äthylidenchlorid, Aceton |
| 800–900 | 12,5–11,1 | Äthylidenchlorid, Acetonitril | Schwefelkohlenstoff, Nitromethan, Methanol, Pyridin, Methylformiat, Aceton |
| 900–1000 | 11,1–10,0 | Schwefelkohlenstoff | Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methanol, Acetonitril, Methylformiat, Methylacetat, Aceton |
| 1000–1100 | 10,0–9,1 | Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform | Methylcyclopentan, Aceton, Methylformiat |
| 1100–1200 | 9,1–8,3 | Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylidenchlorid, Acetonitril | Cyclohexan, Chloroform, Aceton |
| 1200–1300 | 8,3–7,7 | Schwefelkohlenstoff, Acetonitril | Methylcyclopentan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Pyridin |
| 1300–1400 | 7,7–7,1 | Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Pyridin | Äthylendichlorid |
| 1400–1500 | 7,1–6,6 | Tetrachlorkohlenstoff | Chloroform |
| 1500–1600 | 6,6–6,2 | Cyclohexan, Methylcyclopentan, Benzol, Chloroform, Dioxan, Acetonitril, Methylacetat, Aceton | Methanol, Methylformiat |
| 1600–2000 | 6,2–5,0 | Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Acetonitril | Nitromethan, Methanol, Pyridin |
| 2000–2400 | 5,0–4,1 | Cyclohexan, Methylcyclopentan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Nitromethan, Äthylidenchlorid, Pyridin | Aceton, Anisol, Methanol |
| 2400–2800 | 4,1–3,6 | Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äthylidenchlorid, Acetonitril, Pyridin, Methylformiat | Aceton, Anisol |
| 2800–3200 | 3,6–3,1 | Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff | Benzol, Chloroform |

Tabelle 2

Lösungsmittel für das Infrarot nach Torkington u. Thompson⁵⁴⁾

Chemische Reinigungsmethoden

Bei den nachfolgenden chemischen Reinigungsverfahren sollen die zum Schütteln oder Rückflußkochen zugesetzten Flüssigkeiten etwa ein Viertel des Lösungsmittelvolumens betragen (Mengenangaben beziehen sich auf 1 l Lösungsmittel).

Als dipolmomentslose Flüssigkeiten werden aliphatische Kohlenwasserstoffe allen anderen Lösungsmitteln vorgezogen, weil sie den Zustand der gelösten Substanzen am wenigsten beeinflussen.

Petrolätherfraktionen („Hexan aus Petroleum“, „Heptan aus Petroleum“).

Bei guter Provenienz, möglichst frei von Cyclohexan, das leicht dehydriert wird, läßt sich ausreichende Durchlässigkeit bis 2180 Å durch Feindestillation über eine 150 cm hohe, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne erzielen. Die zwischen 50 und 70° C siedenden Bestandteile werden herausfraktioniert. Aus 25 l werden 3,5 l erhalten¹⁹⁾. Jedenfalls empfiehlt sich das Herausfraktionieren der durchlässigsten Anteile, bevor man mit Schwefelsäure chemisch weiter reinigt (s. u.), weil sonst der Verbrauch an Chemikalien zu groß und die Reinigung zu langwierig wird⁶⁾.

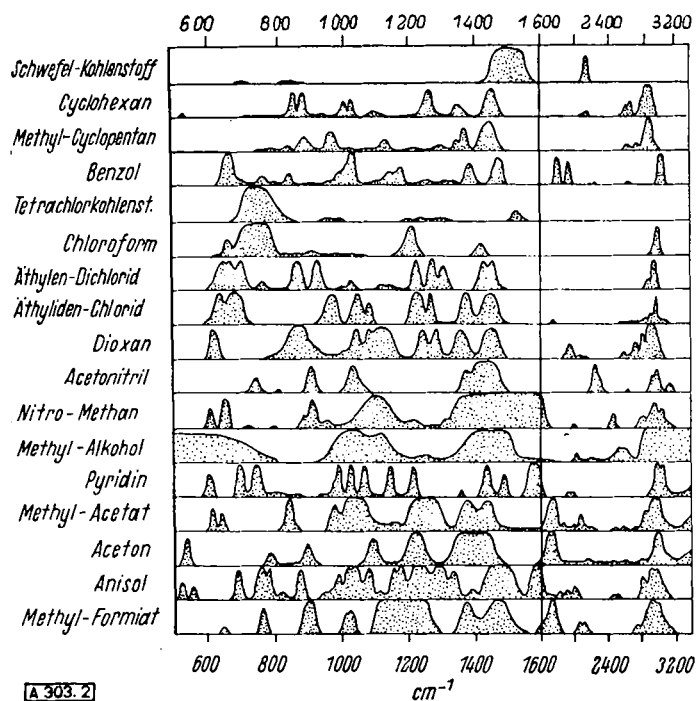


Bild 2

Durchlässigkeitsbereiche von Lösungsmitteln (0,1 mm Schichtdicke) im Infrarot nach Torkington und Thompson⁵⁴⁾

Als Vorreinigung kann Adsorption durch Silicagel verwendet werden, das aromatische Bestandteile zurückhält. Man läßt den Petroläther viermal durch eine 40 cm lange, jeweils frisch beschickte Säule mit Silicagel passieren⁹⁾. Eine durchgreifende Reinigung durch Adsorption wird in einer Säule von 120 cm Länge und 4 cm Durchmesser erzielt.

In die Säule sind über dem unteren Abschluß durch ein Porzellan-sieb und einen Bauseh Glaswolle 400 g aktiviertes Silicagel dicht eingebracht. Ein weiterer Bauseh von Glaswolle am oberen Ende schützt das Adsorptionsmittel davor, aufgewirbelt zu werden. Das Aufgießen erfolgt kontinuierlich durch einen Scheidetrichter so, daß das obere Ende der Kolonne nie trocken wird. Man fängt einzelne Fraktionen auf und prüft sie optisch, nachdem man vorher noch eine einfache Destillation durchgeführt hat. Eine Reinigung genügt bei guter Provenienz für 2 l n-Heptan, 4 l Isooctan, 0,5–1 l Skellysolve B, 2–2,5 l Skellysolve F oder 1–1,5 l Cyclohexan²⁸⁾.

Als meist angewandte chemische Reinigungsmethode hat sich mehrfaches Schütteln mit 100proz. Schwefelsäure und Abtrennen bewährt, so lange bis neu zugesetzte Säure nicht mehr gelb wird, weitere 12 h schütteln mit Schwefelsäuremonohydrat, abtrennen, je eine Stunde schütteln und abtrennen mit Wasser, 2% wäßriger NaOH, allfällig Durchschütteln mit Bleicherde filtrieren, 24 h Stehen über Kaliumcarbonat und fraktionieren^{5, 13), 22, 35, 41)}.

Statt des Schüttelns kann man mit $\frac{1}{10}$ Raumteil Schwefelsäure mehrere Monate stehen lassen und monatlich die Säure erneuern. Dann braucht man nur mehr etwa 8 h zu schütteln^{23a)}.

Eingehendere Verfahren schreiben nach der Schwefelsäurebehandlung Kochen am Rückflußkühler mit Aluminiumchlorid vor³⁰⁾, dann wird abgetrennt, mit destilliertem Wasser gewaschen, je einen Tag mit 10proz. Kalilauge, dann mit einem Gemisch von 2 Teilen 1 n Kaliumpermanganat und 1 Teil 10proz. Kalilauge und nachher einem Gemisch von 2 Teilen 1 n Kaliumpermanganat und 1 Teil 10proz. Schwefelsäure geschüttelt, mit destilliertem Wasser mehrmals ausgewaschen und über Natrium getrocknet und destilliert. Bei sehr undurchlässigen Fraktionen schüttelt man zuerst mit Nitriersäure und dann mit Schwefelsäure, destilliert ab und reduziert das Destillat mit 10 g Zinkstaub (besser Zinkwolle) und portionsweise zugesetzter konz. HCl unter kräftigem Schütteln, wäscht nachher mehrmals mit schwach angesäuertem Wasser nach²⁹⁾ und destilliert schließlich über konzentrierter Schwefelsäure ab^{29, 30)}. Gegen die Reinigung mit Nitriersäure wird jedoch eingewendet, daß die Reduktion und Entfernung der gebildeten Nitro-Verbindungen sehr schwierig durchzuführen ist^{6, 13)}.

Oktan, Heptan, Hexan

Bessere Durchlässigkeit erreicht man mit i-Octan und die beste mit n-Heptan oder n-Hexan als Ausgangsmaterial. Die obigen Reinigungsvorschriften können meist abgekürzt werden zu Schütteln mit Schwefelsäure, Waschen und Destillieren über Natrium³⁷⁾.

Eine sehr eingehende Reinigung besteht aus mehrstündigem Kochen mit Chlorsulfonsäure am Rückfluß, 3-maligem Waschen mit 10proz. wäßriger NaOH, Waschen mit Wasser und Trocknen durch CaCl_2 (besser Na_2SO_4)⁴²⁾ oder bei einer Nachreinigung durch dreimaliges Passieren einer langen Säule von Silicagel⁴⁸⁾.

Cyclohexan

Dasselbe Verfahren wird auch zur Reinigung von Cyclohexan verwendet²⁾. Als Vorreinigung oder Nachbehandlung empfiehlt sich fraktionierte Kristallisation^{37, 20)}, wobei es auf genaues Einhalten der Temperatur ankommt⁷⁾.

Da Cyclohexan leicht dehydriert wird, darf man keine anhydrid-haltige Schwefelsäure verwenden. Man kocht über Schwefelsäuremonohydrat, dem 1,5% Silbersulfat zugesetzt sind⁴⁸⁾, und verwendet ansonsten das bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen angewandte Verfahren. Besonders bewährt hat sich mehrfaches Destillieren über metallischem Natrium⁴⁴⁾.

Auch hier wird zur Trennung von Benzol Schütteln oder Rühren mit auf 50° erwärmter Nitriersäure angegeben, bis sich keine braunen Dämpfe mehr bilden^{23a)}. Cyclohexan ist darin praktisch unlöslich, während das gebildete Nitrobenzol einigermaßen löslich ist. Das im Cyclohexan verbleibende Nitrobenzol kann leicht durch Fraktionieren abgetrennt werden, oder durch Kochen mit SnCl_2 und HCl unter Rückfluß reduziert werden. Das Cyclohexan kann aus der sauren Lösung herausdestilliert werden⁵³⁾. Weiterbehandelt wird mit Schwefelsäure u.s.f., wie oben bei Petroläther angegeben.

Wegen der großen Neigung zum Dehydrieren empfiehlt es sich, besonders bei Cyclohexan auf chemische Reinigungsverfahren ganz zu verzichten und die ungesättigten Verbindungen durch Adsorption an Aktivkohle oder Silicagel zu entfernen und durch sorgfältige fraktionierte Kristallisation die Reinigung zu vollenden⁷⁾.

Dekalin

Decalin (Decahydronaphthalin), das sich sehr gut als Lösungsmittel für höhere Aromaten eignet, kann durch Aufkochen über wasserfreiem Aluminiumchlorid und Destillieren vorgereinigt werden¹⁴⁾. Es wird zweimal mit 7% rauchender Schwefelsäure geschüttelt (u. U. einige Tage lang!) oder am Wasserbad gerührt, mit Wasser, 10proz. wäßriger NaOH und Wasser gründlich gewaschen und über Na-draht (Na-K-Legierung) getrocknet und destilliert²³⁾. Rückflußkochen und mehrfaches Destillieren über Natrium verbessert die Durchlässigkeit⁴⁴⁾.

Benzol

Benzol läßt sich durch Schütteln mit Raney-Nickel von Thiophen befreien²⁵⁾. Als Vor- oder Nachreinigung läßt sich vorteilhaft fraktionierte Kristallisation anwenden.

Zur Reinigung von Benzol oder Toluol schüttelt man zweimal mit Schwefelsäuremonohydrat, wäscht mit Wasser, trocknet über CaCl_2 (besser Na_2SO_4), filtriert ab und destilliert über Natriumdraht^{11, 23a)}.

Ein anderes Verfahren besteht im Destillieren über wasserfreiem Aluminiumchlorid, Waschen mit Wasser, Kochen über HgO und Essigsäure am Rückfluß zweimal 2 h lang, Waschen mit Wasser, Schütteln mit wäßriger KOH, Abtrennen, längere Zeit mit konz. Schwefelsäure Schütteln, Waschen mit wäßriger KOH, Abtrennen, über Natrium Rektifizieren¹⁴⁾.

Chloroform

Chloroform wird mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Phosphorpentoxyd destilliert, 15 min mit wasserfreiem Kaliumcarbonat am Rückfluß gekocht

und abdestilliert^{20, 22}). An Stelle des Schüttelns mit Schwefelsäure kann auch die Reinigung über das Salicylid-chloroform treten²⁴) oder 24stündiges Schütteln mit Wasser, bei stündlichem Wasserwechsel. Chloroform ist zersetzlich unter Abspaltung von Salzsäure und hält sich auch in brauner Flasche höchstens eine Woche. Es kann über einige Monate haltbar gemacht werden, wenn man wasserfreies Kaliumcarbonat zusetzt und vor Gebrauch die nötige Menge abdestilliert³).

Methylenchlorid

reinigt man nach derselben Arbeitsvorschrift.

Tetrachlorkohlenstoff

Tetrachlorkohlenstoff ist häufig außer mit Schwefelkohlenstoff mit Trichloräthylen und Chloroform verunreinigt, welches sich im Licht neben HCl aus feuchtem CCl₄ bildet⁷). Man sättigt mit Chlorgas und läßt zwei oder drei Stunden am hellen Licht stehen. Der Vorgang wird wiederholt, bis die Farbe des Chlors bestehen bleibt. Dann wird der Chlor-Überschuß durch Schütteln mit Soda entfernt und mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Trocknen durch zweimaliges Destillieren über Calciumchlorid, 1 h Stehen über Phosphorpentoxyd, abgießen und destillieren²¹). Einfacher reinigt man CCl₄ durch Schütteln oder Rückflußkochen mit alkoholischer Natronlauge und Waschen mit viel Wasser von Schwefelkohlenstoff und weiter, wie bei Chloroform beschrieben^{20, 22, 23, 14}). (Die Chlorkohlenwasserstoffe dürfen wegen Explosionsgefahr nicht über Alkalimetall abdestilliert werden!).

Schwefelkohlenstoff

Schwefelkohlenstoff guter Provenienz (p. A.) wird von Ceresin abdestilliert und ein zweites Mal von gebranntem Calciumchlorid³⁷). Sonst reinigt man durch Schütteln mit 5 g gepulvertem Sublimat und etwas Quecksilber, Waschen mit Wasser, Fraktionieren über CaO, 12 h über konz. Salpetersäure stehen lassen, Waschen mit Wasser, Fraktionieren über Phosphorpentoxyd¹⁴).

Alkohole

Bei der Anwendung von Alkoholen als Lösungsmittel muß man sich bewußt sein, daß sie bei Substanzen, mit denen sie Wasserstoffbrücken bilden können, das Spektrum sehr stark verändern können⁷).

Zur Trocknung von Alkoholen empfiehlt es sich nicht, CaCl₂ zu verwenden, sondern Natrium-alkoholat und Natriumsulfat⁷). Alkohole, in CCl₄ usw. gelöst, wirken auf Metalle etwas korrodierend⁷).

Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol werden einen Tag mit 1 g Jod in wenig Natriumhydroxyd-Lösung stehen gelassen, dann langsam in 10proz. Silbernitrat-Lösung gegossen, mit dem gebildeten Silberhydroxyd mehrere Stunden geschüttelt und darüber destilliert²²). Oder man läßt 1 Tag mit 1 g Jod stehen, fraktioniert und destilliert dann nochmals über feinen Zinkstaub oder besser über Zinkwolle^{33, 41}). Als Vor- oder Nachreinigung kann man mit Tierkohle schütteln und abfiltrieren^{14, 40}).

Ein sehr wirkungsvolles Verfahren zur Reinigung und Trocknung der Alkohole ist die Behandlung mit Aluminiumamalgam. Dazu wird Aluminiumgrieß mit Methanol entfettet, mit Natronlauge angeätzt und mit destilliertem Wasser einige Male gespült bis keine wesentliche alkalische Reaktion mehr festzustellen ist (mit Lackmuspapier prüfen!). Dann übergießt man den Aluminiumgrieß mit Quecksilberchlorid-Lösung und schüttelt zwei min lang. Jetzt wird schnell hintereinander mit destilliertem Wasser, Methanol purum und trockenem Äther gespült. Das so gewonnene Aluminiumamalgam wird zwischen sauberem Fließpapier getrocknet. Dabei muß eine starke Erwärmung auftreten, die die Wirksamkeit des Amalgams anzeigt. Das von Äther freie Aluminiumamalgam wird zu dem Alkohol gegeben und mit ihm zusammen 4–5 h nicht über 45° erhitzt

und dann destilliert. Eine Destillation über Sulfanilsäure schließt sich an. Der so getrocknete Alkohol ist im allgemeinen 99,99-proz.^{23a}).

Methylalkohol wird zur Entfernung der Basen durch eine Adsorptionssäule von saurem Wofatit laufen gelassen, destilliert, über Calciummetall stehen gelassen und feindestilliert³). Die Trocknung kann auch über blankem Magnesium oder Aluminiumamalgam erfolgen und durch darauffolgende Destillation über getrockneter Sulfanilsäure^{35, 37}). Besonders reines und trockenes Methanol erhält man nach Vortrocknen mit Na₂SO₄ durch Zirkulation in der Umlaufapparatur (Bild 1) mit Aktivkohle im Trockenrohr T und geglühtem CaO p. A. im Rundkolben⁷).

Äthylalkohol. Feinsprit guter Provenienz, der nicht durch Destillieren mit Benzol getrocknet wurde, kann schon nach einmaliger Destillation genügend ultraviolett durchlässig sein¹⁰).

Eine eingehendere Reinigungsvorschrift schreibt 2 h Kochen mit 2proz. Schwefelsäure und Abdestillieren vor, worauf zur Entfernung von Säuren und Estern mit 10 g festem Kaliumhydroxyd gekocht und abdestilliert wird. Zur Entfernung von Aldehyd behandelt man den Alkohol mit Silberoxyd, indem man 5 g Silbernitrat in einer kleinen Menge Wasser löst und die heiße Lösung in etwa 600 cm³ Alkohol gießt. Ferner löst man 5 g reines Ätzkali in wenig Wasser und gießt die Lösung in 400 cm³ Alkohol. Wenn die beiden Lösungen kalt sind, so schichtet man vorsichtig die etwas leichtere Ätzkali-Lösung über die Silbernitrat-Lösung und läßt sie über Nacht stehen. Darauf wird die Mischung in der Schüttelmaschine geschüttelt. Man destilliert dann den Alkohol unter Zusatz von 50 g Ätzkalk und abermals über 2 g trockner Weinsäure⁴¹).

Wenn der Alkohol wasserfrei sein soll, so führt man vor der erstgenannten Operation die übliche Trocknung über Calciumoxyd durch. Wird diese aber, wie üblich, bei Luftzutritt durchgeführt, so leidet dabei die Durchlässigkeit, offenbar infolge Entstehens von Oxydationsprodukten. Es wird daher empfohlen, statt dessen 25 cm³ 12 normale Schwefelsäure zuzugeben, die Mischung einige Stunden am Rückfluß zu kochen und über eine Kolonne abzudestillieren, hernach mit 20 g Kaliumhydroxyd und 10 g Silbernitrat am Rückfluß zu kochen und abzudestillieren und schließlich eine Woche über aktivem Aluminiumamalgam (s. oben) stehen zu lassen und abzudestillieren^{16, 39}).

i-Propanol, t-Butanol und t-Pentanol werden mit 2% Natrium versetzt und nach Beendigung der Reaktion ein- oder zweimal destilliert. t-Butanol wird durch Ausfrieren vorge-reinigt³⁷). Ein schnelles Verfahren zur Reinigung von t-Butanol besteht darin, daß man den Rohalkohol, der bis zu 25% Wasser enthalten darf, mit der Hälfte seines Gewichtes von frischgebranntem Chlorcalcium versetzt, 20 min schüttelt, filtriert und von einer eventuell entstandenen, mit Chlorcalcium gesättigten Wasserschicht trennt. Der Alkohol kristallisiert bereits beim Filtrieren. Reinheit, falls das Butanol nur mit Wasser verunreinigt war, mindestens 99,98 %^{23a}).

Diäthyläther

Diäthyläther guter Provenienz kann nach einmaliger Destillation über Natriummetall hinreichend durchlässig sein¹⁹).

Sonst reinigt man durch Kochen am Rückfluß mit 20 g Zinn(II)-chlorid und 10 g festem Kaliumhydroxyd (in rotulis) eine Stunde lang, destilliert ab, läßt 12 h über Natriumdraht (oder Na-K-Legierung) stehen, destilliert ab und destilliert ein zweites Mal über frischem Natriumdraht³). Oder man entfernt die Peroxyde in einer Vorreinigung durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Eisen(II)-sulfat⁴⁸). Dann kann man mit 10proz. wäßriger Natriumcarbonat-Lösung 12 h schütteln, abtrennen, über Calciumchlorid (besser Natriumsulfat) trocknen und sorgfältig fraktionieren^{23, 27}).

Eine gründlichere Reinigung erfolgt durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat und Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat, dann mit Wasser, ferner mit 50proz. Schwefelsäure, Trocknen über Calciumchlorid (besser Natriumsulfat), Schütteln mit einigen Gramm Quecksilber, Trocknen über Na-Draht (oder Na-K-Legierung) und Fraktionierung^{48, 49, 52}).

Wegen Explosionsgefahr durch Peroxyd-Bildung sei vor zu großer Einengung von Destillationsrückständen gewarnt!

Die Haltbarkeit beträgt in brauner Flasche einige Wochen. Für längere Aufbewahrung läßt man über Natriumdraht (K-Na-Legierung) stehen und destilliert jeweils die benötigten Mengen vor Gebrauch. Haltbarkeit einige Monate³⁾.

Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran wird neuerdings mit gutem Erfolg für manche sonst schwerlösliche Stoffe verwendet. Wenn das Ausgangsprodukt stärker wasserhaltig ist, so schüttelt man zunächst mit Kaliumhydroxyd in rotulis, von denen man so viel zusetzt, daß die sich bildende untere wäßrige Phase mindestens 50proz. ist. Dann ist die obere Phase nur mehr $\frac{1}{2}$ proz. an Wasser und man trennt ab. Zur Reinigung wird es 1 h lang am Rückflußkühler über 130 g Kaliumhydroxyd (in rotulis) erhitzt. Eine eingehende Reinigungsvorschrift sieht Auskochen und etwas Calciumhydrid durch zwei Tage und Abfiltrieren über ein trockenes Faltenfilter vor^{23a)}. Bei der darauf folgenden Destillation werden 150 cm³ Vorlauf und 200 cm³ Rückstand weggenommen, die bei der nächsten Reinigung wieder zugegeben werden können. Die erhaltenen 650 cm³ Tetrahydrofuran sind frei von Aldehyden und praktisch wasserfrei. Falls vollkommene Wasserfreiheit verlangt wird, muß noch einmal über Natrium getrocknet werden⁴⁾. Aufbewahrt wird am besten unter Luftabschluß in vollgefüllten Flaschen^{23a)}.

Es ist zu beachten, daß jedenfalls ein hinreichend großer Rückstand beim Destillieren zurückgelassen wird. Bei zu starkem Einengen besteht Explosionsgefahr durch die sich bildenden Peroxyde⁴⁷⁾.

Dioxan

Dioxan wird mit 13 cm³ 37proz. Salzsäure und 100 cm³ Wasser unter Durchleiten eines Stickstoff-Stroms etwa 12 h lang im Ölbad (115–120° C) am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit zur Entfernung der Säure und des Wassers mit festem Ätzkali (in rotulis) geschüttelt. Ätzkali wird sodann in kleinen Portionen zugegeben, bis sich bei weiterem Zugeben in der sich bildenden wäßrigen Schicht nichts mehr löst. Nach deren Abtrennen wird nochmals mit Ätzkali behandelt. Dann wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit so viel Natrium am Rückflußkühler gekocht, bis auch nach längerer Zeit unangegriffenes blankes Natrium in der Flüssigkeit schwimmt. Das Dioxan wird unter Feuchtigkeitsausschluß über Kolonne innerhalb weniger $\frac{1}{100}$ Grade fraktioniert. Schließlich wird es unter Schütteln zu $\frac{2}{3}$ ausgefroren und von der Mutterlauge ($\frac{1}{3}$) abgetrennt, bis der Schmelzpunkt des reinen Dioxans erreicht ist³⁶⁾.

Bei Gegenwart nur geringer Mengen Glykolacetal kann die Salzsäure-Behandlung fortfallen und das Dioxan unmittelbar mit 20 g Natrium erhitzt werden. Die Salzsäurebehandlung ist aber notwendig, wenn beim Erhitzen mit Natrium braune Krusten gebildet werden^{23a)}. An die Behandlung mit Natrium können Destillationen über Magnesium-Band und eine weitere über Sulfanilsäure angeschlossen werden³⁴⁾.

Nach einer anderen Vorschrift wird technisches Dioxan mit kaustischem NaOH am Rückfluß gekocht, über BaO getrocknet und über einer Na-Pb-Legierung fraktioniert. Die Mittelfraktion wird in flüssigem NH₃ gelöst und zur Entfernung reduzierbarer Verunreinigungen mit metallischem Na behandelt. Nach dem Abdestillieren des NH₃ wird es wiederum destilliert und über einer Na-Pb-Legierung aufbewahrt, von der es nach Bedarf abdestilliert wird^{23, 38)}.

Auch bei Dioxan sei wegen möglicher Explosionsgefahr aus den gleichen Gründen wie bei Diäthyläther und Tetrahydrofuran vor zu großer Einengung von Destillationsrückständen gewarnt⁷⁾.

Wasser

Wasser ist meist nach zweimaliger Destillation hinreichend durchlässig¹⁶⁾. Zur Reinigung wird es zuerst mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure und dann über Bariumhydroxyd über einen Silber-, Platin- oder Quarzkühler destilliert^{20, 22)}.

Wäßrige Salzsäure

Wäßrige Salzsäure bildet durch Oxydation an Luft und Licht leicht selektiv absorbierende Stoffe (Chlor, Trichlorwasserstoffsäure), die durch Schütteln mit molekularem Silber und Destillieren, bzw. Übertreiben des Chlorwasserstoffs entfernt werden können³²⁾.

Alkalilauge

Alkalilauge läßt man in konzentrierter wäßriger Lösung in Geräteglas mehrere Tage stehen, bis sich vorhandenes Eisen(III)-hydroxyd als Schlamm am Boden abgeschieden hat. Nach Abhebern ist die Lauge gut ultraviolett durchlässig und kann beliebig mit reinem Wasser verdünnt werden³⁾.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Mecke-Freiburg i. Br. für die Durchsicht des Manuskripts, Herrn Dr. W. Foerst für die Anregung zu dieser Arbeit und den Herren: G. Balz-Stuttgart, K. Boedeker-Frankfurt a. M., L. Brooker-Rochester, M. Calvin-California, J. W. Cook-Glasgow, K. Dimroth-Marburg a. d. Lahn, H. J. Eichhoff-Mainz, L. Fuchs-Wien, J. Hübner-Braunschweig, H. Kaiser-Dortmund, L. Kahovec-Graz, P. Karrer-Zürich, K. W. F. Kohlrausch-Graz, G. Kortüm-Tübingen, W. Lüttke-Freiburg i. Br., W. Maier-Freiburg i. Br., G. Scheibe-München und W. Siebert-Mannheim-Waldhof für ihr Interesse und ihre wertvollen Hinweise.

Eingeg. am 15. Juni 1950

[A 303]

Literatur

Zusammenfassende Angaben:

- ¹⁵⁾ W. R. Brode, Chemical Spectroscopy (2. nd. ed. New York, John Wiley u. Sons, Inc. 1943).
- ¹⁶⁾ G. R. Harrison, R. C. Lord u. J. R. Loofbourow, Practical Spectroscopy (New York, Prentice-Hall Inc. 1948).
- ¹⁷⁾ K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren (Bd. 9/VI Hand- u. Jahrb. d. Chem. Physik, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1943) bearb. von L. Kahovec.
- ¹⁸⁾ H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. (6. Aufl. Springer, Wien, 1938) S. 8ff.
- ¹⁹⁾ G. Reddell in J. Houben, „Die Methoden der organischen Chemie“, 3. Aufl. Verlag Thieme Leipzig) Bd. 1 (1925) S. 282.
- ²⁰⁾ G. Scheibe, „Photographische Absorptionsmethoden“ (Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. II, Teil 2, Heft 10, Urban u. Schwarzenberg, Berlin u. Wien, 1931).
- ²¹⁾ F. Twyman u. C. B. Allsopp, The Practice of Absorption Spectrophotometry (2nd. ed. London, Adam Hilger Ltd. 1934). 3rd. ed.: G. F. Lothian: Absorption Spectrophotometry (Hilger a. Watts. Ltd., London 1949).
- ²²⁾ J. Weigert, Optische Methoden der Chemie (Leipzig 1927), vgl. L. Light, Z. physik. Chem. 122, 417 [1926].
- ²³⁾ A. Weißberger u. E. Proskauer, Organic Solvents (Oxford, Clarendon Press, 1935).
- ^{23a)} K. L. Wolf u. Trieschmann: Prakt. Einf. i. d. physikal. Chem. 2. Aufl. (J. A. Barth, Leipzig, 1950); Anhang.

Einzelangaben:

- ²⁴⁾ R. Anschütz, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3512 [1892].
- ²⁵⁾ J. Bougolt, E. Cattelain u. P. Chabrier, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208, 657 [1939]; Bull. Soc. chim. France (5) 6, 34 [1939].
- ²⁷⁾ A. Castille u. V. Henri, Bull. Soc. Chim. Biol. 6, 299 [1924].
- ²⁸⁾ M. M. Graff, T. T. O'Conner u. E. L. Skau, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. 16, 556 [1944].
- ²⁹⁾ L. Fuchs, Spectrochim. Acta 2, 243 [1942].
- ³⁰⁾ P. Großmann, Z. physik. Chem. 109, 327 [1924].
- ³¹⁾ H. v. Halban u. M. Litmanowitsch, Helv. chim. Acta 26, 771 [1943].
- ³²⁾ A. Hantsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1096 [1926].
- ³³⁾ L. Harris, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1941 [1933].
- ³⁴⁾ W. Herold, Z. physik. Chem. B 16, 220 [1932].
- ³⁵⁾ W. Herold u. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. B. 12, 182 [1931].
- ³⁶⁾ K. Hess u. H. Frahm, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2629 [1938].
- ³⁷⁾ E. G. Hoffmann, Z. physik. Chem. (B) 53, 179 [1943].
- ³⁸⁾ C. A. Krans u. R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 55, 21 [1933].
- ³⁹⁾ Ph. A. Leighton, R. W. Cray u. L. T. Schipp, J. Amer. Chem. Soc. 53, 3019 [1931].
- ⁴⁰⁾ H. Ley u. G. Wingchen, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 518 [1934].
- ⁴¹⁾ A. Lüthy, Z. physik. Chem. 107, 287 [1923].
- ⁴²⁾ J. Mair, J. Res. Nat. Bur. Stand. 9, 457 [1932].
- ⁴³⁾ R. Mecke u. R. L. Schupp, Z. Elektrochem. 51, 40 [1948]; 52, 54 [1948]; R. Mecke u. H. Zeininger, ebenda 52, 49 [1948]; 53, 12 [1949]; 54, 174 [1950].
- ⁴⁴⁾ E. Mayer-Pitsch u. H. Troger, Z. Elektrochem. 47, 60 [1941].
- ⁴⁵⁾ M. Pestemer, A. J. K. Schmidt, L. Schmidt-Wilgut u. F. Manchen, Mh. Chem. 71, 432 [1938], bzw. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 11b 147 60 [1938].
- ⁴⁶⁾ J. R. Platt, I. Rusoff u. H. B. Klevens, J. chem. Physics 11, 535 [1943].
- ⁴⁷⁾ H. Rein, diese Ztschr. 62, 120 [1950].
- ⁴⁸⁾ G. Scheibe u. H. Grieneisen, Z. physik. Chem. B 25, 52 [1933].
- ⁴⁹⁾ G. Scheibe, F. May u. H. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1330 [1924].
- ⁵⁰⁾ R. L. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 54 [1948].
- ⁵¹⁾ F. Stage, Kolonnen zur Laboratoriumsdestillation, Angew. Chem. B 19, 175 [1947]; vgl. auch die einfache Anwendung von Drahtnetzfüllkörpern nach H. Kooch u. H. V. Raay, Chem.-Ing.-Technik 22, 172 [1950] u. R. Schlatterer, ebenda 22, 174 [1950].
- ⁵²⁾ W. Strecker u. R. Spitaler, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1774 [1926].
- ⁵³⁾ J. Timmermans u. F. Martin, J. chim. physique 23, 733 [1926].
- ⁵⁴⁾ P. Torkington u. H. W. Thompson, Trans. Farad. Soc. 41, 184 [1945].
- ⁵⁵⁾ E. Werner, Analyst. 58, 335 [1933].