

Reinigung von Lösungsmitteln für spektroskopische Zwecke

II. Teil¹⁾

Bearbeitet von Prof. Dr. M. PESTEMER

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen a. Rh.

Reinigungsvorschriften für n-Heptan, Isopentan, 3-Methylpentan, Methylcyclohexan, Chloroform, Äthanol, Diäthyläther, Essigsäureäthylester, Pyridin und Anilin werden mitgeteilt und die Durchlässigkeitsbereiche verschiedener Substanzen zwischen 15 und 25 μ zusammengefaßt. Auch bestimmte wäßrige Lösungen anorganischer Salze vermögen organische Substanzen zu lösen (Lyotropie) und können in der Spektroskopie verwendet werden. Die Empfindlichkeit spektroskopischer Methoden gegen Verunreinigungen ist mehrfach zu Reinheitsprüfungen verwendet worden.

Die vorstehende Veröffentlichung von G. Hesse und H. Schildknecht²⁾ über die Reinigung von Kohlenwasserstoffen gibt den Anlaß, die im ersten Teil dieser Arbeit¹⁾ zusammengestellte Sammlung von Reinigungsvorschriften durch inzwischen bekannt gewordene weitere Angaben zu ergänzen.

Aliphaten

Für aliphatische Kohlenwasserstoffe bietet die Arbeit von Hesse und Schildknecht infolge der Anwendung käuflicher Adsorptionsmittel ein einfacheres Verfahren an als das von W. J. Potts jr.³⁾. Nach diesem werden n-Heptan, Isopentan, 3-Methylpentan oder Methylcyclohexan 4 h mit Schwefelsäure kräftig gerührt, zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und über wasserfreiem Calciumsulfat getrocknet. Dann läßt man sie eine Silicagelsäule von 18 Zoll Länge und 1 Zoll Durchmesser passieren. Da die Behandlung mit Silicagel eine geringere Wirkung hat, wenn das Gel und der Kohlenwasserstoff nicht absolut trocken sind, muß das Silicagel zuvor bei 350 °C 12 h in seiner Glaskolonne in einem Ofen aktiviert und in feuchtigkeitsfreier Atmosphäre abgekühlt werden. Der Kohlenwasserstoff wird mit Natrium-Draht eine Stunde am Rückfluß gekocht und dann über eine Kolonne über frischem Natrium und unter Feuchtigkeitsausschluß direkt in die chromatographische Säule destilliert. [50% Durchlässigkeit bei n-Heptan und 3-Methylpentan bei 2080 Å (48000 cm⁻¹), bei Isopentan bei 2170 Å (46000 cm⁻¹) und nach wiederholter Chromatographie bei 1900 Å (52500 cm⁻¹), bei Methyl-c-hexan bei 2220 Å (45000 cm⁻¹)]. Von besonderer Bedeutung ist die Reinigung über Silicagel für Messungen im fernen (Vakuum-)Ultraviolett. L. C. Jones jr. und L. W. Taylor⁴⁾ geben für mit Silicagel percoliertes n-Heptan die Durchlässigkeitsgrenze für 0,5 mm bei 1740, für 0,1 mm bei 1715 Å an. Für extreme Reinheitsforderungen bei größeren Schichtdicken kann es nach D. F. Evans^{5b)} wichtig sein, daß Hexan und Cyclohexan besser durchlässig sind, wenn sie Sauerstoff-frei sind. Das wird durch Durchblasen von reinem Stickstoff oder durch Aufkochen bzw. frisches Destillieren leicht erreicht. Die Absorption des gasförmigen Sauerstoffs setzt bei 2700 Å ein und kann in Lösung intensiver sein als im Gaszustand.

Ligroin (Petroläther-Fractionen)

F. Gasparotti⁴⁾ gibt eine Übersicht der chemischen Reinigungsverfahren (ähnlich wie Teil I dieses Berichtes). In der Diskussion empfehlen A. Luszczak und F. X. Mayer mehrfaches Schütteln mit kleinen Portionen 100proz., schwach rauchender Schwefelsäure, bis das Säuregemisch nicht mehr oder nur schwach gelb gefärbt ist; hierauf wäscht man nacheinander mit konz. Schwefelsäure, destilliertem Wasser, 2% Natronlauge, destilliertem Wasser,

trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat, schüttelt mit Bleicherde, filtriert und destilliert. (Endabsorption erst ab 2000 Å).

Chloroform

Nach R. A. Vroom⁵⁾ ist es nicht günstig, Chloroform mit Schwefelsäure zu behandeln, weil die Resultate infolge Phosgen-Bildung nicht reproduzierbar sind. Es genügt ein einfaches Verfahren: Waschen mit Wasser, Trocknen über Calciumchlorid, Abfiltrieren und Destillieren.

Äthanol

(95% oder absolut)

Der Alkohol zeigt nach C. M. Moser⁶⁾ unbehandelt bei 2200 Å eine Durchlässigkeit von 46% bzw. 60%. Nach Rückflußkochen mit verdünnter Schwefelsäure und Abdestillieren, Behandeln mit Silberoxyd und nochmaliger Destillation steigt die Durchlässigkeit auf 67,5 bzw. 62,3%. Dabei wurden bei jeder Destillation die ersten und letzten 15% verworfen.

Diäthyläther

Er wird nach V. Zanker⁷⁾ durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat und Kaliumhydroxyd von Aldehyden befreit. Anschließend werden die Peroxyde durch mehrmaliges Ausschütteln mit einer wäßrigen Lösung von Eisen(II)-sulfat und Natriumhydroxyd entfernt. Geringe Mengen Vinylalkohol beseitigt man durch Behandeln mit gesättigter Lösung von Kaliumhydrogencarbonat und gesättigter Quecksilber(II)-chlorid-Lösung. Es wird mehrmals mit Wasser gewaschen und der reine Äthyläther mit etwa 2% Wassergehalt durch Destillation gewonnen. Der Äther bleibt über festem Eisen(II)-sulfat und Natriumhydroxyd stehen und wird vor Gebrauch destilliert.

Essigsäureäthylester

Nach Angaben von G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun⁸⁾ ist Essigsäureäthylester bis 2500 Å (40000 cm⁻¹) durchlässig, wenn er nach G. Bredig und R. Bayer⁹⁾ zunächst zur Entfernung des Alkohols mit Wasser heterogen destilliert wird. Dann wird der Ester-Anteil mit Phosphor-pentoxyd getrocknet und mehrfach über Phosphor-pentoxyd destilliert. ($K_{p_{760\text{ mm Hg}}}$: 77,06° ± 0,03 °C).

Pyridin und Anilin

In einer kleinen Übersicht über Lösungsmittel für Spektroskopie weist A. M. G. Rutten^{10a)} unter anderem auf die Reinigungsvorschriften für Anilin und Pyridin von L. Marchlewski und J. Pizlo^{10b)} hin:

⁵⁾ R. A. Vroom, Privatmittel. Institut für organ. Chemie, Universität Leiden, Niederlande.

⁶⁾ C. M. Moser, Nature [London] 167, 656 [1951].

⁷⁾ V. Zanker, Z. physik. Chem. 200, 250 [1952].

⁸⁾ G. Kortüm, W. Theilacker u. V. Braun, Z. physik. Chem. N. F. 2, 179 [1954].

⁹⁾ G. Bredig u. R. Bayer, Z. physik. Chem. 130, 16 [1927].

^{10a)} A. M. G. Rutten, Chem. pharm. Technik 8, 37, 57 [1952].

^{10b)} L. Marchlewski u. J. Pizlo, Bull. Acad. Polon. Sciences Lettres, Ser. A. 1934, 22.

¹⁾ I. Teil: M. Pestemer u. a., diese Ztschr. 63, 190 [1951].

²⁾ G. Hesse u. H. Schildknecht, diese Ztschr. 67, 737 [1955].

³⁾ W. J. Potts jr., J. chem. Physics 20, 809 [1952].

^{4a)} L. C. Jones jr. u. L. W. Taylor, Anal. Chem. 27, 228 [1955].

^{4b)} D. F. Evans, J. chem. Soc. [London] 1953, 345.

⁵⁾ F. Gasparotti, Spektrochim. Acta 5, 170 [1952].

Pyridin

Das Handelsprodukt wird durch mehrfaches Umkristallisieren des Komplexes mit Quecksilber(II)-chlorid aus Wasser gereinigt, der Komplex mit Natronlauge zersetzt und das Pyridin abdestilliert. Es wird einige Tage über Kaliumhydroxyd getrocknet und nochmals fraktioniert. Kp: 115,8°C; durchlässig im UV bis 2750 Å, im IR zwischen 3,6 und 5,0, 7,1 und 7,7 μ .

Anilin

Die Mittelfraktion eines destillierten Handelsproduktes wird in Äther gelöst und einen Tag über Kaliumhydroxyd stehen gelassen. Dann destilliert man den Äther ab, trennt das Anilin vom Kaliumhydroxyd und kocht es einige Zeit mit Zink unter Rückfluß. Schließlich wird die Fraktion mit dem Kp: 183,7°C herausrektifiziert. Durchlässigkeit im UV bis 3200 Å.

Wäßrige Salzlösungen

Besonders hingewiesen sei auf die Erscheinung der Lyotropie, nach der gesättigte wäßrige Salzlösungen organische Körper zu lösen vermögen. Am besten geeignet sind die wäßrigen Lösungen von Perchloraten der zweiwertigen Metalle (Mg), aber z. T. auch des Natriums, die bis 2000 Å durchlässig sind und z. B. nach A. Dobry-Duclaux¹⁰⁾ Acetylcellulose, Polyvinylalkohol, Benzylalkohol, Methyläthylketon und Benzaldehyd lösen. UV-Spektren von Seidenfibroin und Cellulose wurden in Lithiumbromid-Lösung von E. Schauenstein, E. Treiber, W. Berndt, W. Felbinger und H. Zima¹¹⁾ aufgenommen; Angaben über Umsetzung, Quellung und Lösung von Cellulose in Elektrolytlösungen finden sich bei R. Bartunek¹²⁾.

Durchlässigkeitsbereiche

Die bekannten Durchlässigkeitsangaben für Lösungsmittel von P. Torkington und H. W. Thompson¹³⁾ (vgl. Teil I) und von F. Pristera¹⁴⁾ für das „Steinsalzgebiet“ des Infrarot von 2 bis 15 μ werden von L. W. Morrison¹⁵⁾ für den „Kaliumbromid-Bereich“ von 15 bis 25 μ ergänzt.

¹⁰⁾ A. Dobry-Duclaux: Chemiker-Ztg. 76, 805 [1952].

¹¹⁾ E. Schauenstein, E. Treiber, W. Berndt, W. Felbinger u. H. Zima, Mh. Chem. 85, 120 [1954].

¹²⁾ R. Bartunek, Papier 7, 153 [1953].

¹³⁾ P. Torkington u. H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. 41, 184 [1945].

¹⁴⁾ F. Pristera, Appl. Spectroscopy 6, 29 [1952]; (Chem. Abstr. 46, 6987b [1952]).

¹⁵⁾ L. W. Morrison, J. Sci. Instruments 29, 233 [1952].

Vollständig durchlässig sind bei 0,1 mm Schichtdicke von 15 bis 25 μ : Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen, n-Hexan, n-Heptan, Methylcyclopentan, trans-Decalin, Acetonitril, Paraffinöl.

Durchlässig

15 bis 20 μ : Dibenzyläther, Chlorbenzol.

15,5 bis 25 μ : Benzol.

16 bis 25 μ : Dichlormethan und die n-Alkylchloride von Amyl- bis Octyl-.

17 bis 25 μ : Methylacetat, Äthylacetat, Dioxan, Chloroform, 1,2-Dichloräthan, 1,1-Dichloräthan.

15 bis 25 μ :

mit Ausnahme der angegebenen Absorptionsbereiche:

Aceton (18–20 μ), Diäthylketon (15,5–16,5 μ), Äthylpropionat (17–18 μ), Methylchloroform (18,5–20 μ), cis- und trans-symm. Dichloräthylen (17–18,5 μ), Cyclohexan (18,5 bis 19,5 μ), Pyridin (16,5–17,5 μ), Citral (16–17,5 μ).

Durchaus undurchlässig sind in diesem Bereich: Methanol, Äthanol, 2-Propanol, Cyclohexanol, Propylenglykol, Diacetonalkohol, Anilin, Formamid.

Die Durchlässigkeiten von 12 Lösungsmitteln, die in der zur Spektralphotometrie erforderlichen Reinheit bei Eastman Organic Chemicals Dpt., Distillation Products Industries, Division of Eastman Kodak Comp. (Rochester 3, New York, USA) käuflich sind, beschreiben D. H. Anderson und D. W. Stewart in der Hauszeitschrift dieser Gesellschaft¹⁶⁾.

Die Empfindlichkeit der spektroskopischen Methoden gegen Verunreinigungen von Lösungsmitteln wurde mehrfach zur Reinheitsprüfung derselben ausgenutzt. So z. B. kontrolliert H. Hoyer¹⁷⁾ infrarot-spektrographisch in Durchflußküvetten den Durchbruch von Benzol durch eine Adsorptionssäule mit Silicagel bei der Reinigung von Cyclohexan. R. Mecke und K. Rosswog¹⁸⁾ haben die Reinheit von Benzol, R. Mecke und F. Oswald¹⁹⁾ sowie E. Greinacher und F. Oswald²⁰⁾ die von Tetrachlorkohlenstoff infrarot-spektroskopisch geprüft.

Eingeg. am 1. Juni 1955 [A 661]

¹⁶⁾ D. H. Anderson u. D. W. Stewart, Organic Chemical Bulletin 24, 4 [1952].

¹⁷⁾ H. Hoyer, Kolloid-Z. 127, 166 [1952].

¹⁸⁾ R. Mecke u. K. Rosswog, diese Ztschr. 66, 75 [1954].

¹⁹⁾ R. Mecke u. F. Oswald, Spectrochim. Acta 4, 348 [1951].

²⁰⁾ E. Greinacher u. F. Oswald, diese Ztschr. 65, 291 [1953].

Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln

Von Dipl.-Chem. GÜNTHER WOHLLEBEN

Aus dem Chemischen Laboratorium der Firma M. Woelm, Eschwege

Eine einfache und zeitsparende Methode zum Wasserfreimachen organischer Lösungsmittel durch Filtration über Aluminiumoxyd der Aktivität I wird beschrieben. Die verbleibenden minimalen Restmengen Wasser werden angegeben.

Bei den neueren Methoden der analytischen und präparativen Chemie spielt der Wassergehalt organischer Lösungsmittel eine wesentliche Rolle.

Zur Trocknung von Lösungsmitteln sind eine Vielzahl von Verfahren beschrieben worden. Viele der Arbeitsweisen sind jedoch sehr zeitraubend. Nun ist seit langem das gute Adsorptionsvermögen aktivierter Aluminiumoxyde gegenüber Wasser bekannt; die hierfür angegebenen Daten sind aber fast ausschließlich für die Trocknung von Gasen und feuchter Luft ermittelt worden¹⁾. Für die Rei-

nigung von Lösungsmitteln an Tonerde sind einige qualitative Angaben vorhanden, so z. B. die Entfernung von Peroxyden, Aldehyden und Säuren aus Äther^{2, 3, 4, 5)}, die vom Wassergehalt abhängig ist, von freien Säuren aus Chloroform⁶⁾ und von Wasser aus Benzol⁷⁾. Derr und Willmore untersuchten erstmalig die quantitativen Verhält-

¹⁾ M. Fichter, Pharmac. Acta Helv. 13, 123 [1938].

²⁾ W. Dasler u. C. D. Bauer, Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 18, 52 [1946].

³⁾ Chromatographische Versuche mit Aluminiumoxyden, Woelm-Mittg. A.L. 7, S. 3, Eschwege 1954.

⁴⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl) 8, 73, 4. Aufl. 1952.

⁵⁾ H. H. Strain: Chromatographic Adsorption Analysis, S. 69. New York 1947.

⁶⁾ E. B. Andrews u. J. H. Harwood, Export Rev. 13, 37 [1953].

¹⁾ J. D'Ans u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl. 1949, S. 1503.