Gattermann-Wieland
Die Praxis des organischen Chemikers
Teil I. Allgemeine Arbeitsanweisungen

Gattermann · Wieland

Die Praxis des organischen Chemikers

Teil I. Allgemeine Arbeitsanweisungen

bearbeitet von

Theodor Wieland
und
Carsten Mayer

42., völlig neu bearbeitete Auflage

Mit 72 Abbildungen

Walter de Gruyter • Berlin • New York 1972

Theodor Wieland, Prof. Dr. phil.,
Direktor der Abteilung Chemie am
Max-Planck-Institut für Medizinische
Forschung, 69 Heidelberg

Carsten Mayer, Dipl.-Chem.,
66 Saarbrücken

ISBN 3 11 003733 5
©
Copyright 1972 by Walter de Gruyter & Co., Berlin, vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung, Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp.
Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden.
Satz: Alfred Utesch, Hamburg. Druck: Broschek & Co., Hamburg.
Printed in Germany.
Umschlag: Thomas Bonnie, Hamburg.

Vorwort

„Die Praxis des organischen Chemikers" hat im letzten Jahrzehnt durch theoretische und technische Weiterentwicklung einen stetigen Wandel erfahren. Die Ausführung der chemischen Grundoperationen ist zwar im wesentlichen gleich geblieben, doch sind zur Trennung und Reindarstellung von Präparaten, die die Hauptzeit des experimentellen Arbeitens ausmachen, viele apparative Verbesserungen und Neuerungen ins Laboratorium eingezogen. Allein die chromatographischen Reinigungs- und Analysenmethoden haben sich so in die Breite entwickelt, daß eigene Handbücher und Zeitschriften nur für dieses Gebiet entstanden sind. Das Arbeiten unter Hochvakuum und bei tiefen Temperaturen gehört heute zu den täglichen Beschäftigungen des Chemikers, die Anwendung von Kolonnen zur Feindestillation sollte selbstverständlich sein. All diese Veränderungen machten eine gründliche Überarbeitung des Teils nötig, der sich auf die allgemeinen Arbeitsvorschriften bezieht. Er wurde jetzt völlig neu abgefaßt und mit Abbildungen aus der Hand von Herrn O. Jeschke ausgestattet. Trotz sparsamer Diktion ist er dabei so umfangreich geworden, daß seine Herausgabe als eigener Band wohl gerechtfertigt ist. Das so entstandene methodische Buch, in dem keine chemischen Reaktionen besprochen werden, soll nicht nur den Studenten, sondern allen nützlich sein, die im Laboratorium arbeiten.

Weinheim/Bergstr. und Heidelberg

Herbst 1972

Carsten Mayer Theodor Wieland

Alle Abbildungen sind exakt maßstabgerecht; wenn nicht anders angegeben, beträgt die Verkleinerung 1:8.

Inhaltsverzeichnis

1. Glas im Laboratorium; offene Reaktionsgefäße 1
   Hinweise zur Glasbearbeitung 1
   Offene Reaktionsgefäße 3

2. Einfachste geschlossene Reaktionsgefäße 4
   Verbindung der Apparaturteile 4
   Schliff-Rundkolben 6
   Rückflußkühler 7

3. Befestigung der Apparaturen am Stativ 9

4. Erhitzen 10
   Heizquellen 10
   Heizbäder 12
   Thermostaten 14

5. Kühlen 17

6. Homogenisieren 19
   Lösen 19
   Zerkleinern 19
   Rühren 20
   Magnetrühren 21
   Vibrieren 22
   Schütteln 22

7. Reaktionsgefäße mit mehreren Aufsätzen 24
   Tropftrichter 25
   Gasapparaturen (Gasstahlflaschen) 27
   Zugabe fester Stoffe 30

8. Arbeiten mit Überdruck-Reaktionsgefäßen 31
   Einschmelzrohre 31
   Autoklaven 32

9. Erzeugung und Messung von Unterdruck 34
   Wasserstrahlpumpen-Anlagen 34
   Hochvakuumpumpen-Anlagen 36
   Umgang mit Quecksilber 39

10. Destillation 40
Destillation bei Atmosphärendruck 40
Destillation bei vermindertem Druck 44
Destillation kleiner Mengen 50
Kolonnendestillation 52
Destillation unter Mitwirkung eines Hilfsstoffs 57
(Azeotrop- und Wasserdampf-Destillation)

11. Sublimation und Gefriertrocknung 64
Sublimation 64
Gefriertrocknung 65

12. Extraktion und Aussalzen 67
Extraktion von Feststoffen 67
Ausschütteln 68
Perforation 71
Multiplikative Verteilung (nach CRAIG) 73
Dialyse 75
Aussalzen 76

13. Reinigung durch Kristallisation 77
Auskristallisieren 77
Filtrieren, Absaugen und Zentrifugieren 78
Umkristallisieren 82
Umfällen 85
Entfärben und Klären von Lösungen 86
Zonenschmelzen 87

14. Chromatographie 88
Adsorptionschromatographie 89
Verteilungschromatographie 92
Ionenaustauschchromatographie 93
Hohlraumdiffusion (Gelchromatographie) 95
Säulenchromatographie 96
Dünnschichtchromatographie 101
Papierchromatographie 107
Gaschromatographie 109
Flüssigchromatographie 113

15. Hochspannungs-Papierelektrophorese 114

16. Trocknen 116
Trocknen von Feststoffen 116
Trocknen von Flüssigkeiten 118

Trocknen von Gasen 119
Trockenmittel 119

17. Eigenschaften und Reinigung der wichtigsten Lösungsmittel 123

18. Bestimmung des Schmelzpunkts 131

19. Bestimmung des Siedepunkts 135

20. Bestimmung des Brechungsindexes (Refraktometrie) 137

21. Bestimmung der optischen Aktivität (Polarimetrie) 138

22. Qualitative chemische Elementaranalyse 140
Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff 140
Natriumaufschluß 140
Nachweis von Stickstoff nach LASSAIGNE 141
Nachweis von Schwefel 142
Nachweis von Halogen 142
Nachweis anderer Elemente 143

23. Abfassen des Arbeitsprotokolls 144

24. Organisch-chemische Fachliteratur 145

25. Erste Laborausrüstung 147

26. Anhang 151
Mixotrope Reihe der Lösungsmittel 151
Siedepunkte unter vermindertem Druck 151
Konzentration handelsüblicher Säuren 153
Dichte von Ammoniaklösungen 153
Herstellung von Mischungen bestimmter Konzentration 153
Phosphatpuffer nach SÖRENSEN 154
Säure-Base-Indikatoren 154
Häufig gebrauchte Atomgewichte 155

1. Glas im Laboratorium; offene Reaktionsgefäße

Als Material für Gefäße und Apparaturen im chemischen Labor ist Glas am weitesten verbreitet. Es ist durchsichtig, vielseitig verformbar, resistent gegen fast alle Chemikalien, porenfrei und relativ temperaturbeständig. Sein wesentlichster Nachteil liegt in seiner geringen Bruchfestigkeit gegen Stöße oder starke Temperaturschwankungen.
Der Gefahr des Zerspringens bei örtlichen Temperaturdifferenzen begegnet man dadurch, daß man alle Geräte, die erwärmt werden sollen, dünnwandig herstellt und außerdem *Glassorten* verwendet, die einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben und zudem noch besonders widerstandsfähig gegen Chemikalien sind. Solche Gläser, die sich unter anderem durch einen relativ hohen Borsäuregehalt auszeichnen, sind zum Beispiel „Geräteglas 20" (hohe chemische Resistenz), „Duranglas" (noch größere Temperaturwechselbeständigkeit) und „Supremaxglas"[1] (für höhere Temperaturen) oder „Pyrexglas"[2] (dem Duranglas ähnlich).
Aus Sicherheitsgründen sollten im chemischen Labor zumindest alle dünnwandigen, also erhitzbaren Glasgeräte aus derartigen Spezialgläsern bestehen. Auch bei diesen ist Sorgfalt geboten; plötzliches Abkühlen, das Zugspannungen verursacht, ist gefährlicher als zu rasches Erwärmen, das zu Druckspannungen führt. Chemisch wird das Glas besonders von heißen konzentrierten Laugen angegriffen.
Einige spezielle Apparaturteile bestehen aus reinem *Quarz,* der gegenüber anderen Gläsern die Eigenschaften hat, UV-Licht besser durchzulassen, höhere Temperaturen und sehr starke Temperaturwechsel auszuhalten. Quarzgeräte sind (wegen der hohen Verarbeitungskosten) sehr teuer. Man beachte, daß Quarz viel leichter bricht als Glas und von Alkalilaugen noch stärker angegriffen wird!

Hinweise zur Glasbearbeitung

Die meisten Arbeiten am Glas wird der Chemiker dem gelernten Glasbläser überlassen, einige wenige einfachere muß er jedoch an Ort und Stelle im Labor selbst ausführen können. Dazu gehört vor allem das Durchtrennen, das Ausziehen und das Biegen dünnerer Glasrohre und -stäbe.
Durchtrennen lassen sich Rohre und Stäbe bis zu etwa 8 mm Durchmesser in folgender Weise: Man ritzt das Glas mit einem speziellen Glasschneider oder einer billigeren Ampullenfeile durch einmaliges Kratzen auf ein Viertel bis ein Drittel seines Umfangs

[1] Firma Schott & Gen.
[2] Firma Corning Glass Works.

an, befeuchtet diese Stelle mit Wasser, faßt das Glas so, daß beide Daumen rechts und links unterhalb des Risses liegen, und bricht dann, indem man so tut, als wollte man durch Ziehen und ganz leichtes Biegen den eingeritzten Spalt verbreitern.
Rohre, deren Durchmesser größer als etwa 8 mm ist, müssen rundherum angeritzt werden. Sehr dicke Rohre, die sich nicht mehr brechen lassen, muß man sprengen. Man erhitzt dazu das Ende eines dünnen Glasstabs zur Rotglut und drückt es auf einen Punkt des eingeritzten Rings, bis das Glas ein Stück eingesprungen ist, und wiederholt diesen Vorgang jeweils kurz hinter dem Ende des Sprungs.
Zur *Verformung* erweicht man das Glas mit einem Teklubrenner (oder besser mit einem Gebläse). Damit es dabei nicht springt, muß man langsam in der leuchtenden Flamme anheizen. Im allgemeinen kann man die Luftzufuhr des Brenners öffnen, wenn die Flamme sich (durch das Natrium des Glases) gelb gefärbt hat. Es ist praktisch, den Brenner durch Unterlegen von Klötzen möglichst schräg, mit der Mündung vom Körper weg, aufzustellen.
Um Hände, Gummischläuche und Stopfen vor Verletzungen zu schützen, sollten die scharfen Bruchränder der Glasrohre und -stäbe rund geschmolzen werden. Man dreht sie dazu (am besten möglichst senkrecht) so lange in der Flamme, bis die Kanten etwas zusammengeflossen sind.
Für das Ausziehen der Glasrohre zu Spitzen und das Biegen von Winkeln ist es besonders wichtig, die betreffenden Stellen rundherum gleichmäßig zu erwärmen. Man erreicht das, indem man das Rohr, ohne es zu verkanten oder zu verdrillen, mit beiden Händen dauernd dreht.
Das fachgerechte *Biegen* von Glasrohren erfordert Glasblasen und dieses wiederum Erhitzen mit einem Gebläse. Um ohne diese Hilfsmittel provisorisch Winkel ohne verengte Knickstelle herzustellen, erwärmt man eine breitere Zone des Rohrs und biegt diese – eventuell stufenweise – zu einem größeren Bogen.
Zum *Ausziehen* von Spitzen hält man das genügend erhitzte Glasrohr außerhalb der Flamme senkrecht, zieht es bis zur gewünschten Verjüngung auseinander und schneidet es nach dem Erkalten an der Verengung durch. Die so gewonnene Spitze ist natürlich dünnwandiger und bricht leicht ab. Gleiche Wandstärke erreicht man, indem man das Rohr vorher – immer unter Drehen – etwas länger erhitzt und dabei leicht staucht, so daß sich eine Innenwulst bildet. – Das Ausziehen zu feinen Kapillaren ist auf S. 46 beschrieben.
Nach der Bearbeitung ist das erwärmte Glas in der Flamme Schritt für Schritt langsam wieder abzukühlen. Läßt man zu rasch erkalten, bleiben starke Spannungen im Material zurück.
Das bei tieferen Temperaturen erweichende „Thüringer Normalglas" läßt sich erheblich leichter verarbeiten als die thermoresistenten Spezialgläser.

Offene Reaktionsgefäße

Das einfachste, älteste und unentbehrlichste Reaktionsgefäß ist das *Reagenzglas.* An jedem Laborplatz sollten mindestens zehn größere (160 x 16 mm) und zehn kleinere (ca. 100 x 11 mm) saubere, trockene Reagenzgläser für schnelle Handversuche griffbereit sein. *Bei der Benutzung halte man Reagenzgläser immer so, daß eventuell herausspritzende Chemikalien weder den Körper des Nachbarn noch den eigenen treffen können!*
Für größere Volumina verwendet man den *Erlenmeyerkolben* oder das *Becherglas.* Ein sehr brauchbares Mittelding aus beiden ist der *Weithals-Erlenmeyerkolben. Standkolben* (Rundkolben mit flachem Boden) sind weniger praktisch und fast immer zu entbehren. Für Arbeiten im Litermaßstab benutzt man zuweilen besser dickwandigere *Weithals-Rundkolben* oder *Stutzen.* Beide sollen ebenfalls aus thermoresistentem Glas bestehen, aber trotzdem nur mit Vorsicht (im Wasserbad) erwärmt werden. Gegossene Stutzen aus Normalglas dürfen nicht erhitzt werden.
Als flache offene Gefäße werden vorwiegend *Abdampfschalen* verschiedener Größe aus Porzellan verwendet. Man darf in ihnen auch feste Substanzen direkt über der freien Bunsenbrennerflamme erhitzen. *Porzellankasserollen* sind etwas höher und haben einen Griff. *Uhrgläser* dienen für Versuche im Kleinmaßstab; häufiger zum Abdecken anderer Gefäße. – Es erleichtert die Arbeiten sehr, wenn man auf diesen flachen Gefäßen von vornherein die Tara vermerkt.

2. Einfachste geschlossene Reaktionsgefäße

In der organischen Chemie führt man die meisten Umsetzungen in sogenannten „geschlossenen" Apparaturen aus. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, die später noch beschrieben werden, dürfen diese Apparaturen natürlich nie völlig abgeschlossen sein! – Im einfachsten Fall besteht die geschlossene Apparatur aus einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler; Abbildung 4 a–f (S. 7).

Verbindung der Apparaturteile

Alle Apparaturen werden aus einzelnen Bauelementen zusammengesetzt, wobei ineinandersteckbare Schliffe, durchbohrte Kork- beziehungsweise Gummistopfen oder Schläuche die Verbindungen herstellen.
Heute benutzt man dort, wo es möglich ist, fast nur noch *Kegelschliff-Verbindungen,* bei denen ein „Kern"-Stück in ein entsprechendes „Hülsen"-Stück geschoben wird; Abbildung 1 a–f. Im Handel sind alle gebräuchlichen Apparaturteilstücke mit verschieden großen, genormten Schliffansätzen erhältlich. Man beschränke sich im Praktikum auf die Größen NS 29 für normale und NS 14,5 für kleine Apparaturen. (Die Normzahlen geben den größten Durchmesser des Schliffs in Millimetern an.) *Übergangsstücke* NS 29–NS 14,5 erhöhen die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten; Abbildung 1 g, h. – Vor dem Zusammenstecken ist der Kernschliff sparsam mit einem geeigneten

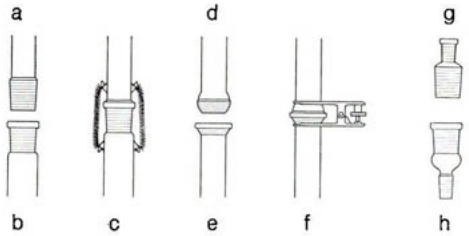

Abb. 1. a) Kern; b) Hülse; c) Kegelschliffverbindung NS 29; d) Kugel; e) Schale; f) Kugelschliffverbindung KS 35; g), h) Übergangsstücke NS 29–NS 14,5

Schmiermittel – wie zum Beispiel Vaseline oder Silicon – einzureiben. Eine gute Schliffverbindung soll klar durchsichtig und vakuumdicht sein. Durch kleine Zugfedern, die, wie Abbildung 1 c zeigt, in angeschmolzene Glashäkchen beziehungsweise an

Metallmanschetten gehängt werden, oder durch geeignete Drahtbügel, wie auf Abbildung 33, lassen sich die Verbindungsstellen gegebenenfalls zusammenhalten. – Wenn die Apparaturen erwärmt oder stark abgekühlt werden sollen, müssen Kern und Hülse aus Glassorten mit möglichst gleichen Ausdehnungskoeffizienten bestehen! Längere Einwirkung von Alkalien, Wasserdampf oder Phosphorsäure bringt die Schliffflächen zum Quellen, so daß sie miteinander verbacken.

Festsitzende Schiffe lockert man, indem man sie kräftig auseinanderzieht und dabei vorsichtig ruckweise zu kanten versucht (nicht drehen) oder sie mit einem Holzstab klopft oder sie im Heizschrank auf 100 bis 150° erwärmt oder schließlich die Hülse in einer halbleuchtenden Bunsenbrennerflamme rasch unter Drehen erhitzt, so daß sie sich stärker ausdehnt als der Kern. Speziell bei Gefäßen mit brennbarem Inhalt legt man ein Stück Schnur als Schlaufe um die Hülse und zieht zur Erzeugung von Reibungswärme an den Enden heftig hin und her.

Vielfach nützt ein Herauslösen der kittenden Chemikalienreste durch Einsickernlassen eines geeigneten Lösungsmittels. (Bewährt hat sich ein Gemisch aus gleichen Teilen Äther, Alkohol und Milchsäure.)

Festgebackene massive (!) *Glasstopfen* von Chemikalienflaschen löst man, indem man die Flasche zur Sicherheit in einen Emmaillekochtopf stellt, am Stopfen ein wenig anhebt und mit einem Metallstab (Stativklemme) vorsichtig von der Seite rund herum an den Stopfen schlägt.

Kegelschliffverbindungen sind völlig starr, was bei Apparaturen stört, die aus sehr vielen Bauelementen zusammengesetzt sind. Wie Kugelgelenke drehbar sind dagegen die – allerdings teureren – *Kugelschliffe;* Abbildung 1 d–f. Sie müssen, wie Abbildung 1 f zeigt, durch gabelförmig übergreifende Klammern zusammengehalten werden. Auch sie sind vakuumdicht.

Kork- und Gummistopfen-Verbindungen sind trotz vieler Vorzüge der Normschliffe keinesfalls ganz zu entbehren. Gummi wird vor allem von aromatischen Kohlenwasserstoffen aufgequollen und zersetzt. Kork ist beständiger, läßt sich jedoch nur schwer abdichten.

Korkstopfen lassen sich mit Korkbohrern – das sind kurze Metallrohre mit geschärftem Rand – folgendermaßen *durchbohren:* Man stellt den Stopfen mit der größeren Fläche auf eine dickere Pappunterlage und drückt den mit Glycerin geschmierten Korkbohrer unter dauerndem Hin- und Herdrehen durch ihn hindurch. – *Gummistopfen* kann man schon gelocht kaufen. Will man sie nachträglich gerade und glatt *durchbohren,* muß man den Korkbohrer in eine feststehende Bohrmaschine einspannen.

Schliff-Rundkolben

Die in zusammengesetzten Apparaturen benutzten größeren *Schliffkolben* (NS 29) sind üblicherweise kugelrund; Abbildung 2 a. Als kleinere Schliffkolben haben sich daneben *Spitzkolben* besonders bewährt, da sich in ihnen kleinste Flüssigkeitsrückstände auf engem Raum sammeln; Abbildung 2 e. Sollen mehrere Schliffaufsätze direkt mit einem Kolben verbunden werden, verwendet man *Zweihals-* oder *Dreihalskolben.* Bei den Typen b und c der Abbildung 2 mit parallelen Hälsen läßt sich die Apparatur leichter am Stativ befestigen; in die schräg angesetzten Hälse des Typs d kann man gerade Schliffeinsätze tief in den Kolben einführen. Die Tuben kleiner Dreihalskolben sollen nicht parallel stehen, weil sonst der Platz für die aufzusetzenden Zusatzgeräte zu eng wird. Einen größeren speziellen Vierhalskolben, den sogenannten *Nitrierkolben* (Sulfierkolben), zeigt Abbildung 18 (S. 26). – Standfest werden Rund- und Spitzkolben durch Einstellen in Korkringe (deren nicht abgeschrägte Unterseite meist besseren Halt gibt). – Man mache es sich zur Gewohnheit, bei jedem neuen Kolben sofort die Tara mit einem Bleistift auf dem geätzten Feld zu vermerken. (Nicht einkratzen!)

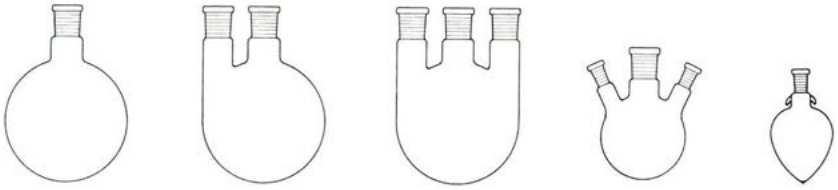

Abb. 2. a–c) 1-Liter-Rundkolben mit NS 29; d) 500-ml-Rundkolben mit NS 29 und NS 14,5; e) 100-ml-Spitzkolben mit NS 14,5

Jeder Kolbenhals läßt sich durch Aufstecken eines Verzweigungsstücks verdoppeln. Den hierfür geschaffenen *Anschützaufsatz* gibt es mit senkrechtem oder auch schrägem zweiten Tubus; Abbildung 3 a–b. (Beim Typ a soll der Abstand zwischen den beiden übereinanderliegenden Schliffen möglichst klein sein und der Zwischenraum innerhalb der beiden oberen Schliffe etwa 3 cm betragen!) Diese Aufsätze erübrigen die Anschaffung vieler teurer Mehrhalskolben verschiedener Größe. Aufsätze mit drei Abzweigungen sind kaum im Gebrauch; Abbildung 3 c.

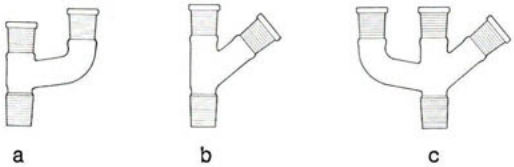

Abb. 3. a, b) Anschützaufsatz NS 29; c) Dreifachaufsatz

Rückflußkühler

Die einfachste geschlossene Reaktionsapparatur besteht aus einem Kolben mit Rückflußkühler. Im Kühler kondensiert sich die verdampfte Flüssigkeit und fließt dann wieder in den Kolben zurück.

Abbildung 4 zeigt eine Auswahl von Rückflußkühlern für verschiedene Verwendungszwecke. Der einfachste Typ ist das *Steigrohr* (a in Abbildung 4), bei dem nur die umgebende Luft als Kühlmittel dient. Besser führt der *Liebigkühler* (b) mit wasserdurchströmtem Mantel die Wärme ab. Beim *Kugelkühler* (c) ist das Innenrohr zusätzlich durch Ausbuchtungen vergrößert. Noch effektvoller arbeiten der *Schlangenkühler* (d) mit spiralförmigem Innenrohr und der *Dimrothkühler* (e) mit eingesetzter, wasserdurchströmter Glaswendel. Am wirksamsten ist der – allerdings recht teure und sehr schwere – *Intensivkühler* (f); hier findet sich das Prinzip des Liebigkühlers mit dem des Dimrothkühlers kombiniert.

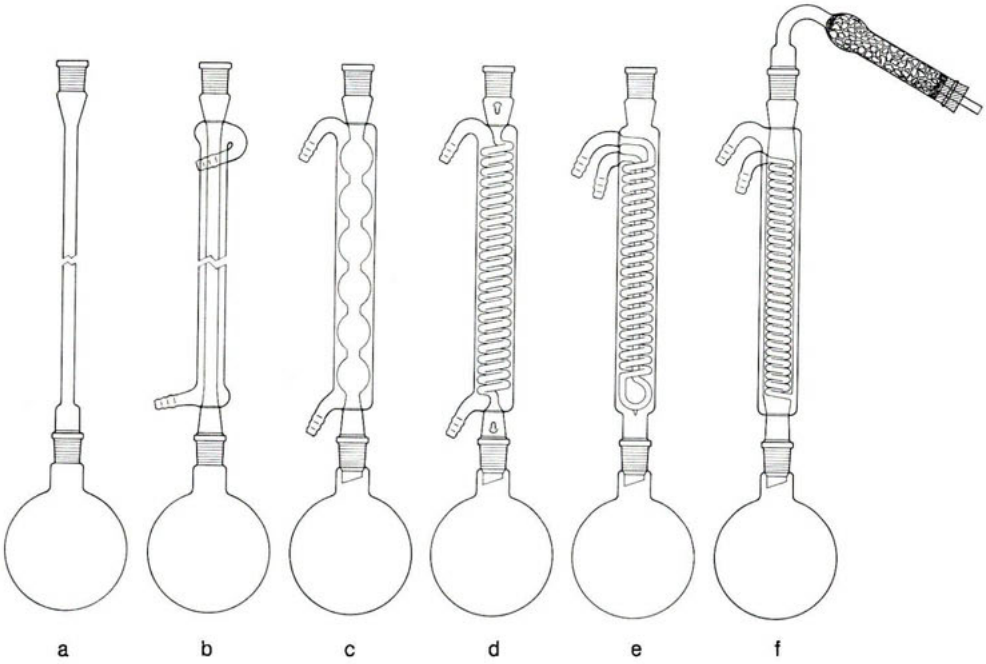

Abb. 4. 1-Liter-Kolben mit a) Steigrohr (natürliche Länge etwa 1 Meter); b) Liebig-Kühler (natürliche Länge mindestens 40 cm); c) Kugelkühler; d) Schlangenkühler; e) Dimrothkühler; f) Intensivkühler und Trockenrohr

Die *Wahl des Rückflußkühlers* richtet sich nach folgenden Gesichtspunkten: Für Flüssigkeiten, deren Siedepunkt oberhalb 140° liegt, ist das Steigrohr zu benutzen. Ein wassergespeister Kühler könnte bei noch höherer Temperaturdifferenz springen;