

GATTERMANN · WIELAND

**DIE PRAXIS DES ORGANISCHEN CHEMIKERS**



L. G A T T E R M A N N

**DIE PRAXIS  
DES ORGANISCHEN CHEMIKERS**

32. DURCHGESEHENE AUFLAGE

BEARBEITET VON HEINRICH WIELAND

MIT 58 ABBILDUNGEN IM TEXT



B E R L I N 1947

W A L T E R D E G R U Y T E R & C O .

Vormals G.J. Göschen'sche Verlagshandlung / J. Guttentag, Verlags-  
buchhandlung / Georg Reimer / Karl J. Trübner / Veit & Comp.

**Alle Rechte, einschließlich des Übersetzungsrechts, vorbehalten**

**Copyright 1947 by Walter de Gruyter & Co.**

**vorm. G. J. Göschensche Verlagshandlung**

**J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung**

**Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp. Berlin W 35**

**Archiv-Nr. 52 19 47 / Printed in Germany / Druck: Dr. Middelhaue, Opladen**

## Vorwort zur Neubearbeitung<sup>1</sup>

Vor etwas mehr als dreißig Jahren hat *Ludwig Gattermann* die erste Auflage seiner Anleitung für das organ.-chemische Praktikum dem Druck übergeben. Das System, die präparativen Vorschriften mit theoretischen Erläuterungen zu versehen, hat sich zweifellos bewährt. Dafür spricht schon die große Verbreitung des Buches; es hat 18 Auflagen erlebt. — Die Erlernung der methodischen Technik ist gewiß das Hauptziel des organischen Praktikums; als bloße Kochkunst und Laborantenfertigkeit ausgeübt, leistet sie jedoch zu wenig. Die Methodik beherrschen heißt vor allem auch, den Sinn ihrer Anwendung verstehen, ihre vielfältigen Ausdrucksformen am richtigen Platz handhaben. Es ist auch hier der Geist, der sich den Körper baut. Wir verlangen, daß der Praktikant mit den Umwandlungen, die er präparativ betreibt, theoretisch vertraut sei. Der den einzelnen Präparaten angefügte Kommentar soll den Überblick über das gerade bearbeitete Gebiet erleichtern und zum Gebrauch der Lehrbücher und der Originalliteratur, zum Nachschürfen anregen. Nachdem jetzt die Grundlagen der organischen Chemie beim präparativen Arbeiten an den deutschen Hochschullaboratorien vorausgesetzt werden können, lag die Gefahr, ihn zur „Eselsbrücke“ zu gestalten, fern.

Mit Vorbedacht sind die Anforderungen nach der praktischen und nach der theoretischen Seite in dieser Neubearbeitung gesteigert worden. Was in den vergangenen 30 Jahren an „Schulsack“ genügte, das ist jetzt zu knapp für den, der sich an der Bearbeitung der für Wissenschaft und Technik gleichermaßen zugespitzten und schwieriger gewordenen Aufgaben beteiligen will.

Der Gedanke, das präparative Praktikum gleichzeitig zu einem Erfassen und Erleben der organischen Chemie werden zu lassen, hat die Anordnung des Stoffs vom Gesichtspunkt des systematischen Zusammenhangs aus gefordert. Man wird sehen, daß dem dadurch bedingten Aufbau die präparative Anstieglinie vom Leichterem zum Schwierigeren kaum ernstlich zuwider verläuft. Und der Gewinn an abgerundeter Ausbildung, der zu erwarten steht, ist erheblich.

Der allgemeine Teil und ebenso der analytische sind vollkommen umgearbeitet worden unter starker Kürzung zugunsten der Präparate. Durch

---

<sup>1</sup> Neunzehnte Auflage des Werkes.

ihre Vermehrung soll einige Abwechslung geboten und dem schematischen Zug im organischen Praktikum entgegengewirkt werden.

Meinen Assistenten, vor allem den Herren Dr. *Franz Bergel* und *F. Gottwalt Fischer* bin ich für ihre unermüdliche Mithilfe bei der Ausführung zahlloser Versuche zu großem Dank verpflichtet. Herr *Fischer* hat außerdem die in dieser Bearbeitung neuen Figuren gezeichnet und das Register angefertigt.

Freiburg i. B., Ostern 1925

Heinrich Wieland

### Vorwort zur siebenundzwanzigsten Auflage

Dem präparativen Abschnitt ist in dieser Auflage eine kurze Anleitung zur organischen Gruppen-Analyse angeschlossen worden. Mit ihrer Hilfe soll der Praktikant lernen, einfache organische Substanzen ihrer Natur nach zu erkennen und in die sie umfassende Stoffgruppe einzugliedern. Es wird sich hier zeigen, ob die präparative Tätigkeit dem Praktikanten den Grad von Vertrautheit mit den synthetisch bereiteten Stoffen verschafft hat, den er als Voraussetzung für die neue Aufgabe braucht, deren Rahmen mit Vorbedacht beschränkt wurde.

An Stelle der im Laboratorium kaum mehr angewandten *Sabatierschen* Hydrierungsmethode, die man in dieser Auflage gestrichen hat, sind einige Präparate aufgenommen worden, die die Bekanntschaft mit modernen Methoden (Anwendung organischer Lithiumverbindungen, Oxydation mit Selenendioxyd) vermitteln. Der Kenner des Buches wird außerdem an zahlreichen Stellen Ergänzungen und Verbesserungen antreffen.

Man hat einen Mangel dieses Buches darin gesehen, daß in den Erläuterungen diese oder jene moderné Theorie nicht berücksichtigt sei. Dazu ist zu bemerken, daß das Werk, wie schon sein Titel sagt, kein Lehrbuch der organischen Chemie sein soll noch will. Ich würde es nicht für glücklich halten, seinen Zweck und seine Bestimmung durch die Besprechung noch schwebender theoretischer Fragen zu erweitern. Aus dem gleichen Grund ist auch die Elektronentheorie der chemischen Bindung nicht behandelt.

Herr Dr. *Rudolf Hüttel* hat mich bei der Erprobung der neu aufgenommenen Teile sehr nachhaltig unterstützt. Ich möchte ihm dafür auch hier vielmals danken.

München, 21. März 1940

Heinrich Wieland

### Vorwort zur achtundzwanzigsten Auflage

Die Neuauflage bringt nur wenige sachliche Änderungen. Auf Wunsch des Verlags wurde versucht, die präparativen Vorschriften durch Anwendung verschiedener Drucktypen übersichtlicher zu gestalten.

Herrn Dr. *Rudolf Hüttel* habe ich für seine unermüdliche Mithilfe vielmals zu danken.

M ü n c h e n , im Juni 1941

Heinrich Wieland

### Vorwort zur zweiunddreißigsten Auflage

Die 31. Auflage dieses Lehrbuchs wurde im Jahre 1944 fertiggestellt. Es gelangte jedoch nur ein kleiner Teil davon zur Ausgabe; der Rest wurde mitsamt dem Satz bei einem Fliegerangriff vernichtet.

Die Änderungen, die diese Auflage gegenüber der vorhergegangenen erfahren hat, bestehen in der Verbesserung einiger Vorschriften sowie in der Aufnahme eines Beispiels für die *Meerwein-Ponndorf'sche* Reaktion.

Herrn Dozenten Dr. *Rudolf Hüttel* danke ich auch hier bestens für seine bewährte Mitarbeit.

S t a r n b e r g , im April 1947

Heinrich Wieland



# Inhalt

## A. Einige allgemeine Arbeitsregeln

	Seite
Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur . . . . .	1
Reindarstellung organischer Substanzen . . . . .	3
Kristallisation . . . . .	4
Chromatographische Adsorption . . . . .	14
Destillation. . . . .	14
Sublimation . . . . .	15
Destillation mit Wasserdampf . . . . .	26
Abdestillieren von Lösungsmitteln . . . . .	28
Ausschütteln. Extrahieren . . . . .	30
Das Arbeiten mit komprimierten Gasen . . . . .	34
Erhitzen unter Druck . . . . .	35
Rühren und Schütteln . . . . .	37
Schmelzpunktbestimmung . . . . .	38

## B. Elementar-analytische Methoden

Qualitativer Nachweis des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Schwefels und der Halogene . . . . .	41
Die quantitative organische Elementaranalyse . . . . .	44
I. Stickstoffbestimmung nach <i>Dumas</i> . . . . .	45
II. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach <i>Liebig</i> . . . . .	52
III. Bestimmung von Halogen, Schwefel und sonstigen Elementen . . . . .	66
1. Halogenbestimmung nach <i>Carius</i> S. 66, 2. Argentometrische Bestimmung von Chlor und Brom S. 70. 3. Jodbestimmung nach <i>Leipert-Münster</i> S. 73. 4. Schwefelbestimmung nach <i>Carius</i> S. 74. 5. Schwefelbestimmung durch Verbrennung S. 75. 6. Gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel S. 76. 7. Bestimmung der übrigen Elemente S. 76.	
IV. Bestimmung organischer Gruppen . . . . .	76
1. Maßanalytische Bestimmung der Methoxylgruppe S. 76. 2. Bestimmung der Acetyl- und Benzoylgruppe S. 78. 3. Bestimmung von aktivem Wasserstoff nach <i>Tschugaeff-Zerewitinoff</i> S. 80. 4. Molekulargewichtsbestimmung S. 82.	

## C. Organisch-präparativer Teil

Zur Verhütung von Unfällen . . . . .	34
Die erste Ausrüstung . . . . .	86

## I. Die Substitution von Hydroxyl und Wasserstoff durch Halogen. Alkohole. Olefine

1. Äthylbromid aus Äthylalkohol . . . . .	88
Methylbromid S. 90.	
2. Äthyljodid aus Äthylalkohol . . . . .	90
Methyljodid S. 91.	
3. Benzylchlorid aus Toluol . . . . .	95
4. Brombenzol . . . . .	98
p-Dibrombenzol S.-99.	
5. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . . . .	102
a) Äthylen aus Äthylalkohol. Äthylenbromid S. 102.	
b) Cyclohexen aus Cyclohexanol und Cyclohexadien S. 104.	
6. Glykol aus Äthylenbromid . . . . .	110
7. Iso-amyläther . . . . .	112
8. Chloressigsäure aus Essigsäure und Chlor . . . . .	112

## II. Carbonsäuren und ihre einfachen Abkömmlinge

1. Säurechloride . . . . .	114
a) Acetylchlorid S. 114, b) Benzoylchlorid S. 115, Acetanilid S. 118, Benzoylperoxyd S. 118.	
2. Essigsäure-anhydrid . . . . .	119
3. Acetamid . . . . .	122
Benzamid S. 123.	
4. Harnstoff und Semicarbazid . . . . .	124
a) Kaliumcyanat durch Oxydationsschmelze S. 124, b) Harnstoff S. 125; c) Semicarbazid S. 126, d) Harnstoff und Harnsäure aus Harn S. 127.	
5. Nitrile . . . . .	128
a) Acetonitril S. 128, b) Benzylcyanid S. 129.	
6. Verseifung eines Nitrils zur Säure. Phenylelessigsäure . . . . .	131
7. Säureester . . . . .	132
a) Essigsäureäthylester aus Eisessig und Alkohol S. 132, Benzoesäureäthylester S. 133; b) Isomylnitrit S. 137, Äthylnitrit S. 138; Darstellung der freien Fettsäuren seifung von Fett oder pflanzlichem Öl S. 139; Darstellung der freien Fettsäuren S. 140, Glycerin S. 140; Zur Fettanalyse S. 141.	
8. Abbau der Carbonsäuren zu den nächst niederen Aminen . . . . .	142
a) <i>Hofmannsche</i> Reaktion, Methylamin aus Acetamid S. 142; b) Die <i>Curtiusche</i> Reaktion S. 142, Benzazid S. 143, Phenylcyanat S. 143, Phenylurethan S. 143.	

## III. Nitroverbindungen und ihre Reduktionsprodukte

1. Nitromethan . . . . .	145
Methylamin S. 146, N-Methylhydroxylamin S. 147, Methylnitrosäure S. 147, Knallsilber S. 148, Phenylnitroäthylen S. 149.	
2. Nitrierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs . . . . .	150
a) Nitrobenzol S. 150; b) Dinitrobenzol S. 150.	

3. Reduktion einer Nitroverbindung zu einem Amin . . . . .	153
a) Anilin aus Nitrobenzol S. 153, Diphenylthioharnstoff, Phenylsenföf S. 157;	
b) m-Nitranilin aus m-Dinitrobenzol S. 158.	
4. Phenylhydroxylamin . . . . .	161
p-Aminophenol S. 163, Nitrosophenylhydroxylamin S. 164.	
5. Nitrosobenzol . . . . .	165
Nitrosobenzol aus Anilin und Caroscher Säure S. 166, Azobenzol aus Anilin und Nitrosobenzol S. 167, Azoxybenzol aus Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol S. 168.	
6. Hydrazobenzol und Azobenzol . . . . .	169
a) Hydrazobenzol S. 169; b) Azobenzol aus Hydrazobenzol S. 170; c) Benzidin aus Hydrazobenzol S. 172, Mechanismus der Nitrobenzol-Reduktion S. 173.	

#### IV. Sulfonsäuren

1. Benzolmonosulfonsäure aus Benzol und Schwefelsäure . . . . .	175
Diphenylsulfon S. 176, Benzolsulfochlorid S. 176, Benzolsulfamid S. 176, Benzolsulfhydroxamsäure S. 176.	
2. p-Toluolsulfonsäure . . . . .	177
3. $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure . . . . .	178
4. Sulfanilsäure aus Anilin und Schwefelsäure . . . . .	179
5. 2,4-Dinitro- $\alpha$ -naphthol-7-sulfonsäure (Naphtholgelb S) . . . . .	179
Thiophenol S. 184.	

#### V. Aldehyde

1. Formaldehyd . . . . .	185
Gehaltsbestimmung S. 187.	
2. Acetaldehyd . . . . .	187
a) aus Äthylalkohol S. 187; b) aus Acetylen S. 190.	
3. Benzaldehyd aus Benzalchlorid . . . . .	191
Paraldehyd S. 197, Metaldehyd S. 198.	
4. Cannizzarosche Reaktion. Benzoesäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd . . .	200
5. Acyloin-kondensation. Benzoin aus Benzaldehyd . . . . .	202
Benzil aus Benzoin S. 202, Benzilsäure S. 204.	
6. Anlagerung von Cyanwasserstoff an einen Aldehyd. Mandelsäure aus Benzaldehyd	206
7. Alanin . . . . .	208
8. <i>Perkinsche</i> Synthese. Zimtsäure aus Benzaldehyd und Essigsäure . . . . .	210
Hydrierung der Zimtsäure S. 213, Natriumamalgam S. 213.	
9. <i>Reimer-Tiemannsche</i> Synthese. Salicylaldehyd aus Phenol und Chloroform . . .	214
p-Oxybenzaldehyd S. 215.	

#### VI. Phenole und Enole, Keto-Enol-Tautomerie

1. Überführung einer Sulfonsäure in ein Phenol. $\beta$ -Naphthol . . . . .	216
Benzoesäurephenylester S. 219, Benzoesäurenaphthylester S. 219, Tribromphenol S. 219.	

Methylierung von Phenolen . . . . .	221
a) Anisol S. 221; b) Nerolin S. 221.	
3. o- und p-Nitrophenol . . . . .	223
4. Die Kolbesche Salicylsäuresynthese . . . . .	225
5. Synthese eines $\beta$ -Ketonsäureesters. Acetessigester . . . . .	227
6. Acetylaceton . . . . .	228
Benzoylaceton S. 229.	
7. Malonsäure-diäthylester . . . . .	229
Äthylmalonester S. 230, Äthylmalonsäure S. 230, Buttersäure aus Äthylmalonsäure S. 231.	
8. Phenylnitromethan . . . . .	231
a) aci-Phenyl-nitro-acetonitril-natrium S. 231; b) aci-Phenylnitromethannatrium S. 231.	
Über Keto-Enol-Tautomerie . . . . .	232
Die Anwendung von Acetessigester und Malonester für Synthesen . . . . .	239

## VII. Die Diazoverbindungen

Allgemeines . . . . .	242
-----------------------	-----

### A. Aliphatische Diazoverbindungen

1. Diazomethan . . . . .	245
Nitrosomethylharnstoff S. 245.	
2. Diazoessigester . . . . .	248
a) Glykokollester-chlorhydrat S. 248, Hippursäure S. 251; b) Diazoessigester S. 251.	

### B. Aromatische Diazoverbindungen

3. Diazotierung von Anilin, Phenol, Jodbenzol und Benzol aus Anilin. Isomerie der Diazoverbindungen . . . . .	255
a) Darstellung einer Diazoniumsalzlösung S. 255; b) Umkochung der Diazoniumsalzlösung zu Phenol S. 255; c) Jodbenzol aus Anilin, Phenyljodidchlorid, Jodosobenzol, Jodobenzol S. 257; d) Benzol aus Anilin S. 258; e) Festes Phenyl-diazoniumchlorid S. 259, Phenyl-diazoniumnitrat S. 260; Phenyl-diazoniumperbromid S. 261, Phenylazid S. 261; f) Natrium-p-nitrophenylantidiazotat S. 263.	
4. p-Tolunitril aus p-Toluidin ( <i>Sandmeyersche</i> Reaktion) . . . . .	263
Benzonitril S. 264. p-Toluylsäure S. 264.	
5. Arsanilsäure aus p-Nitranilin . . . . .	265
6. Phenylhydrazin . . . . .	267
Benzol aus Phenylhydrazin S. 270, Indolsynthese S. 271.	
7. Darstellung von Azofarbstoffen . . . . .	271
a) Helianthin S. 271; b) Kongorot S. 273; c) $\beta$ -Naphtholorange S. 274; Diazoaminobenzol und p-Aminoazobenzol S. 275.	
Über die Kuppelungsreaktion der Diazoverbindungen . . . . .	276

## VIII. Chinoide Verbindungen

1. Chinon aus Anilin . . . . .	279
Hydrochinon S. 281, Anilinochinon S. 281, Dien-Synthese S. 282, Chinhydron S. 284.	
2. p-Nitrosodimethylanilin . . . . .	285
Dimethylamin und p-Nitrosophenol S. 286.	
3. p-Aminodimethylanilin . . . . .	287
Wursters Rot S. 290, Bindschedlers Grün S. 291, Methylenblau S. 292.	
4. Basische Triphenylmethanfarbstoffe . . . . .	294
Malachitgrün aus Benzaldehyd und Dimethylanilin S. 294, Bleidioxyd S. 295.	
5. Fluorescein und Eosin . . . . .	295
Theoretisches über Triphenylmethanfarbstoffe . . . . .	296
Phthalocyanin . . . . .	302
6. Alizarin . . . . .	303

IX. Die Synthesen nach Grignard und Friedel-Crafts,  
Organische Radikale

## Die Grignardsche Reaktion

1. Darstellung von Alkoholen . . . . .	305
a) Benzhydrol aus Benzaldehyd und Phenylmagnesiumbromid S. 305;	
b) Triphenylcarbinol aus Benzoesäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid S. 306.	
2. Synthese eines Ketons aus einem Nitril. Acetophenon . . . . .	307

## Die Friedel-Craftssche Synthese

3. Ketonsynthese . . . . .	312
a) Benzophenon aus Benzoylchlorid und Benzol S. 312, Beckmannsche Umlagerung S. 312; b) Acetophenon aus Benzol und Essigsäureanhydrid S. 314.	
4. Triphenylchlormethan aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	314
5. 2,4-Dioxyacetophenon aus Resorcín und Acetonitril . . . . .	315
6. Chinizarin aus Phthalsäureanhydrid und Hydrochinon . . . . .	316

## Organische Radikale

7. Hexaphenyläthan . . . . .	320
8. Tetraphenyl-hydrazin . . . . .	323
Diphenylnitrosamin S. 325.	

## X. Heterocyclische Verbindungen

1. Pyridinderivate . . . . .	328
a) Synthese von Collidin nach Hantzsch S. 328; b) $\alpha$ -Aminopyridin S. 332.	
2. Chinolin . . . . .	333
a) Skraupsche Chinolinsynthese S. 333; b) Chinaldinsynthese nach Doebner-Miller S. 334.	

3. $\alpha$ -Phenylchinolin aus Chinolin und Lithiumphenyl . . . . .	336
4. Indigo . . . . .	337
Phenylglycin S. 337, Indoxylschmelze S. 338, Indigoküpe S. 341, Dehydroindigo S. 343.	

## XI. Hydrierung und Reduktion, Oxydation mit Selendioxyd, Ozonisation

1. Katalytische Hydrierung mit Palladium. Hydrozimsäure . . . . .	344
Darstellung von Palladium-Tierkohle S. 347, Darstellung von Platinoxid S. 347.	
2. Ersatz von Sauerstoff in Carbonylverbindungen durch Wasserstoff (Reduktion nach Clemmensen) . . . . .	349
a) Äthylbenzol aus Acetophenon S. 350; b) Dibenzyl aus Benzil S. 350.	
3. Reduktion nach Meerwein-Ponndorf. Trichloräthylalkohol . . . . .	350
Aluminiumäthylat S. 350, Trichloräthylalkohol S. 351.	
4. Oxydation von Malonester zu Mesoxalsäureester mit Selendioxyd . . . . .	352
5. Adipin-dialdehyd aus Cyclohexen durch Ozonisation . . . . .	352

## XII. Naturstoffe

1. Furfurol . . . . .	354
2. d-Glucose aus Rohrzucker . . . . .	356
3. Spaltung von Rohrzucker durch Saccharase . . . . .	356
4. $\beta$ -Pentacetyl-glucose und $\alpha$ -Aceto-bromglucose . . . . .	358
5. Milchzucker und Casein aus Milch . . . . .	359
Säurehydrolyse des Casein S. 360.	
6. d-Galaktose aus Milchzucker . . . . .	361
Schleimsäure S. 361, Pyrrol S. 361.	
7. Octacetyl-cellobiose und Cellobiose . . . . .	362
Einige Erläuterungen über Kohlenhydrate . . . . .	363
8. Verzuckerung von Stärke und alkoholische Gärung . . . . .	368
9. l-Arginin-chlorhydrat aus Gelatine . . . . .	370
10. Coffein aus Tee . . . . .	371
11. Nicotin aus Tabakslauge . . . . .	372
12. Hämin aus Rinderblut . . . . .	373
Chromatographische Adsorption der Blattfarbstoffe S. 376.	
13. Die Hauptbestandteile der Rindergalle . . . . .	377
Glykocholsäure S. 377, Cholsäure S. 378, Desoxycholsäure, Fettsäuren und Cholesterin S. 379.	

## D. Organische Gruppenanalyse

I. Allgemeines . . . . .	384
II. Die Merkmale der einzelnen Gruppen . . . . .	385
III. Ausführung der Analyse . . . . .	393
Kurze Anleitung zur Benützung der organisch-chemischen Literatur . . . . .	397
Literaturpräparate . . . . .	400
Tabelle zur Berechnung der Stickstoffbestimmungen . . . . .	402
Register . . . . .	404

---

**Abkürzungen**

- A. = *Liebigs Annalen.*  
A. ch. = *Annales de chimie et de physique.*  
J. Am. Soc. = *Journal of the American Chemical Society.*  
B. = *Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft.*  
Bl. = *Bulletin de la société chimique de France.*  
C. = *Chem. Zentralblatt.*  
H. = *Hoppe-Seylers Zeitschr. für Physiolog. Chemie.*  
Helv. = *Helvetica chimica acta.*  
J. pr. = *Journal für praktische Chemie.*  
M. = *Monatshefte für Chemie.*  
Naturwiss. = *Die Naturwissenschaften.*  
Rec. = *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas.*  
Soc. = *Journal of the Chemical Society of London.*  
Z. Ang. = *Zeitschrift für angewandte Chemie.*



## A. Einige allgemeine Arbeitsregeln

**Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur:** Von den Reaktionen, die den Inhalt des anorganisch-analytischen Praktikums bilden, unterscheiden sich die der organischen Chemie vor allem in der Geschwindigkeit des Verlaufs. Dort haben wir fast ausschließlich mit unmeßbar rasch vor sich gehenden Ionenreaktionen zu tun; die Umsetzungen der organischen Substanzen dagegen erfolgen meist viel langsamer und erfordern daher in diesen Fällen zur präparativen Durchführung die beschleunigende Wirkung erhöhter Temperatur. Mit der Steigerung der Temperatur um  $10^{\circ}$  ist eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2—3fache verbunden. Wenn wir die Geschwindigkeit bei  $20^{\circ}$  mit  $v$  bezeichnen, so wird sie sich bei  $80^{\circ}$  auf durchschnittlich  $v \cdot 2,5^{\circ}$  erhöhen. Die Reaktion wird also in siedendem Alkohol etwa 250-mal rascher verlaufen als bei Raumtemperatur.

Aus diesem Grund werden viele Umsetzungen organischer Stoffe mit erhitzten Lösungen, meist bei Siedetemperatur, vorgenommen.

Der Dampf des Lösungsmittels wird in einem, dem Reaktionsgefäß aufgesetzten, von Leitungswasser durchströmten Kühler kondensiert, derart, daß das verdampfte Lösungsmittel andauernd wieder zurückfließt.

Um eine Lösung zu konzentrieren, wird das Lösungsmittel „am absteigenden Kühler“ abgedampft. Bequemer als der Liebig'sche Kühler sind für diesen Zweck Schlangenkühler verschiedener Konstruktion, die aber für das Arbeiten „unter Rückfluß“ wegen der in der Schlange zwischen Dampf und Außenatmosphäre sich bildenden Flüssigkeitsschicht weniger geeignet sind. Für beide Verwendungsarten hat sich der von Dimroth angegebene Kühler gut bewährt, bei dem die Schlange vom Kühlwasser durchströmt wird (Fig. 1). Um die Kondensation von Wasserdampf auf der Kühlschlange zu vermeiden, wird der obere Tubus zweckmäßig mit einem Calciumchloridrohr versehen.

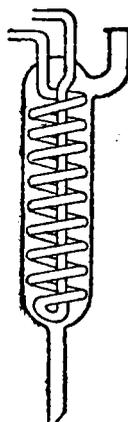


Fig. 1

Benutzt man Lösungsmittel, die über 100° sieden, so kann der Wasserkühler durch ein langes, weites Glasrohr (Steigrohr) ersetzt werden.

Zur Verbindung des Kühlers mit dem Reaktionsgefäß dient ein dicht anschließender Korkstopfen, der vor dem Einbohren des Loches mit der Korkpresse weich gemacht wird. Das Lumen des zu wählenden Korkbohrers soll kleiner sein, als das des einzusetzenden Glasrohrs. Die Durchbohrung erfolgt mit dem in der Bunsenflamme erhitzten Bohrer von der kleineren Fläche des Korkes aus, streng vertikal zum Laboratoriumstisch als Unterlage.

Das Abdichten von Stopfen mit Kollodium sollte tunlichst vermieden werden. Gummistopfen sollen im allgemeinen nicht verwendet werden bei Operationen, bei denen sie den Dämpfen siedender organischer Lösungsmittel ausgesetzt sind, da sie stark aufquellen und zudem lösliche Bestandteile abgeben, die die Reaktionslösung verunreinigen.

Am saubersten läßt sich mit Normalschliffgeräten arbeiten (siehe z. B. Fig. 46); ihr einziger Nachteil ist ihr ziemlich hoher Preis.

**Außenkühlung:** Viele Reaktionen, die unter starker Wärmeentwicklung verlaufen, müssen gemäßigt werden. Auch wenn zersetzliche Substanzen darzustellen sind, für die erhöhte Temperatur gefährlich ist, muß häufig für Kühlung des Reaktionsgemisches Sorge getragen werden. Der Grad der Kühllhaltung ist verschieden und wird je nach der zu beseitigenden Wärmemenge und in Abhängigkeit von der jeweils erforderlichen Reaktionstemperatur erzeugt durch fließendes Leitungswasser (8—12°), durch Eis, das, fein zerstoßen, mit wenig Wasser durchtränkt wird, durch Eis-Kochsalzgemisch (0 bis —20°) und durch eine Mischung von fester Kohlensäure mit Äther oder Aceton (bis —80°). Flüssige Luft wird beim organisch-präparativen Arbeiten im allgemeinen nicht benötigt. Zur Darstellung einer Kältemischung, wie man sie sehr häufig braucht, wird in der Eismühle oder im Metallmörser gut zerkleinertes Eis mit etwa  $\frac{1}{3}$  der Menge Viehsalz mit Hilfe einer kleinen Holzschaufel gut durcheinander gemischt, am besten in einer niederen Glasschale mit flachem Boden oder in einem niederen Emailtopf.

Um ein Kältegemisch stundenlang, unter Umständen über Nacht wirksam zu erhalten, bringt man es in eine „Thermosflasche“, in der der Inhalt eingestellter Reagenzgläser längere Zeit bei tiefer Temperatur gehalten werden kann. Dem gleichen Zwecke für größere Dimensionen dient ein von Piccard angegebenes Isoliergefäß, das man sich leicht aus zwei ineinander gestellten Filtrierstutzen herstellen kann. Der Boden des äußeren Stutzens wird mit Kieselgur angefüllt, bis der Rand des zentrisch hineingestellten kleineren die Höhe des äußeren Randes erreicht hat, dann stampft man in den Zwischenraum

zwischen den beiden Stützen ebenfalls Kieselgur ein und dichtet oben zwischen den Rändern mit Pech gut ab.

Die Konzentrationsverhältnisse werden im allgemeinen beim organisch-präparativen Arbeiten allzuwenig berücksichtigt. Mit Ausnahme seltener Fälle (z. B. bei intramolekularen Umlagerungen) handelt es sich um Reaktionen höherer Ordnung, an denen mehrere Molekülararten — meist zwei — beteiligt sind. Da die Geschwindigkeit bimolekularer Reaktionen auf Grund der kinetischen Molekulartheorie der Anzahl der gegenseitigen Zusammenstöße der gelösten Moleküle proportional ist und sich demgemäß in dem Produkt der Konzentrationen ausdrückt:

$$v = C_A \cdot C_B \cdot K \quad (K = \text{Geschwindigkeitskonstante}),$$

so ist es in allen Fällen, wo nicht besondere Gründe dagegen sprechen, ratsam, die Konzentration einer Reaktionslösung möglichst hoch zu wählen.

Man bedenke stets, daß die Herabsetzung der Konzentration auf die Hälfte, auf ein Viertel, auf ein Zehntel gleichbedeutend ist mit einer Verlangsamung der Reaktion auf das Vier-, Sechzehn- und Hundertfache.

### Reindarstellung organischer Substanzen

Die Stoffe, die das Ziel des präparativen Arbeitens bilden, sind meist feste, kristallisierte Körper oder Flüssigkeiten, mitunter auch Gase. Bei der großen Vielseitigkeit der Reaktionen organischer Stoffe verläuft, im ausgesprochenen Gegensatz zu den meisten Reaktionen in der anorganischen Chemie, kaum jemals eine Reaktion scharf in einer Richtung auf ein Endprodukt, sondern es treten fast stets Nebenreaktionen ein. Dadurch wird die Isolierung reiner, einheitlicher Substanzen aus einem Reaktionsgemisch, wie sie die vornehmste Aufgabe der präparativen Übungen darstellt, erheblich erschwert. Teils entstehen mehrere definierte chemische Stoffe nebeneinander, deren Trennung erreicht werden muß, teils handelt es sich um die möglichst verlustfreie Befreiung des angestrebten Stoffes von unerfreulichen, nicht kristallisierbaren Begleitstoffen, den sog. Harzen oder Schmierem. Darunter versteht man Nebenprodukte — zuweilen leider auch Hauptprodukte —, deren Ursprung und Art meist unerforscht ist und die das Interesse der klassischen organischen Chemie bisher nur im Sinne ausgesprochener Mißbilligung erweckt haben.

Von allen diesen unerwünschten Begleitern muß das zu gewinnende Präparat mit aller Sorgfalt befreit werden. Es sind für die hier in Frage kommenden Aufgaben grundsätzlich zwei Methoden, die zum Ziele führen, nämlich:

1. die **Kristallisation**,
2. die **Destillation**.

### I. Kristallisation

**Grundsätzliches:** Feste kristallisierbare Körper werden bei einer Reaktion gewöhnlich als Rohprodukte erhalten, die entweder direkt oder nach dem Einengen der Lösung in mehr oder weniger reiner Form sich beim Erkalten abscheiden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit schwankt bei organischen Stoffen innerhalb sehr weiter Grenzen und die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, ist außerordentlich groß. Aber selbst, wenn durch Einbringen eines Kristalles in die Lösung — durch „Animpfen“ — die Aufhebung der Übersättigung bewirkt wird, stellt sich das Gleichgewicht der kaltgesättigten Lösung manchmal äußerst langsam ein. Die Ursache liegt eben in der verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeit. Darum erhält man den vollen Ertrag an Rohprodukt häufig erst nach vielstündigem Stehen der Lösung.

Der Prozeß der Umkristallisation erfolgt im einfachsten (und häufigsten) Fall in der Weise, daß eine heiß gesättigte Lösung des Rohprodukts in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt wird, aus der beim Erkalten die Substanz in reinerer Beschaffenheit wieder auskristallisiert. Voraussetzung für den Erfolg des Verfahrens ist, daß die Begleitstoffe größere Löslichkeit haben als die Substanz selbst, also auch in der erkalteten Lösung (der Mutterlauge) gelöst bleiben.

Auch im umgekehrten Sinne findet das Prinzip der verschiedenen Löslichkeit Anwendung, dann nämlich, wenn das Nebenprodukt vermöge seiner geringeren Löslichkeit in einem passenden Lösungsmittel aus der eben gesättigten Lösung der Substanz abgetrennt werden kann. Da hierbei die Lösung für das Nebenprodukt stets gesättigt bleibt, so kann diese Methode, anders als die erste, niemals in einer Operation zur reinen Substanz führen.

Für die Umkristallisation aus heiß gesättigter Lösung ist weiter wichtig, daß die Temperaturkurve der Löslichkeit möglichst steil verläuft, d. h. daß das Lösungsvermögen des Lösungsmittels mit steigender Temperatur stark zunimmt. Nur dann ist es erreichbar, die eingesetzte Substanzmenge in möglichst hoher Ausbeute aus der Lösung herauszuholen.

Die Wahl des richtigen Lösungsmittels ist daher für die Prozedur des Umkristallisierens von großer Bedeutung. Die gebräuchlichsten Lösungsmittel sind die folgenden:

Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester, Benzol, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Für besonders schwer lösliche Substanzen werden außerdem Ameisensäure, Pyridin, Brombenzol, Nitrobenzol,

mitunter auch Phenol, Benzoesäureester, Anilin, Dioxan verwendet. Es besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Konstitution des zu lösenden Stoffs und der vom Solvens, gemäß dem alten Prinzip: *similia similibus solvuntur*. So sind bekanntlich hydroxylhaltige Stoffe (z. B. Zucker, Carbonsäuren) in Wasser löslich, Kohlenwasserstoffe leichter in Benzol und Petroläther als z. B. in Alkoholen.

Aber der obige Satz gilt im allgemeinen nur für einfache organische Verbindungen mit einiger Sicherheit, bei komplizierten ergeben sich verwickeltere Verhältnisse, und man ist, wenn man nicht über eine große Erfahrung verfügt, genötigt, die vorhandenen Solventien der Reihe nach durchzuprüfen. Das meist benutzte ist der Alkohol, mit dem man in der Regel beginnt; dann kämen etwa Wasser, Benzol, Petroläther an die Reihe. Man kann sagen, daß im großen und ganzen von den gebräuchlichen Lösungsmitteln Benzol, Chloroform und Äther ein sehr großes, Petroläther und Wasser ein mäßiges Lösungsvermögen für organische Stoffe besitzen. Obwohl die Gültigkeit dieser Ordnung von vielen Substanzen durchbrochen wird, gibt sie doch für die Prüfung einen gewissen Anhalt. So wird man, wenn die Probe in Alkohol zu schwer löslich ist, nach der ersten Gruppe, wenn sie zu leicht löslich ist, nach der zweiten greifen. Bei schwer löslichen Stoffen wählt man häufig ein höher siedendes Homologes der gleichen Klasse, an Stelle des niederen Alkohols Propylalkohol oder Amylalkohol, an Stelle von Benzol Toluol oder Xylol, weil durch die erhöhte Siedetemperatur auch die Löslichkeit gesteigert wird.

Es kommt sehr häufig vor, daß die Darstellung einer Substanz zu einem amorphen Rohprodukt führt, teils von harzartiger, teils von flockiger Beschaffenheit, das durch Digerieren mit einem geeigneten Lösungsmittel oder auch durch direktes Umkristallisieren kristallinisch wird. Man beachte, daß die Löslichkeit eines und desselben Stoffes im amorphen und kristallisierten Zustand durchaus verschieden ist, und zwar ist das amorphe Präparat stets viel leichter löslich.

Für Salze gilt ganz allgemein, daß sie in Wasser leicht, wohl auch in den Alkoholen, Aceton und Chloroform löslich sind, dagegen von Äther, Benzol, Petroläther nicht aufgenommen werden. Infolgedessen kann man organische Säuren durch wäßrige Laugen, organische Basen durch wäßrige Säuren aus einem Gemisch mit neutralen Stoffen, z. B. in Äther, herausholen.

Die Kombination verschiedener Lösungsmittel bildet ein wertvolles Hilfsmittel zur Reinigung, wenn ein Stoff in keinem Solvens die erforderliche mittlere Löslichkeit besitzt, sondern entweder allzu leicht oder allzu schwer löslich ist. Die Lösungsmittel, die gemein-

sam verwendet werden, müssen miteinander mischbar sein. Es kommen meist in Anwendung:

Alkohol, Eisessig, Aceton mit Wasser —

Äther, Aceton, Benzol, Chloroform mit Petroläther —

Pyridin mit Wasser, Äther oder Alkohol,

und zwar verfährt man so, daß man die konz. Lösung, kalt oder heiß, tropfenweise mit dem Verdünnungsmittel versetzt, bis eben eine Trübung kommt, die durch Stehenlassen oder Reiben mit einem scharfkantigen Glasstab zur Kristallisation angeregt wird. Wenn die Kristallisation eingesetzt hat, wird vorsichtig weiter verdünnt. Es ist fehlerhaft, die gelöste Substanz auf einmal mit großen Mengen des wenig lösenden Mittels auszufällen.

Bei allen Operationen, die man noch nicht in der Hand hat, führe man Vorversuche im Reagierglas aus. Daran soll sich der Praktikant von allem Anfang an gewöhnen.

Als Aufnahmegefäß für das Filtrat dient bei wäßrigen Lösungen das Becherglas, bei organischen Lösungsmitteln aber der Erlenmeyerkolben, der keine Verdunstung zuläßt und so das Ansetzen von Krusten verhindert. Schon um die Einheitlichkeit des Kristallisats durch den Anblick kontrollieren zu können, soll die Kristallisation nicht gestört werden, damit möglichst gut ausgebildete Kristalle entstehen. Es ist ein Irrtum, anzunehmen, daß eine durch sofortige starke Abkühlung der Lösung erzeugte feine Kristallisation eine besonders reine Substanz darstelle: Durch die sehr große Oberfläche ist im Gegenteil der Adsorption von Nebenprodukten weit mehr Gelegenheit geboten, als bei der Ausbildung größerer Individuen. Dazu kommt, daß dem für den Organiker unerläßlichen Gebot der Prüfung einer Substanz auf Einheitlichkeit bei gut ausgebildeten Kristallen viel leichter Genüge getan werden kann. Diese Prüfung der Präparate, sei es mit der Lupe, sei es unter dem Mikroskop — 50- bis 100fache Vergrößerung ist ausreichend — ist nicht außer acht zu lassen.

Ist in der Lösung Sättigung bei Raumtemperatur eingetreten, so kann man die Menge des Kristallisats durch Einstellen des Gefäßes in Eiswasser oder in eine Kältemischung noch weiter steigern.

Niedrigschmelzende Substanzen scheiden sich beim Abkühlen ihrer heiß gesättigten Lösung bisweilen in öligiger Form ab. Dann muß die Lösung noch etwas verdünnt werden. Weiter sorgt man in solchen Fällen für langsame Abkühlung dadurch, daß man den Kolben mit der heißen Lösung mit einem Tuch umwickelt oder in einem großen, mit Wasser von der gleichen Temperatur gefüllten Becherglas erkalten läßt. Von Stoffen, die schwierig kristallisieren, halte man stets eine kleine Probe zur Verwendung als „Impfkristalle“ zurück. Mit ihrer Hilfe wird man der eben erwähnten Schwierigkeiten

bequem Herr, indem man sie in die noch nicht ganz kalt gewordene Lösung unter Reiben mit einem Glasstab einbringt.

Zur Ausführung: Um eine heiß gesättigte Lösung zu bereiten, übergießt man die zu reinigende Substanz, am besten in einem kurz-halsigen Rundkolben, mit wenig Lösungsmittel, erhitzt zum Sieden und fügt nach und nach mehr davon zu, bis alles sich aufgelöst hat. Da in den rohen Substanzen vielfach unlösliche Beimengungen enthalten sind, beobachte man beim Auflösen genau, wann und ob die umzukristallisierende Verbindung vollständig in Lösung gegangen ist. Zu langes Kochen ist wegen der Zersetzlichkeit vieler Substanzen zu vermeiden. Bei Benutzung von Lösungsmitteln, die unter  $80^{\circ}$  sieden, erhitzt man am Rückflußkühler auf siedendem Wasserbad; das hinzuzufügende Lösungsmittel kann mit einem Trichter durch den Kühler eingegossen werden. Besser bringt man, namentlich bei größeren Operationen, auf dem Kolben, einen Doppelrohr-Aufsatz (nach Anschütz) an (Fig. 29, S. 38), der ein bequemes Nachgießen, in andern Fällen auch Einbringen fester Substanzen gestattet. Das im Winkel angebrachte Rohr ist mit dem schräg gestellten Kühler verbunden, das gerade Rohr-ende, durch das nachgefüllt wird, durch einen Korkstopfen geschlossen.

Wasser und andere, höher als  $80^{\circ}$  siedende Lösungsmittel werden am zweckmäßigsten auf Asbestunterlage im Baboschen Trichter oder auf dem Asbestdrahtnetz erhitzt. Liegt der Siedepunkt beträchtlich ( $> 20^{\circ}$ ) über dem des Wassers, so muß der Kühler wegen Bruchgefahr mit erwärmtem Wasser gespeist oder durch ein weites und langes Glasrohr (Luftkühler) ersetzt werden, auf das man bei Bedarf feuchtes Filtrierpapier auflegt. Für Reagenzglasversuche unter Rückfluß ist der sog. „Kühlzapfen“ äußerst bequem (Fig. 2). Er besteht aus einem etwa 15 cm langen Glasrohr von 6–8 mm lichter Weite, das an einem Ende zugeschmolzen ist. Ungefähr 3 cm vom anderen Ende entfernt ist ein 3 cm langes dünneres Rohr im rechten Winkel angeschmolzen und — zum Aufhängen des Kühlers an einem Eisenring — nach der längeren Seite zu abgebogen, das durch einen dünnen Schlauch das Kühlwasser ableitet. Dessen Zuführung erfolgt durch ein dünnes, mit einem Stückchen überzogenen Schlauches in das Kühlrohr eingesetztes, ebenfalls abgebogenes Glasrohr, das bis zum Boden reicht.

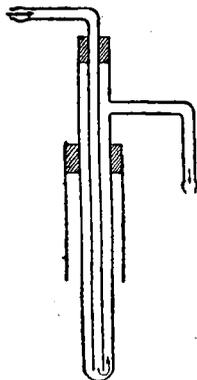


Fig 2

Dieser handliche Kühler wird durch einen mit Kerbe versehenen Kork auf dem Reagenzglas befestigt.

Zur Vermeidung des sehr lästigen Siedeverzugs gibt man vor dem Aufkochen einige Siedesteinchen — etwa halberbsengroße Tonstückchen — in den Kolben, die man, wenn sie unwirksam geworden

sind, durch neue ersetzt (nicht in die überhitzte Lösung einwerfen). Bei starkem Stoßen sind für größere Ansätze Holzstäbe zu empfehlen.

Um gefärbte Verunreinigungen, die oft einer farblosen Substanz zähe anhaften, zu beseitigen, kocht man die heiß gesättigte Lösung mit einigen Messerspitzen Tierkohle oder eigens präparierter Holzkohle kurze Zeit weiter. Da die aus der Kohle entweichende Luft ein heftiges Aufschäumen verursacht, muß das Eintragen vorsichtig und unter Umschütteln erfolgen. Aus wäßriger Lösung werden die gefärbten Begleitstoffe wegen ihres kolloidalen Charakters am leichtesten adsorbiert.

Filtrieren: Die Kristallisationslösungen sind, auch wenn sie nicht mit Entfärbungskohle behandelt wurden, nicht völlig klar und müssen deshalb filtriert werden. Dem Faltenfilter ist im allgemeinen ein gewöhnliches Rundfilter vorzuziehen, das man in den meist nicht im genauen Winkel angesetzten Glastrichter dadurch dicht einpaßt, daß man bei der letzten Faltung die Quadranten unter einem kleineren Winkel zusammenlegt und dann den größeren Kegelmantel zum Filtrieren benutzt.

Als Filtrierpapier ist beim organisch-präparativen Arbeiten nur leicht durchlässiges, „genarbtcs“, brauchbar.

Häufig kristallisiert die gelöste Substanz, namentlich aus sehr konzentrierter Lösung, infolge der Abkühlung schon im Trichter aus und verhindert so die Ausführung der Filtration. Diesem Mißstand kann man durch Anwendung eines Trichters mit kurz ( $\frac{1}{2}$ —1 cm) unterhalb des Konus abgeschnittenem Abflußrohr (Fig. 3) einigermaßen begegnen. Viel empfehlenswerter aber ist die Benutzung eines sog. Heißwassertrichters (Fig. 4), in dem die Filtrierfläche des Trichters durch siedendes Wasser vom äußeren Blechmantel aus erhitzt wird. Bei Anwendung entzündlicher Lösungsmittel muß vor dem Filtrieren die Heizflamme abgedreht werden. Der Dampftrichter (gemäß

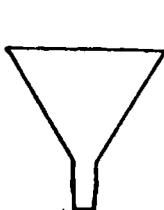


Fig. 3

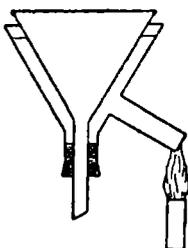


Fig. 4

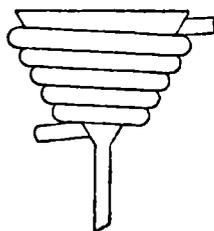


Fig. 5

Fig. 5) ist ebenfalls gut brauchbar. Hat man nur kleine Flüssigkeitsmengen zu filtrieren, so kann man den leeren Trichter über freier Flamme vorwärmen oder man befeuchtet das eingelegte Filter mit etwas Alkohol, den man anzündet und bei horizontal gehaltenem

Trichter unter Drehen bis zur beginnenden Ankohlung des Papiers abbrennen läßt.

Manchmal, namentlich bei schwer filtrierbaren wäßrigen Lösungen, empfiehlt sich auch Durchsaugen auf einer Porzellannutsche mit vorher gut gedichtetem Filter; die Saugflasche muß vor der Benutzung vorsichtig angewärmt werden, am besten derart, daß man sie in einen Emailtopf mit warmem Wasser einstellt und dieses dann bis zum Sieden erhitzt.

Wenn sich beim Filtrieren einer Lösung durch Auskristallisieren von Substanz das Filter verstopft, so helfe man sich nicht durch Durchstoßen des Filters. Man kocht vielmehr das aufrecht stehende Filter in einem kleinen Becherglas mit frischem Lösungsmittel aus und filtriert dann die verdünntere Lösung durch das gleiche Filter. Die Gesamtlösung muß in solchen Fällen meist durch Einengen konzentriert werden.

Will man beim Umkristallisieren schöne Kristalle erzielen, so muß das Filtrat, in dem häufig schon während des Filtrierens eine Ausscheidung erfolgt, wieder bis zur klaren Lösung erhitzt und dann langsam, ohne äußere Störung, erkalten gelassen werden.

Die Isolierung der Kristalle wird in keinem Falle durch gewöhnliches Filtrieren, sondern stets durch Absaugen über Filtrierpapier — bei starken Laugen und Säuren auch über Glaswolle oder Asbest, am besten über Schottischen Filtern aus gefrittem Glas — bewerkstelligt. Bei größeren Substanzmengen bedient man sich des Büchner-

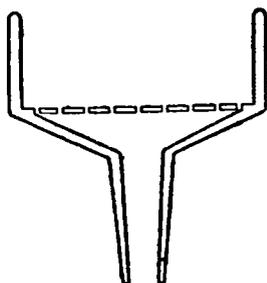


Fig. 6

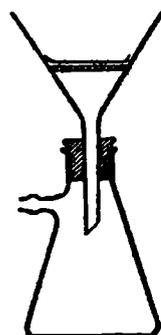


Fig. 7

schen Trichters, der sog. Nutsche (Fig. 6), deren Dimension zu der abzusaugenden Masse in das richtige Verhältnis zu bringen ist.

Es ist durchaus verkehrt, einige Gramm Substanz auf einer Nutsche von sechs oder mehr cm Durchmesser abzusaugen. Der Porzellannutsche ist in vielen Fällen, namentlich dann, wenn kleinere Mengen (5 g oder weniger) abzusaugen sind, die Wittsche Filterplatte vorzuziehen (Fig. 7). Der Vorteil besteht darin, daß die Reinheit des

Geräts viel besser kontrollierbar ist, als bei der nicht durchsichtigen Porzellannutsche, vor allem aber darin, daß wegen der viel kleineren Grundfläche das Auswaschen des Niederschlags weit weniger Lösungsmittel erfordert.

Zur Herrichtung des Filters wird ein kleines Stückchen Filtrierpapier um die obere Kante der Filterplatte herumgeknickt und dann eine Scheibe von 2–3 mm größerem Halbmesser mit der Schere herausgeschnitten. Man dichtet das mit dem Lösungsmittel befeuchtete Filter mit einem abgerundeten Glasstab, oder bei größeren Platten mit dem Fingernagel, indem man die kleinen Falten ausstreicht.

Hat man ganz kleine Substanzmengen von einigen cg oder weniger zu filtrieren, so benutzt man als Filtrierunterlage kleine Glasscheiben von 0,5–1 cm Durchmesser, die man aus dünnen Glasstäben in der Weise darstellt, daß man diese am äußeren Ende in der Gebläseflamme zum Erweichen bringt und jetzt auf einem Eisenblech oder Tonteller plattdrückt (Diepolder). Der Glasstab muß so dünn und so lang sein, daß er in das Rohr eines ganz kleinen Trichters hineinpaßt und unten hinausragt. Als Filtrieraufgabe dient eine etwas größere, dicht aufsitzende Scheibe von Filtrierpapier (Fig 8).

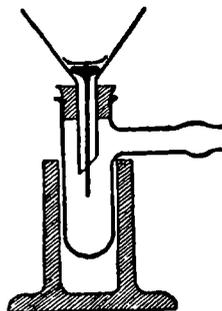


Fig. 8

Um die abgesaugte Substanz von der Filterplatte zu entfernen, stellt man den Trichter umgekehrt über eine Schale oder ein Uhrglas und befördert mit einem dünnen Glasstab oder Kupferdraht alles auf diese Unterlage; der „Glasknopf“ wird von seinem unteren Ende aus herausgeschoben. Die Platte wird mit der Pinzette entfernt, das Filter erst nach dem Trocknen. Die am Trichter haften bleibende Substanz streicht man ohne Verlust mit einem schräg durchschnittenen Stückchen Karton (Kartenblatt) heraus.

Zur Aufnahme des Filtrats beim Absaugen dient die Saugflasche, deren Größe dem Volumen der Lösung anzupassen ist. Zum Filtrieren im kleinen Maßstab wird das auch sonst sehr nützliche Saugröhrchen (Fig 8) von verschiedener Größe herangezogen. Es steht in einem Bleifluß oder in einem kleinen, mit Bohrungen für mehrere Durchmesser versehenen Holzblock.

Bei der großen methodischen Bedeutung der Darstellung analysenreiner Substanzen muß schon der organische Praktikant der Technik des Filtrierens die größte Aufmerksamkeit zuwenden.

Das Verfahren, eine Kristallisation samt der Mutterlauge auf Ton aufzugießen und die Kristalle nachzuwaschen, ist nachdrücklich zu verwerfen. Überhaupt sollte der Sinn des Anfängers darauf gerichtet werden, schon bei der Darstellung organischer Präparate möglichst quantitativ zu arbeiten. Nicht die Anzahl der Präparate gibt den

Ausschlag für den Erfolg, sondern die Sorgfalt und Gründlichkeit, mit der jede einzelne Reaktion durchgeführt wird.

Aus diesen Gründen darf die „Mutterlauge“ nicht als Abfall behandelt und vernachlässigt werden. Ihre Bedeutung wird zwar erst dem wissenschaftlich arbeitenden Organiker klar, aber auch der präparative Anfänger soll aus ihr herausholen, was für seine Zwecke aus ihr herauszuholen ist.

Darum werden die Filtrate durch Wegdampfen von einem Teil des Lösungsmittels wieder in (kalt) übersättigte Lösungen übergeführt und so eine zweite Kristallisation erzielt, der unter Umständen noch eine weitere nachfolgen kann. In der Regel müssen die so gewonnenen Kristallisate nochmals aus neuem Lösungsmittel umkristallisiert werden (Kontrolle durch Schmelzpunkt!).

Über das Auswaschen der kristallisierten Niederschläge, das ihre Befreiung von der anhaftenden Mutterlauge zum Zweck hat, ist noch einiges zu sagen. Stets ist das angewandte Lösungsmittel zu benutzen und zwar, da sein Lösungsvermögen für die Substanz auch in der Kälte schon zu mehr oder weniger großen Verlusten führt, in möglichst geringer Menge. Während des Nachwaschens darf nicht gesaugt werden; man durchtränkt den Niederschlag mit dem Lösungsmittel und setzt dann erst die Pumpe an.

Es ist zweckmäßig, die Woulfsche Flasche oder Saugflasche, die jeder Wasserstrahlpumpe vorgeschaltet sein muß, mit einem Regulierhahn zu versehen, der nicht nur eine bequeme Ausschaltung der Saugwirkung, sondern auch eine in vielen Fällen notwendige Veränderung des Unterdrucks gestattet.

Bei Stoffen, die schon in der Kälte leicht löslich sind, muß das zum Waschen verwendete Lösungsmittel in einer Kältemischung vorgekühlt werden.

Solange noch Mutterlauge an den Kristallen haftet, darf man durch den von tropfbarer Lauge befreiten Niederschlag keine Luft saugen, wenn leicht flüchtige Lösungsmittel in Anwendung sind. Es kommt sonst auch der unreine Inhalt der Mutterlauge zur Ausscheidung, und es besteht, namentlich bei leicht löslichen Substanzen, keine Sicherheit, daß die Verunreinigungen beim Nachwaschen wieder vollständig entfernt werden.

Geringe Substanzmengen werden durch Auftropfen des Lösungsmittels ausgewaschen. Dazu dient ein sog. Tropfrohr (Fig. 9), das ist ein zu einer nicht zu dünnen Capillare ausgezogenes Glasrohr, das auch bei Ausführung von vielen Reaktionen sehr nützlich ist und den Sinn für sauberes Arbeiten fördert.



Fig. 9

Der häufig zu beobachtende Brauch, Substanzen dadurch zu „reinen“, daß man ihre Lösung in einer Kristallisierschale zur Trockne verdampft oder eindunsten läßt, führt naturgemäß nicht zum Ziel, da ja auf diesem Weg die Verunreinigungen nicht entfernt werden.

Kleine Mengen schwer filtrierbarer Niederschläge lassen sich mit Hilfe einer kleinen Handzentrifuge bequem und rasch abtrennen.

**Trocknen der Substanzen:** Ein reines Präparat muß vom anhaftenden Lösungsmittel vollkommen befreit werden. Man trocknet unempfindliche Substanzen am bequemsten zwischen Filtrierpapier auf sauberer Unterlage bei Zimmertemperatur, indem man sie 1 oder 2 Tage an der Luft stehen läßt. Hochschmelzende Substanzen werden rascher im Trockenschrank oder auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit; jedoch muß dies stets mit einiger Vorsicht geschehen.

Die sicherste — für Analysenpräparate allein anwendbare — Methode ist die Trocknung im Vakuumexsiccator, der mit konz. Schwefelsäure beschickt ist. Das alte Scheiblersche Modell halten wir für das zweckmäßigste.

Die Konsistenz des Fettes ist für die Dichtung des Deckelschliffes sehr wichtig, am besten eignet sich *adeps lanae anhydricus* oder ein Gemisch aus gleichen Teilen Rinderfett und Vaseline. Das (rundgeschmolzene) Rohr mit dem Abschlußhahn wird, mit etwas Glycerin befeuchtet, in den vorher in den Tubus eingesetzten Gummistopfen hineingeschoben; die Führung muß streng sein. Den Einsatz bildet eine, auf drei niedere Füße aufgeschmolzene Porzellanplatte mit mehreren kreisrunden Öffnungen zur Aufnahme von kleinen Schalen, Uhrgläsern u. dgl. Um das Hin- und Herrutschen des Einsatzes zu verhindern, ist der Zwischenraum zur Exsiccatorwand mit drei entsprechend zugeschnittenen Korkstücken ausgefüllt, die fest ansitzen. Damit beim Aufheben des Vakuums durch die hereinblasende Luft keine Substanz verstäubt wird, stellt man vor dem Tubus, durch den Einsatz festgehalten, ein Blatt steifen Karton, ein Kartenblatt o. dgl. auf. Den Zug der einströmenden Luft mildert man überdies dadurch, daß man ein Stückchen Filtrierpapier vor dem Öffnen des Hahns an die äußere Rohröffnung hält, das dann angesaugt wird und einen ausreichenden Widerstand bildet.

Um die einströmende Luft zu trocknen, ist dem Hahnrohr außen ein gerades Calciumchloridrohr aufgesetzt, dessen Inhalt durch Glaswolle oder besser Watte nach beiden Seiten gut gesichert sein muß. In Exsiccatoren, die viel umhergetragen werden, füllt man den Schwefelsäurebehälter bis zur Standhöhe der Säure mit Glasresten — zerbrochenen Rohrstücken, Stopfen u. dgl. — oder (vorher mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und dann getrockneten) Bimssteinstücken, wodurch ein Spritzen hintangehalten wird. Die konz. Schwefelsäure ist von Zeit zu Zeit zu erneuern. Für analytische Zwecke muß ein besonderer Vakuumexsiccator bereit stehen.

Zur Verstärkung der Trockenwirkung, namentlich gegenüber Wasser, stellt man auf den Einsatz eine kleine, mit festem technischem Ätz-

kali gefüllte Schale. Die meisten Lösungsmittel, außer Chloroform, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, werden von dieser Beschickung absorbiert. Um Substanzen von diesen 4 Solventien zu befreien, bringt man dünne Paraffinschnitzel in einer flachen Schale neben die Substanz in den Exsiccator, falls ihre Eigenschaften das Trocknen an der Luft verbieten.

Man mache sich zur Regel, keinen Vakuumexsiccator zu benutzen, der nicht über Nacht das volle Vakuum hält (Prüfung mit Manometer). Es genügt so, einmal zu evakuieren und über Nacht stehen zu lassen. Das stundenlange Saugen an der Pumpe ist unnütze Wasserverschwendung.

Manche Substanzen enthalten Wasser oder andere Lösungsmittel so fest gebunden, daß sie im Vakuum bei Raumtemperatur nicht davon befreit werden können. Man trocknet dann im Vakuum bei erhöhter Temperatur, indem man die Substanz in

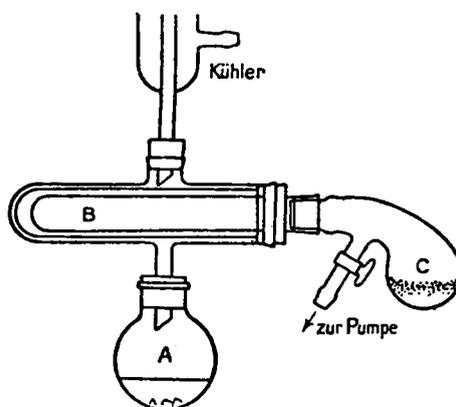


Fig. 10

einem kleinen Rundkolben im Wasserbad oder Ölbad so lange erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Besonders bequem ist die sog. Trockenpistole (Fig. 10). Die Dämpfe der in A zum Sieden erhitzten Flüssigkeit heizen das innere, weite Rohr B mit der auf einem Porzellanschiffchen ausgebreiteten Substanz. In C befindet sich ein Trockenmittel und zwar für Wasser und Alkohole  $P_2O_5$ , für andere Dämpfe festes Paraffin. Als Heizflüssigkeit verwendet man je nach der gewünschten Temperatur Chloroform ( $66^\circ$ ), Wasser ( $100^\circ$ ), Toluol ( $111^\circ$ ), Xylol ( $140^\circ$ ).

Für das Trocknen kleinerer Substanzmengen ist der auf S. 49 abgebildete Kupfer-Trockenblock sehr zu empfehlen.

Hat man aus schwer flüchtigen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Xylol, hochsiedendem Petroläther, Nitrobenzol u. dgl. umkristallisiert, so wasche man vor dem Trocknen mit einem leichter entfernbaren, wie

Äther, Benzol, Gasolin, das erstere weg. Im allgemeinen wird eine in Eisessig oder Nitrobenzol schwer lösliche Substanz auch von Äther nicht leicht gelöst.

Sehr fein verteilte Niederschläge und auch solche, die die Filterporen verstopfen, werden mit Hilfe einer Zentrifuge von der flüssigen Phase abgetrennt.

**Chromatographische Adsorption:**<sup>1</sup> So bezeichnet man eine in den letzten Jahren mit großem Erfolg angewandte Methode zur Aufteilung von Gemischen farbiger Stoffe, die durch die Kristallisation nicht mehr aufteilbar sind. Man macht dabei von der verschiedenen Affinität der im Gemisch vorhandenen Bestandteile zu einer adsorbierenden Oberfläche (von Tonerde, Talkum, Silicagel, Zucker, Calciumcarbonat, Calciumoxyd) Gebrauch, indem man die Lösung des zu trennenden Gemisches, gewöhnlich in einem organischen Lösungsmittel, durch ein mit dem Adsorbens beschicktes Filtrierrohr hindurch saugt. Die Fixierung der Zonen, in denen die einzelnen Bestandteile festgehalten werden, geschieht dadurch, daß man mit einem anderen als dem anfangs verwendeten Lösungsmittel unter Saugen die nicht festhaftenden Anteile weiter verschiebt oder ganz herauswäscht. Durch diese „Entwicklung“ erhält man ein „Chromatogramm“ (s. Fig. 58). Die einzelnen Zonen werden nach dem Trocknen der Säule mechanisch voneinander getrennt und mit einem geeigneten Lösungsmittel „eluiert“.

Auch farblose Substanzen lassen sich nach diesem wichtigen Verfahren, durch das z. B. das Carotin in 3 Komponenten geschieden werden konnte (R. Kuhn, P. Karrer), häufig trennen und rein darstellen, wenn man das Chromatogramm in Saugröhrchen aus Uviolglas oder Quarz unter der Quecksilberlampe auf Grund der Fluoreszenzerscheinungen aufteilen kann.

Wir bringen ein charakteristisches Beispiel für diese Methode beim Chlorophyll (S. 374).

## 2. Destillation

Bei der Reinigung durch Destillation wird die Substanz im Dampfzustand weggeführt und durch Abkühlung an anderer Stelle wieder in den flüssigen oder festen Aggregatzustand gebracht. Voraussetzung für die Anwendung dieser Reinigungsmethode ist die Beständigkeit des Stoffes bei seiner Siedetemperatur. Diese kann erniedrigt werden durch Verdampfung im Vakuum, und zwar sinkt der Siedepunkt im üblichen Vakuum der Wasserstrahlpumpe (12 mm) gegenüber dem bei Atmosphärendruck im Durchschnitt um 100—120°.

<sup>1</sup> M. Tswett, Ber. d. dtsh. bot. Ges. 24, 234, 361, 384 (1906). Näheres über die Ausarbeitung der Methode findet man bei Gerhard Hesse „Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium“, Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin.

Bei Stoffen, die unter gewöhnlichem Druck oberhalb  $250^{\circ}$  sieden, erhöht sich dieser Unterschied. Daher können sehr häufig Substanzen, die sich schon unterhalb ihres normalen Siedepunktes zersetzen, durch Destillation im Vakuum gereinigt werden, da sie so einer weit niedrigeren Temperatur ausgesetzt sind.

Einfache zusammengesetzte, vor allem auch leicht flüchtige Substanzen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, die niederen Säuren, Amine u. dgl. destilliert man unter Atmosphärendruck. Bei allen zersetzlichen Stoffen, auch bei besonders hoch siedenden, nimmt man die Destillation unter Unterdruck vor. Bei festen kristallisierten Körpern wird man im allgemeinen den Weg der Destillation nur dann beschreiten, wenn die Reinigung durch Kristallisation wegen allzu großer Löslichkeit oder aus anderen Gründen nicht zum Ziel führt. Die Möglichkeit der Destillation (ohne Zersetzung) muß natürlich in jedem Fall vorher feststehen.

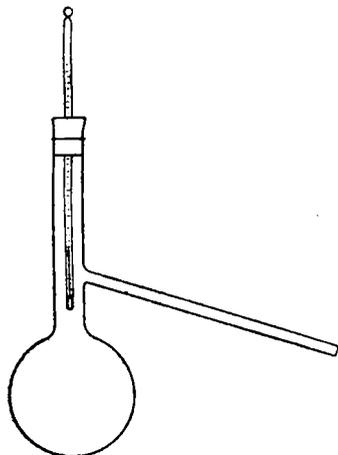


Fig. 11

Die Destillation, sei es unter Atmosphärendruck oder im Vakuum, dient nicht zur Abtrennung des rein darzustellenden Produkts von nicht flüssigen Beimengungen, sondern auch zur Scheidung von Gemischen flüchtiger Stoffe auf Grund ihres verschiedenen Dampfdrucks und damit Siedepunkts (fraktionierte Destillation).

**Destillation bei Atmosphärendruck:** Als Destillationsgefäß dient der einfache Fraktionierkolben mit abwärts geneigtem Kondensationsrohr (Fig. 11), das im allgemeinen bei leicht siedenden Flüssigkeiten hoch, bei höher siedenden tief, d. h. näher bei der Kugel, angesetzt sein soll.

Das Thermometer ist durch einen reinen durchbohrten Kork mit dem Kolben verbunden; die Quecksilberkugel muß vollständig von den Dämpfen der Substanz umspült werden, also unterhalb des Ansatzrohres stehen.

Da die gewöhnlichen Laboratoriumsthermometer häufig ungenau sind, müssen sie vor dem Gebrauch mit einem Normalthermometer verglichen werden. Am genauesten wird die Eichung, wenn man die beiden Thermometer nebeneinander in konz. Schwefelsäure oder Paraffin auf  $250^{\circ}$  bringt und dann die Abkühlungstemperaturen von  $10$  zu  $10^{\circ}$  beobachtet und aufschreibt. Thermometer für Destillationen sollen eine kleine Kugel haben, damit die Temperatureinstellung rasch erfolgt.

Die Größe des Destillierkolbens ist so zu wählen, daß die Kugel von der Flüssigkeit zur Hälfte bis zu zwei Drittel erfüllt ist. Um Siede-

verzug und damit Überhitzung zu vermeiden, bringt man einige kleine, halberbsengroße Tonstückchen (Siedesteine) vor jeder Destillation in den Siedekolben. Sie müssen bei dennoch eintretendem Siedeverzug erneut eingetragen werden, jedoch nicht in die überhitzte Flüssigkeit, sondern erst nach kurzer Abkühlung.

Der Kolben wird oberhalb des Ansatzrohrs in eine mit Kork ausgekleidete Klammer eingespannt.

**Heizquellen:** Flüssigkeiten, die nicht höher als 80° sieden, werden im Wasserbad erwärmt (Emailtopf oder Becherglas); die Temperatur des Heizbades soll ungefähr 20° über dem Siedepunkt der Substanz liegen. Die Einhaltung der richtigen Heiztemperatur ist von großer Bedeutung, da bei zu großer Steigerung derselben infolge von Überhitzung zu hohe Siedepunkte des Destillats gefunden werden.

Bei höher siedenden Stoffen kann man für präparative Zwecke, wo ein Spielraum von einigen Graden für den Siedepunkt in Kauf genommen werden kann, meist die freie, rußende Gasflamme benutzen, mit der der Kolben anfangs vorsichtig umfächelt wird; auch Erhitzen auf dem Babotrichter oder auf dem Drahtnetz ist anwendbar. Bei wertvollen Substanzen und wenn Anspruch auf analytische Reinheit erhoben wird, auch dann, wenn aus Gründen der Beständigkeit der Substanz Überhitzung vermieden werden soll, wird man ein Öl- oder Paraffinbad vorziehen, für Temperaturen > 220° ein Metallbad aus Woodscher oder Rosescher Legierung oder die Schmelze von gleichen Teilen Kali- und Natronsalpeter, beide in einem eisernen Tiegel.

Niedrig siedende Substanzen werden in einem Liebig'schen Kühler kondensiert, der mit Kork an das Ansatzrohr angeschlossen ist. Will man jeglichen Verlust durch Verflüchtigung vermeiden, so verbinde man das Kühlrohr durch einen sog. Vorstoß mit der als Vorlage dienenden Saugflasche, die durch Eis oder auch Kältegemisch gekühlt wird.

Bei Flüssigkeiten, die um 100° sieden, genügt ein kurzer Kühler, und bei der Destillation geringer Mengen ist die Verwendung eines kleinen, dicht über das Ansatzrohr stülpbaren Kühlmantels zur Einschränkung von Materialverlusten besonders ratsam. Ein solcher ist in Fig. 19 und 22 abgebildet.

Bei Siedetemperaturen oberhalb 120° kühlt man im allgemeinen nicht mehr mit fließendem Wasser, weil das Kühlrohr bei der Berührung mit dem heißen Dampf leicht springen kann; hier dient das im Mantel stehende Wasser, das sich allmählich erwärmt, als Kühlflüssigkeit. Wenn der Siedepunkt 150° überschreitet, genügt bloße Luftkühlung (weites Kühlrohr ohne Mantel).

Substanzen, die nach der Kondensation rasch erstarren, dürfen niemals aus einem Fraktionierkolben mit engem Ansatzrohr destilliert werden; man kann zwar das Destillat im frei liegenden Rohr durch Anwärmen mit der Flamme wieder verflüssigen, aber die an den durch Korke oder andere Verbindungen gedeckten Stellen auftretenden Versperrungen sind oft kaum mehr zu öffnen und verursachen viel Zeitverlust und Ärger.

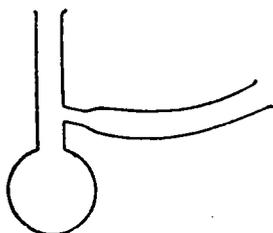


Fig. 12

Deshalb greift man sofort zu dem mit weitem Ansatz versehenen Schwert- oder Säbelkolben (Fig. 12), aus dem nach beendeter Destillation das Produkt mühelos, am besten durch Herausschmelzen, entnommen werden kann.

Die Ausführung einer Destillation gestaltet sich normalerweise folgendermaßen: nach allmählichem Erhitzen des Kolbeninhalts steigt unter den äußeren Erscheinungen des Siedens der Quecksilberfaden des Thermometers mit einmal rasch in die Höhe, um bei einer bestimmten Temperatur, dem Siedepunkt, haltzumachen. Hat sich diese Temperatur innerhalb eines Grades fest eingestellt, so vertauscht man die Vorlage — ein kleines weites Röhrchen oder dgl. — mit dem „Vorlauf“ gegen ein der zu erwartenden Substanzmenge angepaßtes Auffanggefäß (Erlenmeyer oder enghalsige Stöpselflasche mit aufgesetztem Trichterchen) und erhitzt weiter in dem Maße, daß alle 1—2 Sekunden ein Tropfen übergeht. Das Thermometer muß dauernd im Auge behalten werden. Die Substanz soll im allgemeinen in der Temperaturspanne von nicht mehr als 1—2 Graden übergehen; bei analytisch reinen Präparaten ist die Grenze enger zu ziehen. Destilliert man mit freier Flamme, so steigt gegen das Ende hin der Siedepunkt wegen Überhitzung regelmäßig um ein paar Grade, obwohl noch reine Substanz übergeht. Erhöht sich der Siedepunkt schon früher über den angegebenen Bereich, so wird die Vorlage wiederum gewechselt und unter Fortsetzung der Destillation ein drittes Kondensat, der „Nachlauf“, aufgefangen.

Es ist zu beachten, daß im Vorlauf wie im Nachlauf noch Anteile des Hauptprodukts enthalten sind. Der Dampfdruck einer destillierbaren Substanz ist schon unterhalb des Siedepunktes so beträchtlich, daß mit den leichter flüchtigen Bestandteilen (gewöhnlich Reste von Lösungsmitteln) des ursprünglichen Destillationseinsatzes auch Dampf der Substanz übergeht. Andererseits steigt der Siedepunkt einer Substanz, wenn sie sich im Gemisch mit höher siedenden Stoffen befindet.

So läßt sich Äther, der überaus häufig zur Aufnahme organischer Präparate verwendet wird, selbst auf dem siedenden Wasserbad nicht vollständig von einer viel

weniger flüchtigen Substanz abtrennen, obwohl sein Siedepunkt schon bei 35° liegt. Ein anderes bekanntes Beispiel bildet die Benzolwäsche der Kokereien, auf das aber hier nicht näher eingegangen werden kann.

Daraus erklärt sich, daß auch der Nachlauf nicht frei ist von dem Hauptprodukt, und wenn Vorlauf und Nachlauf ansehnliche Mengen darstellen, so lohnt sich eine nach den angegebenen Regeln zu wiederholende getrennte Destillation dieser beiden Anteile.

**Die fraktionierte Destillation:** Nicht so einfach wie im vorstehenden geschildert, liegen die Verhältnisse, wenn es sich darum handelt, mehrere flüchtige Produkte einer Reaktion durch Destillation voneinander zu trennen. Die Aufgabe wird erschwert in dem Maße, als die Siedepunkte der einzelnen Bestandteile sich einander nähern, und es gelingt mit den üblichen Laboratoriumsmitteln schon nicht leicht, Substanzen mit einiger Schärfe voneinander zu scheiden, deren Siedepunkte sich um 10° unterscheiden.

Der Weg, der hier in der größten Annäherung das Ziel erreichen läßt, ist der der mehrfachen Wiederholung des Destillationsprozesses. Sie kann bei niedrig siedenden Stoffen in einer Operation vorgenommen werden durch Anwendung von sog. Fraktionieraufsätzen, die sind

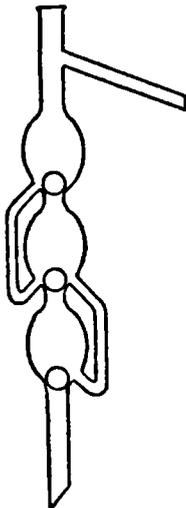


Fig. 13

Kondensationssysteme, die vor der endgültigen Kondensation in die Dampfphase eingeschaltet sind. Durch Luftkühlung wird in den einzelnen Abteilungen dieser Destillationsaufsätze, die verschiedenartig konstruiert sein können (z. B. Fig. 13), Dampf verflüssigt und der nachdrängende Dampf muß diese Kondensate, die in seiner Bahn liegen, durchströmen. Dabei werden seine weniger flüchtigen Bestandteile kondensiert, während die leichter flüchtigen am nächsten Glied des Aufsatzes das gleiche Spiel wiederholen. So kommt eine der Anzahl der Kugeln des Aufsatzes entsprechende Menge von Einzeldestillationen zustande, die bei vorsichtiger und langsamer Ausführung der Operation eine weitgehende Trennung ermöglicht. Es eignen sich für diesen Zweck auch zylindrische Aufsätze, die regellos mit Raschig-Ringen aus Glas angefüllt sind.

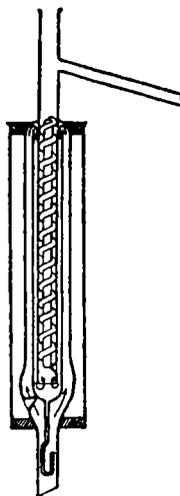


Fig. 14

Besonders bewährt hat sich die in Fig. 14 abgebildete „Widmer-Spirale“<sup>1</sup>, die in kleinerer Ausführung in das Lumen des Destillations-

<sup>1</sup> Widmer, Helv. chim. act. VII, 59 (1924).

kolbens eingesetzt, auch bei der fraktionierten Destillation kleinerer Substanzmengen vorzügliche Dienste leistet.

Die technische Anwendung des Prinzips der fraktionierten Destillation finden wir in der Spiritusfabrikation und in der auf dem gleichen Weg erfolgenden Isolierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Leichtöl des Steinkohlenteers.

Flüssigkeitsgemische von höherem Siedepunkt ( $> 120^{\circ}$ ) trennt man in ihre Bestandteile, indem man sie zuerst durch Destillation in mehrere Fraktionen von ungefähr gleichem Siedepunktsintervall zerlegt; die einzelnen Destillate werden (in kleineren Siedekolben) durch Destillation erneut aufgeteilt, die in ihren Siedepunkten einander naheliegenden Fraktionen werden dann noch mehrere Male unter immer schärferer Einengung der Siedepunktsgrenzen fraktioniert überdestilliert. Will man, was sehr empfehlenswert, auch hier die obenerwähnte Widmer-Spirale benutzen, so muß der Aufsatz, in dem sie sitzt, mit Asbest gut isoliert werden.

Nicht alle Gemische sind durch Destillation trennbar; bisweilen bilden Stoffe, die bei verschiedenen Temperaturen sieden, konstant übergehende Destillate.

Über die Theorie der fraktionierten Destillation unterrichtete man sich genauer in J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 4. Aufl. 1937.

**Die Vakuumdestillation:** Der organische Chemiker muß sich immer bewußt sein, daß fast alle Stoffe, mit denen er umgeht, vom Standpunkt der Thermodynamik aus metastabil sind. Die Einwirkung erhöhter Temperatur ist aber in allen Fällen der Einstellung der wahren Gleichgewichte — hier dem Zerfall — günstig und deshalb wird man es sich zweckmäßig zur Regel machen, seine Substanzen nicht unnötigerweise zu gefährden.

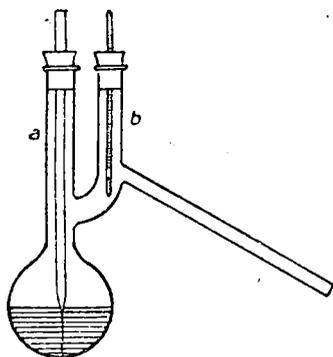


Fig. 15

Aus diesem Grunde gebührt der Destillation unter vermindertem Druck, wobei die Siedetemperatur um 100 und mehr Grade herabgesetzt werden kann, eine große Bedeutung beim organischen Arbeiten. Ihre Methodik muß der präparative Organiker bald beherrschen lernen und er soll sich frühzeitig daran gewöhnen, die Vakuumdestillation nicht als „Haupt- und Staatsaktion“ aufzufassen, sondern als eine der elementarsten Operationen der Laboratoriumspraxis.

Das gegebene Destillationsgefäß ist der Claisenkolben (Fig. 15). Seine sehr zweckmäßige Rohrteilung verhin-

dert das hier besonders gefährliche Überspritzen der siedenden Flüssigkeit. Damit der bei der Vakuumdestillation sehr leicht eintretende Siedeverzug vermieden werde, saugt man mittelst einer feinen Capillare dauernd feine Luftbläschen — bei luftempfindlichen Substanzen Wasserstoff oder  $\text{CO}_2$  — durch die siedende Flüssigkeit.

Die Capillare zieht man an einem genügend langen, 4—8 mm weiten Glasrohr, am besten Capillarrohr, in der Gebläseflamme aus und gibt ihr dann durch abermaliges Ausziehen über der Sparflamme die genügende Feinheit. Vor dem Gebrauch prüft man ihre Durchlässigkeit, indem man die Spitze in einem kleinen Reagenzglas unter Äther bringt und dann mit dem Mund hineinbläst. Die Blasen sollen einzeln und langsam herausperlen. Capillaren für die Hochvakuumdestillation sollen erst bei kräftigem Einblasen einzelne Luftblasen, aber schwierig, durchlassen.

Bisweilen besteht das Bedürfnis, vor allem bei schäumenden Flüssigkeiten, den Luftdurchtritt durch die Capillare zu regulieren. Dies erreicht man bei nicht allzu fein ausgezogener Capillare durch eine Quetschschraube, die man an einem Stückchen ungebrauchten, dickwandigen Gummischlauchs auf das Capillarrohr aufsetzt, derart, daß die Backen der Schraube den Schlauch unmittelbar über dem Ende des Capillarrohrs fassen. Man beachte aber, daß bei einer Unterbrechung der Destillation die in der Kugel vorhandene Flüssigkeit durch den äußeren Luftdruck in das noch evakuierte Capillarrohr hineingedrückt wird — unter Umständen bis in den Gummischlauch — und vermeide dies dadurch, daß man vor der Unterbrechung den Schraubhahn vorsichtig öffnet.

Bei hartnäckigem Schäumen führt man unter Verzicht auf das Thermometer auch in das vordere Rohr des Claisenkolbens (*b* in Fig. 15) eine Capillare ein. Der durch sie eingesaugte feine Luftstrom bringt die Blasen, ehe sie übersteigen können, zum Platzen<sup>1</sup>.

Das Capillarrohr wird von der Spitze aus in einen eng anschließenden unversehrten Gummistopfen eingeführt (mit etwas Glycerin), der dicht in das Rohr *a* des Claisenkolbens hineinpaßt. Bei richtigem Sitz des Capillarrohrs soll sich das Capillarende in unmittelbarer Nähe des tiefsten Punktes der Kugel befinden. Im Rohr *b* steckt, ebenfalls durch einen Gummistopfen eingefügt, das Thermometer. Will man vermeiden, daß die Substanz mit Kautschuk in Berührung kommt, so benutzt man Claisenkolben mit verjüngten Rohrenden, in die Capillarrohr und Thermometer mit Hilfe kleiner überzogener Schlauchstücke eingesetzt werden. Die Verwendung von Korkstopfen bei Vakuumdestillationen erfordert große Übung.

Die Kühlung erfolgt nach den gemachten Angaben; der kleine überzogene Wasserkühler ist hier besonders empfehlenswert.

**Vorlagen:** Wenn nur eine oder zwei Fraktionen zu erwarten sind, benutzt man als Vorlagen Saugröhrchen, wie auf Fig. 8 abgebildet, von entsprechender Größe — für den Vorlauf die kleinsten — oder, bei größeren Substanzmengen kleine Saugflaschen. Dem

<sup>1</sup> E. Dorrer, Dissert. München 1926.

Verbindungsstopfen aus Gummi sind sie vorher anzupassen. Beim Wechseln der Vorlage muß die Destillation naturgemäß unterbrochen werden.

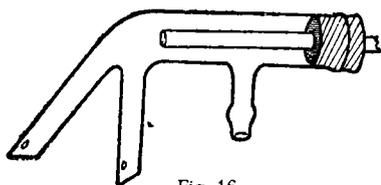


Fig. 16

Will man dies vermeiden und hat man mehrere Fraktionen zu erwarten, so bedient man sich mit Vorteil einer Anordnung, die gestattet, verschiedene Auffanggefäße der Reihe nach unter die Mündung des Abflußrohrs zu bringen, z. B. in der in Fig. 16 wieder-

gegebenen Form, in der Laboratoriumssprache je nach der Gestalt als „Spinne“, „Frosch“, „Schweinchen“ oder „Kuheuter“ bezeichnet.

Schließlich sei noch der, namentlich für die Destillation größerer Substanzmengen trefflich bewährte Hahnvorstoß nach Anschütz-Thiele (Fig. 17) erwähnt, bei dem man nach Schließung der Hähne *a* und *b* mit Hilfe der Klemmschraube *c* das Vakuum in der Vorlage aufheben und so diese wechseln kann. Nachdem man dann bei *c* wieder geschlossen und durch Öffnen von *b* wieder überall Vakuum hergestellt hat, kann man bei geöffnetem Hahn *a* weiter destillieren. Der dritte Hahn kann entbehrt werden. Noch einfacher ist der mit Dreiweghahn versehene Wechsellvorstoß (Fig. 18) gebaut, an dem die Vorlage durch eine Hahnbohrung mit der Außenatmosphäre in Verbindung gebracht werden kann, während das Vakuum im Apparat

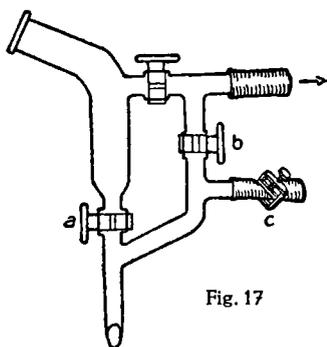


Fig. 17

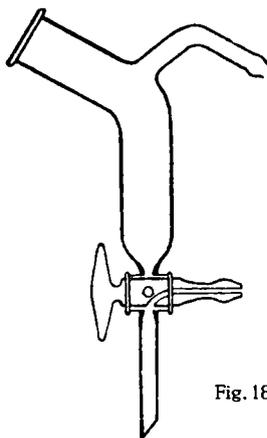


Fig. 18

erhalten bleibt. Nach dem Wechsel des Auffanggefäßes muß der Hahn allerdings sehr vorsichtig gegen dieses geöffnet werden, damit das inzwischen über dem Hahn angesammelte Kondensat durch die von unten eingesaugte Luft nicht verspritzt wird.

Die beiden zuletzt aufgeführten Apparate haben den großen Vorteil, daß die einzelnen Fraktionen alsbald völlig voneinander getrennt werden, daß sie auch nicht mit den Dämpfen in gegenseitiger Berührung sind; für zähe, viscose Flüssigkeiten, die nicht durch die Hahnbohrung gehen, sind sie dagegen nicht verwendbar.

Man wird sie daher bei der Destillation von verhältnismäßig niedrig siedenden Substanzen, deren Dampfdruck nicht zu vernachlässigen ist, bevorzugen.

Werden rasch erstarrende Substanzen im Vakuum destilliert, so trägt der Claisenkolben ein erweitertes Ansatzrohr, gerade so wie dies für die gewöhnliche Destillation beschrieben ist.

Handelt es sich nur um das Eindampfen einer wäßrigen Lösung unter vermindertem Druck, so ist es bequem, als Vorlage einen Destillierkolben zu benutzen, in dessen Hals das Ansatzrohr so weit hineingesteckt wird, daß seine Mündung bis zur Mitte der Kugel reicht. Diese ruht auf einem Trichter mit Abflußschlauch für das Kühlwasser, das die Oberfläche der Kugel bespült.

**Das Heizen:** Nur bei großer Übung kann eine Vakuumdestillation mit freier Flamme ausgeführt werden. Weit zuverlässiger ist die indirekte Heizung durch ein Wärmebad. Auch hier ist die Temperatur des Heizbades mit größter Sorgfalt der Siedetemperatur der Substanz anzupassen (etwa 20° höher; bei hoch angesetztem Kondensationsrohr muß die Differenz vergrößert werden); wenn der Siedepunkt einer Fraktion erreicht ist, soll die Temperatur des Bades konstant gehalten werden.

Der Kolben wird so tief in das Heizgefäß eingesenkt, daß der Spiegel des Destillationsguts unterhalb von dem der Heizflüssigkeit liegt. Die Kugel soll nicht weiter als bis zur Hälfte mit Substanz gefüllt sein.

Bei der Destillation hoch siedender Stoffe taucht man möglichst tief ein und umkleidet den Destillationskolben oberhalb des Heizbades bis zum Winkel des Ansatzrohrs mit Asbestpapier, das durch einen dünnen Draht oder durch eine Schnur befestigt wird.

Bei empfindlichen Substanzen, die an sich der Vakuumdestillation zugänglich sind, tritt bisweilen Zersetzung ein, wenn sie in der Hitze jäh einer starken Druckänderung unterworfen werden. In solchen Fällen soll das Vakuum erst nach Abkühlung des Kolbeninhalts aufgehoben werden. So zu verfahren, ist ganz allgemein zweckmäßig, weil dadurch auch die recht häufige Oxydationswirkung heißer Luft vermieden wird.

Unerläßlich für alle Destillationen unter vermindertem Druck ist die Zwischenschaltung eines abgekürzten Manometers (Fig. 19) zwischen Pumpe und Apparat, da der Druck, bei der Abhängigkeit des Siedepunktes von ihm, dauernd kontrolliert werden muß. Inkonstante Siedepunkte sind recht oft die Folge wechselnden Drucks. Um die Verunreinigung des Manometers durch Dämpfe, die sich darin konden-

sieren, hintanzuhalten, destilliert man bei geschlossenem Hahn, den man nur von Zeit zu Zeit zur Druckprüfung öffnet. Vor dem Beginn jeder Vakuumdestillation muß die ganze Apparatur am Manometer auf Dichtigkeit, d. h. auf ausreichendes Vakuum geprüft werden.

Mit dem Anheizen des Bades beginne man erst, nachdem das Vakuum hergestellt ist. Bringt man die bereits erwärmte Flüssigkeit unter verminderten Druck, so kommt sie häufig infolge Überhitzung zum Übersäumen. Dabei braucht der Siedepunkt der Substanz nicht erreicht zu werden: es genügt, daß im Destillationsgut noch etwas Lösungsmittel, z. B. Äther, enthalten ist, dessen Entfernung auf dem Wasserbad aus Gründen des stark herabgesetzten Dampfdruckes nie vollständig möglich ist.

In manchen Fällen, wenn leicht flüchtige, niedrig siedende Stoffe im Vakuum destilliert werden, ist es nötig, durch Erhöhung des Drucks die Flüchtigkeit zu vermindern. Man arbeitet dann nicht beim vollen Vakuum der Wasserstrahlpumpe, das je nach Druck und Temperatur des Leitungswassers 10—20 mm Quecksilber beträgt, sondern bei

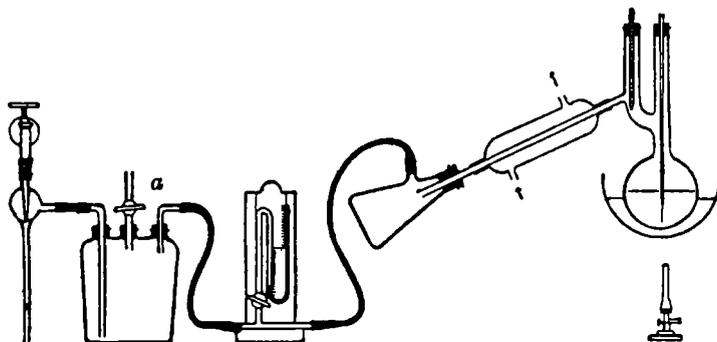


Fig. 19

Drucken von 20—100 mm. Da die Leistung der Pumpe nicht reguliert werden kann, so hilft man sich mit einem in die Vorlageflasche eingesetzten Hahn (a, Fig. 19), mit dem man unter Beihilfe des Manometers jeden gewünschten Druck einstellen kann. Bei Substanzen, die unter Atmosphärendruck über 150° sieden, bedient man sich der maximalen Leistung der Wasserstrahlpumpe.

In welchem Maße die Erniedrigung des Druckes bei einer Vakuumdestillation den Siedepunkt erniedrigt, sieht man an den auf Fig. 20 wiedergegebenen Beispielen von Nitrobenzol, Siedepunkt 208°/760 mm (Kurve I) und Benzaldehyd (II),

Siedepunkt 179°/760 mm. Die Bedeutung eines „guten Vakuums“ beim präparativen Arbeiten prägt sich in dem steilen Anstieg der Kurven im Bereich der niederen Drucke aus. Es macht ungefähr 15° Unterschied im Siedepunkt aus, ob man unter 20 mm oder unter 10 mm Quecksilber destilliert. Mit steigendem Druck verringert sich dessen Einfluß, wie die im oberen Teil der Figur — in anderem Maßstab — gezeichnete Kurve III des Nitrobenzols mit dem Druckgebiet von 760 mm abwärts deutlich macht. Wasser siedet in München bei 720 mm Hg erst bei 98,5°.

Die quantitativen Beziehungen zwischen Druck und Siedetemperatur sind von Stoff zu Stoff verschieden, jedoch bei organischen Verbindungen innerhalb mäßiger Grenzen, so daß die hier wiedergegebenen Kurven für den praktischen Gebrauch wohl als Unterlagen benutzt werden können.

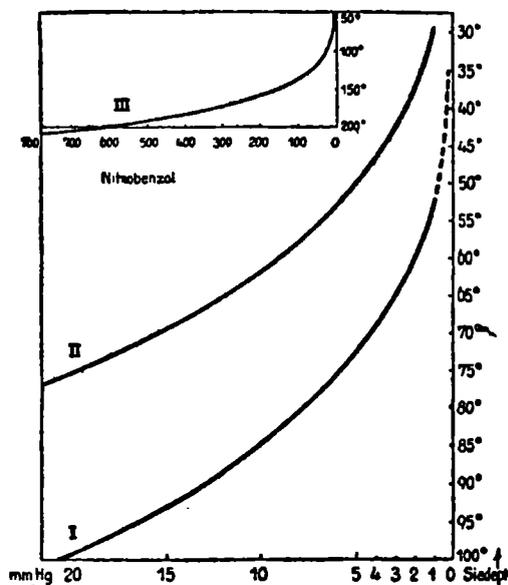


Fig. 20

Siedet z. B. ein Stoff A nach Angabe der Literatur bei 96°/12 mm, so wird er unter 18 mm Hg bei 104–105° sieden.

Stoffe, deren Siedepunkt auch bei dem Unterdruck, den die Wasserstrahlpumpe schafft, noch zu hoch liegt, lassen häufig sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren, d. h. bei Drucken, die bei 1 mm oder darunter liegen. Druckverminderung bis zu dieser Grenze setzt die Siedetemperatur um durchschnittlich 150° gegenüber der bei Atmosphärendruck, um etwa 40° gegenüber dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe herab.

Die punktierte Fortsetzung der Nitrobenzol-Kurve I (der keine gemessenen Zahlen zugrunde liegen) bringt dies zum Ausdruck.

Seit der Einführung der sog. Quecksilberdampfstrahl-Hochvakuum-pumpen, die wohl heutzutage in keinem Hochschullaboratorium fehlen, ist die Destillation im Hochvakuum eine unschwer auszuführende Prozedur, und wer die gewöhnliche Vakuumdestillation gewandt und sicher auszuführen gelernt hat, wird auch im Hochvakuum destillieren können, wenn diese Aufgabe etwa bei einem Literaturpräparat an ihn herantritt. Wegen der Empfindlichkeit der Apparatur — wenigstens gegenüber dem allgemeinen Gebrauch — ist dieses Verfahren in die Übungspräparate nicht einbezogen und wird darum auch nicht ausführlicher beschrieben. Die ausgezeichnete Quecksilberdampfstrahl-Pumpe von Volmer sollte heutzutage in jedem organischen Unterrichtslaboratorium vorhanden sein.

Man versäume nie, bei Vakuumdestillationen die Augen zu schützen!

#### Die Sublimation

Flüchtige Stoffe, deren Dampf bei der Abkühlung unter Umgehung der flüssigen Phase sich direkt zu Kristallen verdichtet, werden unter Umständen mit Vorteil durch Sublimation gereinigt, vor allem dann, wenn das Umkristallisieren infolge besonderer Löslichkeitsverhältnisse erschwert ist. Ein bekanntes Beispiel bildet die Reinigung des Jods. In der organischen Chemie sind es namentlich Chinone, bei denen man das Verfahren anwendet.

Eine Sublimation kleinerer Substanzmengen läßt sich zweckmäßig zwischen zwei gleich großen Uhrgläsern ausführen. Auf das untere bringt man die zu sublimierende Substanz, bedeckt es dann mit einem runden Filter, welches etwas über den Rand des Glases hervorragt und in seinem mittleren Teile einige Male durchlöchert ist, legt das zweite Uhrglas mit der Wölbung noch oben darauf und verbindet beide mit einer Uhrglasklammer. Erhitzt man nun das untere Glas möglichst langsam durch eine kleine Flamme auf einem Sandbade, so verdichtet sich die vergaste Substanz an dem kalten, oberen Glase zu Kristallen; das Filter verhindert, daß die Kriställchen wieder auf das untere heiße Glas zurückfallen. Zur Abkühlung des oberen Glases kann man dieses mit einer mehrfachen Lage feuchten Filtrierpapierses oder mit einem Stückchen feuchten Tuches bedecken.

Will man größere Substanzmengen sublimieren, so ersetzt man in dem soeben beschriebenen Apparate das obere Uhrglas durch einen Trichter, welcher etwas kleiner als das Glas ist.

Auch in Tiegeln, Kolben, Bechergläsern, Retorten, Röhren u. a. kann man Sublimationen vornehmen. Sublimiert die zu reinigende Substanz erst bei hoher Temperatur, wie etwa Indigo oder Alizarin, so bedient man sich auch hier des Vakuums (Rundkölbchen oder Retorte).—

Bei Sublimationen beachte man stets, daß der Apparat erst nach dem vollkommenen Erkalten auseinandergenommen wird.

### Destillation mit Wasserdampf

Von diesem wichtigen Reinigungsverfahren macht man nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der chemischen Großindustrie außerordentlich häufig Gebrauch. Es beruht darauf, daß viele Stoffe, deren Siedepunkte beträchtlich höher liegen können als der des Wassers, von eingeblasenem Wasserdampf in dem Ausmaß ihres Dampfdrucks bei dessen Temperatur verflüchtigt und dann zusammen mit dem sie begleitenden Wasserdampf in einem angeschlossenen Kühlsystem wieder kondensiert werden. Der geeignetste und theoretisch einfachste Fall (vgl. unten) liegt vor, wenn der Stoff in Wasser schwer löslich oder praktisch unlöslich ist.

Zur Prüfung auf Wasserdampflichkeit bringt man eine kleine Probe der Substanz mit etwa 2 ccm Wasser in ein Reagenzglas, erhitzt zum Sieden (Siedesteine!) und hält den Boden eines mit etwas Eis beschickten zweiten Reagenzglases in die entweichenden Dämpfe, bis sich ein Wassertropfen daran kondensiert hat. Eine Trübung des Tropfens zeigt an, daß die Substanz mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Zur Ausführung im großen bringt man die Substanz, die abgeblasen werden soll, mit wenig Wasser in einen geräumigen langhalsigen

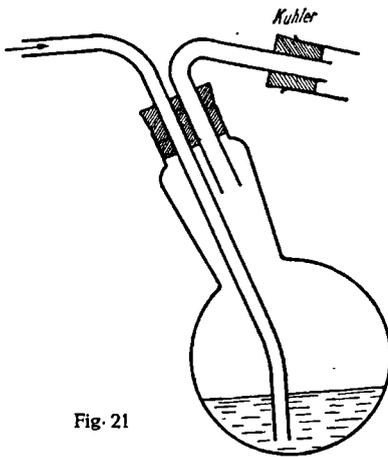


Fig. 21

Rundkolben, der nicht weiter als bis zu einem Drittel angefüllt sein darf, erwärmt mit einem untergestellten Brenner bis nahe zur Siedetemperatur (um allzu große Volumvermehrung durch Kondenswasser zu vermeiden) und leitet erst jetzt, nachdem der angeschlossene lange Kühler in Gang gesetzt und die Vorlage aufgestellt ist, einen ziemlich kräftigen Dampfstrom ein. Das weite Einleitungsrohr soll bis nahe an den Boden des Kolbens reichen und vorne etwas umgebogen sein (Fig. 21). Besitzt das Laboratorium keine Dampfleitung, so wird der Dampf in einem gut zur Hälfte gefüllten, mit Steig-

rohr versehenen Blechtopf entwickelt. Man destilliert in der Regel so lange, bis das Destillat klar abläuft. Wenn sich die Substanz kristallisiert im Kühlrohr abscheidet, so läßt man für kurze Zeit das Kühlwasser teilweise auslaufen; der Dampf bringt dann die Kristalle

zum Schmelzen und Abfließen. Jedoch ist bei dieser Maßnahme darauf zu achten, daß nicht unkondensierter Dampf durch Mitführen von Substanz Verluste verursacht. Der Wiedereintritt von Kühlwasser in das heiße Rohr hat mit Vorsicht zu erfolgen.

Nach Beendigung der Destillation wird vor Abstellung des Dampfes die Verbindung zwischen Dampfrohr und Kolben gelöst, weil andernfalls der Rückstand des Kolbens durch das Einleitungsrohr zurücksteigen könnte. Darauf ist namentlich bei Entnahme des Dampfes aus einer Leitung zu achten.

Kleinere Substanzmengen kann man auch aus einem genügend großen Fraktionierkolben mit hochangesetztem Rohr abblasen, besonders leichtflüchtige Stoffe auch ohne Dampfzufuhr durch einfaches Erhitzen mit Wasser.

Sehr schwerflüchtige Substanzen treibt man mit überhitztem Wasserdampf über. Die Überhitzung erfolgt zweckmäßig in einem konisch spiralig gewundenen Kupferrohr, das zwischen Dampfleitung und Kolben eingeschaltet und durch einen darunter gestellten Brenner erhitzt wird. Der Kolben mit der Substanz befindet sich in einem auf höhere Temperatur (etwa 150°) erhitzten Ölbad.

Unter Umständen kommt man auch ohne Überhitzer zum Ziel, indem man möglichst trockenen Dampf nicht zu rasch in den die trockene Substanz enthaltenden, im Heizbad erwärmten Destillationskolben einleitet. Zersetzliche Substanzen, die flüchtig sind, werden bisweilen unter vermindertem Druck, also bei erniedrigter Temperatur mit Wasserdampf destilliert.

**Zur Theorie der Wasserdampfdestillation:** Die reine Form des Vorgangs liegt vor, wenn der zu destillierende Stoff in Wasser unlöslich, oder genauer, wenig löslich ist (Beispiele: Toluol, Brombenzol, Nitrobenzol), wenn sich also die Dampfdrucke von Wasser und Substanz gegenseitig nicht oder wenig beeinflussen. Ganz andere Verhältnisse ergeben sich bei Stoffen, die mit Wasser mischbar sind (Alkohol, Essigsäure); hier tritt das theoretisch kompliziertere Bild der fraktionierten Destillation auf. Wir betrachten nur den ersten Fall und wählen als Beispiel das bei 155° siedende Brombenzol. Erwärmen wir diese Flüssigkeit mit Wasser, so wird ihr Dampfdruck im Sinne der ihr eigenen Kurve ansteigen und zwar unabhängig von dem des Wassers. Die Erscheinung der Siedens wird eintreten, wenn die Summe der Dampfdrucke der beiden Stoffe dem herrschenden Atmosphärendruck gleich geworden ist. Dies ist, wie sich aus den Dampfdruckkurven entnehmen läßt, für Normalverhältnisse (760 mm) der Fall bei 95,25°.

Bei dieser Temperatur beträgt die Tension des Brombenzols 121 mm, die des Wassers 639 mm, ihre Summe also 760 mm.

Die Dampfphase wird daher nach der Avogadro'schen Regel die beiden Komponenten im molekularen Verhältnis von 121 : 639 enthalten, d. h. es werden 5,28 mal mehr Wassermoleküle im Dampfgemisch sein, als solche von Brombenzol. Das absolute Verhältnis, in dem Brombenzol mit Wasserdampf übergeht, ergibt sich einfach unter Heranziehung der Molekulargewichte. Auf 1 Mol Brombenzol vom Mol.-Gew. 157 kommen 5,28 Mole Wasser vom Mol.-Gew. 18, oder mit 157 Gewichtsteilen des ersten gehen  $5,28 \cdot 18 = 95$  Gewichtsteile Wasser über, was ungefähr einem Verhältnis Brombenzol : Wasser von 5 : 3 entspricht.

Man kann demnach bei Kenntnis der Tensionskurve eines mit Wasser nicht mischbaren Stoffes den Grad seiner Wasserdampflichkeit leicht angenähert berechnen, nur angenähert deshalb, weil die Voraussetzung der gegenseitigen Unlöslichkeit praktisch niemals erfüllt ist.

Über die Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck vgl. man S. 252.

#### Abdestillieren von Lösungsmitteln

Da man beim organisch-präparativen Arbeiten sehr häufig Substanzen aus verdünnter Lösung zu isolieren hat, so gehört diese Operation zu den alltäglichen Verrichtungen. Äther wird am absteigenden Kühler (am besten Schlangenkühler), vom Dampfbad oder Wasserbad aus abdestilliert und nach eventueller Reinigung erneut verwendet. Enthält er flüchtige Säuren, so wird er mit Soda-lösung, dagegen flüchtige Basen, mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt.

Um Verluste und Entzündung infolge der Flüchtigkeit des Äthers zu vermeiden, benutzt man als Auffanggefäß eine Saugflasche, die durch einen Kork mit dem Kühlrohr verbunden ist, und deren Saugrohr zur Sicherheit einen über den Arbeitstisch herunterhängenden Schlauch trägt. Beim Arbeiten mit Äther und allen leicht entzündlichen Lösungsmitteln läßt man keine offenen Flammen auf dem Arbeitstisch brennen.

Sind große Mengen Lösungsmittel zu verdampfen und will man den Inhalt der Lösung nach dessen Entfernung ebenfalls destillieren, so läßt man, um ein allzu großes Gefäß zu vermeiden, die Lösung nach und nach aus einem Tropftrichter in den geeigneten Fraktionierkolben fließen, in dem Maße, als das Lösungsmittel ver-