

NOTIZEN ZUR PRÄPARATIVEN BEHANDLUNG KLEINER SUBSTANZMENGEN.

Von

ARNULF SOLTYS.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institute der Universität Graz, Vorstand
Prof. Dr. Hans LIEB.

(Eingelangt am 16. September 1936.)

Beim präparativen Arbeiten mit kleinen Substanzmengen ist es nicht zu vermeiden, daß diese in einer verhältnismäßig großen Menge Lösungsmittel anfallen; dieses muß dann abdestilliert werden, bis die zum Ausfallen der Substanz nötige Konzentration erreicht ist. Für diese Zwecke haben sich K ö l b c h e n der unten abgebildeten Form bestens bewährt (Abb. 1).

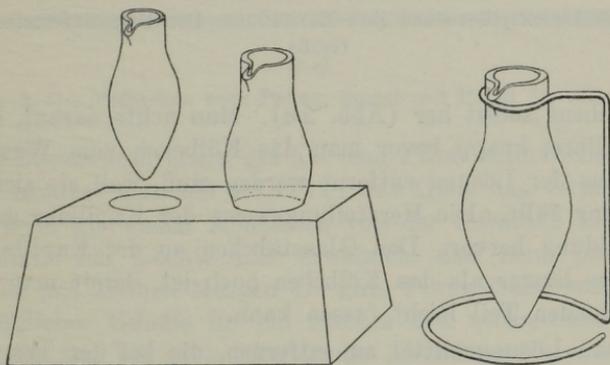


Abb. 1. Mikro-Destillierkölbchen. $\frac{2}{3}$ nat. Größe.

Die K ö l b c h e n sind so geformt, daß sie verhältnismäßig große Lösungsmittelmengen aufzunehmen und abzudestillieren gestatten, daß aber auch die geringe zurückbleibende Menge der Lösung in so hoher Schicht vorhanden ist, daß ein fachgemäßes Umkristallisieren im gleichen Kölbchen gelingt. Ihr Hals ist etwa

1 cm lang und mit einem kleinen Schnabel versehen. Der Hals ist nicht konisch, sondern verläuft gerade, um die Kölbchen trotz des Schnabels mit einem Kork verschließen zu können. Sie werden in einem mit den entsprechenden Bohrungen versehenen Holzblock bereitgestellt. (Auch ein großer durchbohrter Korkstöpsel oder ein entsprechend gewundener Draht kann als Gestell dienen.)

Das Abdestillieren des Lösungsmittels macht recht oft Schwierigkeiten, kann aber unter Beachtung auf bestimmte Hilfsmittel klaglos und sicher durchgeführt werden. In so kleinen Mengen, wo jedes Milligramm Verlust schwer ins Gewicht fällt, ist es nicht ratsam, gewöhnliche Siedesteine zu verwenden. Man benützt dazu eine Siedekapillare bestimmter Form¹. Die Kapillare stellt man sich durch Ausziehen eines

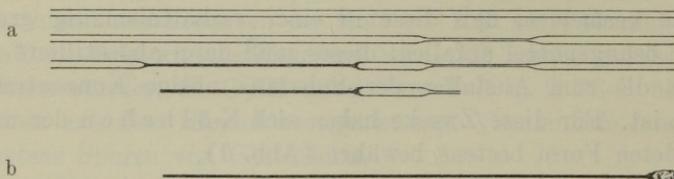


Abb. 2. Die Siedekapillare und ihre Herstellung. Der Mikrosiedestein. $\frac{2}{3}$ nat. Größe.

Glasröhrchens selbst her (Abb. 2 a). Man achte darauf, daß die Siedekapillare, knapp bevor man das Kölbchen vom Wasserbade nimmt, aus der Lösung entfernt werden muß, weil sie sich sonst mit Lösung füllt. Die Herstellungsweise der Kapillare geht aus der Abbildung hervor. Das Glasstäbchen an der Kapillare läßt man etwas länger als das Kölbchen hoch ist, damit man sie am herausragenden Teil leicht fassen kann.

Hat man Lösungsmittel zu entfernen, die bei der Temperatur des Wasserbades nicht sieden, so versagt die Siedekapillare nach kurzer Zeit. In diesem Falle schmilzt man einen kleinen Splitter eines möglichst dichten gebrannten Tones an einen Glasfaden und benützt ihn so als Siedestein (Abb. 2 b). Er kann an dem

¹ Den Urheber dieser Form der Siedekapillare kenne ich nicht; sie wurde mir vor Jahren aus dem Laboratorium Windaus in Göttingen bekannt und ich möchte nicht versäumen, sie in diesem Zusammenhange anzuführen.

Glasfaden leicht herausgezogen werden, bevor die Substanz ausfällt. Dichter Ton ist notwendig, damit nicht kleine Teilchen davon abbröseln und so die Substanz verunreinigen.

Zur Überführung der auskristallisierten Substanz samt Mutterlauge auf das Filter ist das „Federchen“ von PREGL (Abb. 3 a) das geeignete Hilfsmittel. Dieses darf aber nicht mit Glaskitt am Glasröhrchen befestigt sein, weil dieser in organischen Flüssigkeiten löslich ist. Es wird in ein entsprechend weites Röhrchen, das in einen Glasstab übergeht, streng eingepaßt. Aus der Abbildung 3 a ist die Form des Glasstäbchens und die Art der Befestigung deutlich zu ersehen. Die Federchen kann man von Jägern oder Wildpret-handlungen bekommen².

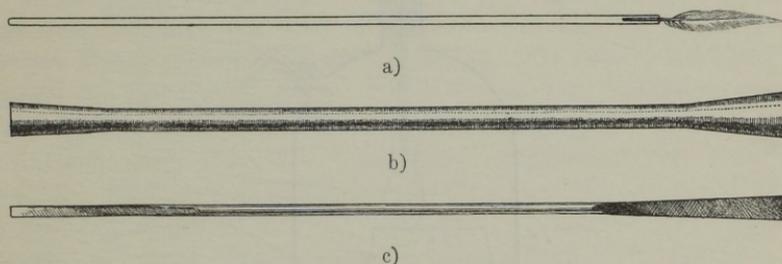


Abb. 3. Das Federchen nach PREGL, Spatel und Pistill. $\frac{2}{3}$ nat. Größe.

Zum Zusammendrücken des auf dem Filter befindlichen Kristallisates benützt man ein Pistill aus Glas, das vermöge seiner Form beim gleitenden Abnehmen von der Substanz keine solche mitnimmt. Ich möchte hier erwähnen, daß beim präparativen Arbeiten mit kleinen Mengen die gute Formgebung solcher allgemein üblicher Behelfe für ein rasches und verlustloses Arbeiten wesentlich ist. Ich gebe daher in der Abbildung 3 b, c, auch einen Spatel und ein Pistill in seiner geeignetsten Form wieder. Der Spatel soll aus Reinnickel oder V_{2a} -Stahl gefertigt sein.

Auch die Filtriervorrichtung ist schon durch den bekannten Willstätter-Knopf gegeben. Dieser soll zum Zwecke rascheren Absaugens eine gekerbte Oberfläche haben. Man

² Auch von PAUL HAACK, Wien, Garelligasse 4, können, neben allen hier angeführten Behelfen, Federchen bezogen werden.

erreicht das, wenn man bei der Herstellung zum Aufpressen des Glastropfens ein Drahtnetz benützt. Der Trichter mit dem Knopf soll nicht in einem Absaugkolben, sondern in eine Absaugglocke gesetzt werden, weil damit in beliebige Gefäße abgesaugt werden kann (Abb. 4). Zum Absaugen mit dem Willstätterknopf verwendet man harte Filterscheibchen, die im Durchmesser 2 mm breiter sind als der Knopf. Die Scheibchen werden zuerst mit Wasser fest an den Knopf angesaugt, wodurch die Gewähr gegeben ist, daß sie am Trichter dicht anschließen. Nachdem vorerst mit Alkohol und dann mit dem entsprechenden Lösungsmittel nachgespült wurde, wird die Filtration durchgeführt.

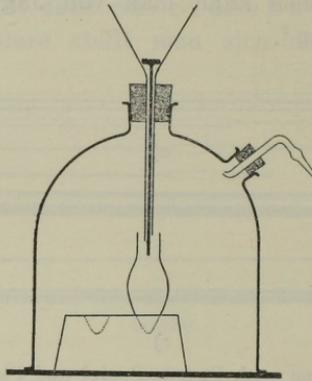


Abb. 4. Saugglocke mit Trichter und Willstätterknopf. $\frac{1}{4}$ nat. Größe.

Zum Erhitzen der Mikrokölbchen auf dem Wasserbade verwendet man runde Blechscheibchen mit den entsprechenden Bohrungen in der Mitte, weil die üblichen Wasserbadringe meist zu große Öffnungen aufweisen. Auch die von **BENEDETTI-PICHLER**³ angegebenen Wasserbadaufsätze sind dafür zu verwenden. Zum Erhitzen über freier Flamme (Glasfaden-Tonsplitter als Siedeverzugsmittel!) benützt man einen Mikrobrenner oder die Sparflamme eines Bunsenbrenners. Das Kölbchen steht dazu in einem Drahtgestell, das man sich selbst zurecht biegt, auf einem Drahtnetz. Dieses besteht aus zwei Lagen eines engmaschigen Eisendrahtnetzes. Die Flamme soll das Drahtnetz gerade mit der äußersten Spitze berühren.

³ BERL-LUNGE, Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. I., 1130.

Um kleine Substanzmengen für präparative Zwecke bei erhöhter Temperatur im Vakuum zu trocknen, benützt man mit Vorteil den von PREGL angegebenen Trockenblock⁴, der eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermometers besitzt. Der Block, der auch etwas größer sein kann, als der von PREGL ursprünglich angegebene, wird auf die gewünschte Temperatur erhitzt und auf einem Dreifuß in einen gewöhnlichen Exsikkator gestellt. Auf den Block kommt die in einer Schale befindliche Substanz. Nach dem Evakuieren bleibt der Block vermöge seiner großen Wärmekapazität und wegen des geringen Wärmeverlustes im Vakuum lange genug heiß, um die Substanz in kurzer Zeit zu trocknen. Schmelzpunktproben von eben abgesaugten Substanzen sind auf diese Weise in wenigen Minuten dafür bereit.

Anschließend sei erwähnt, daß geringe Lösungsmittelmengen aus dem Kölbchen mit Hilfe des Heizblockes auch unter vermindertem Druck abdestilliert werden können. Als Siedeverzugsmittel genügt die Siedekapillare oder der Tonsplitter am Glasfaden. Man hat lediglich darauf zu achten, daß das Evakuieren langsam vorgenommen wird. Sobald heftiges Sieden eingetreten ist, schließt man den Hahn am Exsikkator und öffnet erst wieder, wenn das Sieden schwächer wird. Das einmalige Anwärmen des Blockes genügt, um einige Kubikzentimeter Lösungsmittel im Vakuum zu vertreiben.

Handelt es sich um das Umkristallisieren einzelner Milligramme, die im betreffenden Lösungsmittel vielleicht auch noch leicht löslich sind, so ist ein Absaugen des Kristallisates nicht mehr ratsam (von etwa 0,5 ccm Lösung abwärts). In solchen Fällen arbeitet man mit dem EMICH'schen Spitzröhrchen. Das Kristallisat wird nicht abgesaugt, sondern zentrifugiert und die überstehende Mutterlauge nach EMICH durch Abhebern mit einer Kapillare entfernt, worauf im selben Gefäß wieder umkristallisiert werden kann. Die Heberkapillare wird durch Neigen des Röhrchens in Tätigkeit gesetzt (Abb. 5).

Zur Behandlung von Milligrammen und Bruchteilen davon hat A. FUCHS⁵ eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, auch im

⁴ PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, III. Aufl., S. 74 (1930).

⁵ Das Schmelzpunktröhrchen als Reagensglas, Monatshefte f. Chemie, Wien, 43, 129 (1922).

Schmelzpunktröhrchen normaler Größe umzukristallisieren. Bevor man darangeht, eine wertvolle Substanz auf diese Weise zu verarbeiten, soll man nicht versäumen, einige der von A. FUCHS angegebenen Beispiele durchzuarbeiten, um sich die nötige Übung zu erwerben und auch um zu sehen, ob sich die Methode für den entsprechenden Ernstfall anwenden läßt.

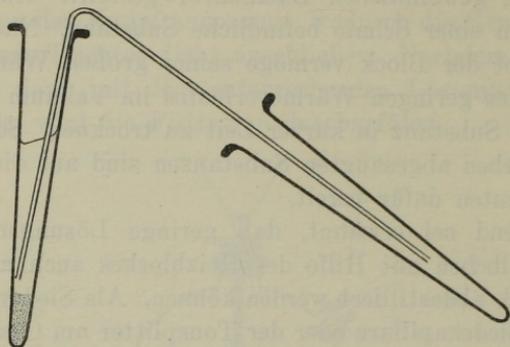


Abb. 5. Spitzröhrchen mit Heberkapillare nach EMICH. Nat. Größe.

Destillation.

Die Verschiedenheit in der Handhabung fester und flüssiger Stoffe bringt es mit sich, daß die Bezeichnung „kleine Substanzmenge“ beim präparativen Arbeiten mit festen Substanzen etwa von 0,01 g abwärts begründet ist, während für Flüssigkeiten wohl schon von 0,5 g abwärts diese Bezeichnung vollkommen berechtigt erscheint.

Eine größere Menge (0,5 g und mehr) hochsiedender Flüssigkeit, aus der durch Destillation ein geringer Teil herausgeschnitten werden soll, kann sehr gut mit dem in Abbildung 6 gezeigten Destillierkölbchen verarbeitet werden. Die Form des Kölbchens gestattet durch Neigen die bei verschiedenen Temperaturen übergegangenen Destillate auszugießen, bzw. mit Lösungsmitteln herauszuwaschen, ohne daß Flüssigkeit aus dem Destillationsraume in die Vorlage gelangt. Durch tiefes Einsenken des Kölbchens in das Luftbad wird auch der Destillationsansatz mit erwärmt, so daß auch bei Substanzen, die schon im Hals des Kölbchens fest werden, ein Verstopfen vermieden werden kann. Will man das Kölbchen nicht so weit einsenken, so kann in solchen

Fällen der Destillationsansatz auch vorsichtig mit freier Flamme erwärmt werden. Leicht flüchtige Anteile müssen durch Auftropfen von Wasser auf die Vorlage zurückgehalten werden.

Das eingeschliffene Stöpselrohr dient zur Aufnahme eines Thermometers zur Messung der Destillationstemperatur im Inneren des Kölbchens. Am Ende ist dieses Röhrchen zu einer kurzen, aber sehr feinen Kapillare ausgezogen. Sie wird hergestellt, indem man die ausgezogene Spitze mit einem Mikrobrenner erhitzt und dann mit einem scharfen Ruck (außerhalb der Flamme) die Kapillare

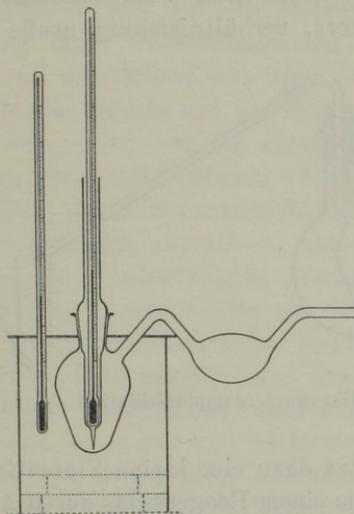


Abb. 6. Destillationskölbchen für hochsiedende Flüssigkeiten. $\frac{1}{4}$ nat. Größe.

auszieht. Besser als das Erhitzen mit Badflüssigkeiten bewährte sich die Verwendung eines Luftbades, das man sich aus abgesprengten Bechergläsern oder Glaszylindern selbst zurechtstellt. Die dreifache Schichte der Drahtnetze (siehe Abb. 6) gewährt eine recht gleichmäßige Erwärmung der Luft im Zylinder.

Bezüglich der Reinigung tief siedender Flüssigkeiten durch Destillation sei auf die Apparate von EMICH, NIEDERL und ALBER hingewiesen ⁶.

Zur Destillation kleiner Mengen mit Wasserdampf hat

⁶ EMICH, Lehrbuch d. Mikrochemie, II. Aufl., 56, 123.

E. POZZI-ESKOT⁷ ein sehr schönes Prinzip angegeben, welches bei dem in Abbildung 7 gezeigten Apparat Anwendung findet. Im großen Kolben wird Wasser zum Sieden erhitzt (Siedesteine!). Der gebildete Dampf streicht durch das kleine Kölbchen, das mit der zu destillierenden Substanz beschickt ist. Da dieses Kölbchen ganz von Dampf umgeben ist, können sich größere Mengen von Wasser darin nicht kondensieren, sondern die Flüssigkeitsmenge bleibt während der ganzen Destillation dieselbe. Die Trennung des destillierten Öles vom Wasser soll nicht in einem Scheidetrichter erfolgen, weil, besonders durch die zwei Schliche des Trichters, verhältnismäßig große Verluste auftreten

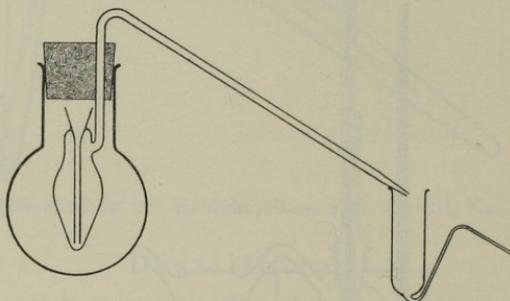


Abb. 7. Mikrowasserdampfdestillation. $\frac{1}{4}$ nat. Größe.

können. Man benützt dazu eine kleine Florentiner Vorlage (siehe Abb. 7), die man aus einem Reagensglas durch Ausziehen herstellt. Die schwerere Schichte tropft aus der Kapillare ab. Durch Neigen der Vorlage gelingt es nach beendeter Destillation, die beiden Flüssigkeiten ohne Verlust vollkommen voneinander zu trennen. Die Kapillare muß eng ausgezogen sein, damit ein zu rasches Abtropfen beim Neigen vermieden wird.

S u b l i m a t i o n .

Die Bezeichnung Sublimation ist hier nicht im strengen physikalischen Sinne gebraucht, weil es sich in der Praxis fast niemals um chemische Individuen, sondern um Gemische — meist schmieriger Beschaffenheit — handelt.

⁷ POZZI-ESKOT, C. 1904, II, 489.

Zur Entscheidung, ob durch Sublimation eines gegebenen amorphen Körpers überhaupt kristallisierende Anteile abgetrennt werden können und zur Feststellung der dafür notwendigen Temperatur ist der Sublimationsapparat von R. KEMPF ein ideales Hilfsmittel. Die von KEMPF angegebene elektrische Heizung ist wegen der sicheren Temperatureinstellung sehr vorteilhaft. Wenn dieser Apparat nicht zur Hand ist, so genügt aber auch ein einfacher Metallblock mit einer Bohrung für das Thermometer zur Durchführung der KEMPF-Sublimation. Bezüglich der Leistungsfähigkeit dieser Methode vergleiche man die Originalbeschreibung⁸.

Zur Durchführung einer Probesublimation streicht man auf einen Objektträger mit dem Spatel eine Spur der Substanz (weniger als 0,1 mg) in dünner Schicht auf. Darüber kommt eine Scheibe Asbestpapier (0,5 mm stark) von der Größe des Objektträgers, die in der Mitte eine kreisrunde Öffnung (Korkbohrer) trägt, die die Substanz frei läßt. Diese Asbestscheibe ist weniger leicht zu verletzen als der ursprünglich angegebene Asbestrahmen. Objektträger mit Substanz und Asbestscheibe werden auf den Metallblock gebracht. Darüber kommt wieder ein Objektträger. Dieser liegt quer darüber, um ihn, auch bei hoher Blocktemperatur, rasch auswechseln zu können. Nun beginnt man den Block anzuheizen und wechselt den oberen Objektträger, sobald sich ein Anflug gebildet hat, gegen einen neuen aus und wiederholt das in angemessenen Abständen, bis kein Anflug mehr entsteht. Die Kontrolle des Sublimates erfolgt mit dem Mikroskop. Man stelle den Brenner so ein, daß die Temperatur des Blockes um 2° pro Minute steigt, bleibt aber längere Zeit auf derselben Temperatur, sobald sich ein Sublimat zu bilden beginnt.

Es ist günstig Objektträger zu benützen, die am Rande einen 1,5 cm breiten Mattstreifen besitzen, um darauf die Temperatur mit Bleistift verzeichnen zu können. Die Objektträger werden aufbewahrt und nach einigen Stunden wieder unter dem Mikroskop beobachtet, weil das Kristallisieren oft erst nach einiger Zeit eintritt. Ergibt diese Probe-Sublimation kein kristallisiertes Sublimat, so ist nur sehr wenig Hoffnung vorhanden, daß dies auf anderem Wege überhaupt möglich ist. Man unterbreche den Ver-

⁸ R. KEMPF, Ztschr. f. analyt. Chem. 62, 184 (1923).

such nicht beim ersten kristallisierten Sublimat, sondern führe ihn weiter; denn unter dem Mikroskope können verschiedene Kristallisate an der Kristallform oder durch Reaktionen auf dem Objektträger meist gut unterschieden werden.

Die Sublimation nach KEMPF gibt sichere Anhaltspunkte über die bei der Isolierung einer Substanz einzuhaltende Temperatur.

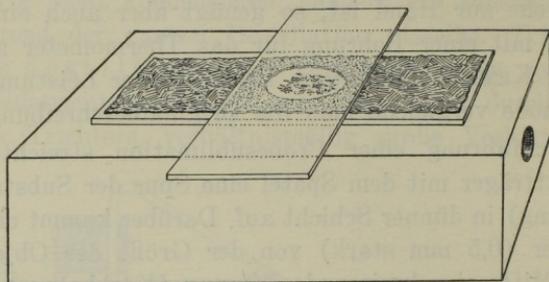


Abb. 8. Sublimation nach KEMPF. $\frac{2}{3}$ nat. Größe.

Zur Reinigung der Substanz mit Hilfe der Sublimation ist das gerade Sublimationsrohr mit dem dazugehörigen Metallblock zum Erhitzen in den meisten Fällen das gegebene Hilfsmittel.

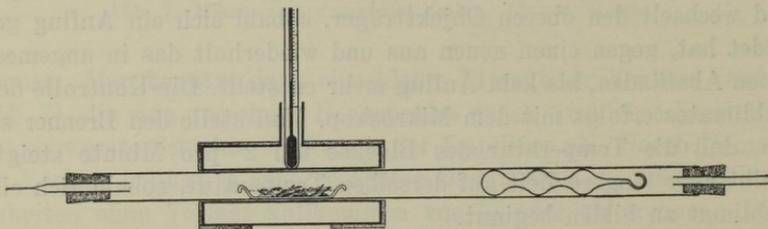


Abb. 9. Sublimationseinrichtung. $\frac{1}{4}$ nat. Größe.

Zur Sublimation wird die Substanz in einem Glas- oder Porzellanschiffchen in das Rohr eingeführt (Abb. 9). Schwierigkeiten bereitet das quantitative Überführen der Substanz in das Schiffchen, wenn jene als zähflüssige Masse vorliegt. Man verfährt dann so, daß man die in einer Abdampfschale befindliche Substanz mit einer kleinen Menge Asbestwolle aufsaugt und sie mit der Asbestwolle in das Schiffchen überführt. Man wischt noch zweimal mit etwas Asbestwolle, die mit dem entsprechenden Lösungsmittel

befeuchtet ist, die Schale aus. So gelingt es, mit ganz wenig Lösungsmittel die gesamte Menge ohne Verlust in das Schiffchen überzuführen. Wenn das Schiffchen in das Rohr eingeführt ist, wird zuerst, ohne zu erhitzen, vorsichtig evakuiert, weil in diesem Stadium manchmal Schäumen auftritt. Erst wenn bei vollem Vakuum kein Schäumen mehr bemerkbar ist, wird langsam die Temperatur erhöht. Von etwa 50° an kann rasch auf die gewünschte Sublimationstemperatur erhitzt werden, weil dann sicher alles Lö-

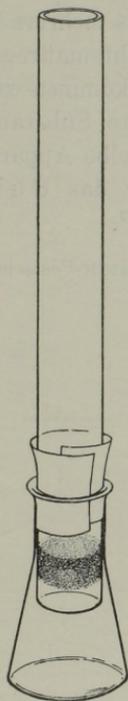


Abb. 10. Gewinnung des Sublimates. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.

sungsmittel schon entfernt ist und ein Schäumen oder Spritzen nicht mehr eintritt. Entsprechend der Flüchtigkeit der Substanz des Gemisches erhält man die Sublimates (flüssige und feste) näher oder weiter vom Metallblock entfernt. Zur Trennung muß das Rohr zerschnitten werden. Größere, schön kristallisierte Teile des Sublimates werden mit dem Spatel entnommen. Sublimates in Form

eines feinen Anfluges gewinnt man, indem der abgeschnittene Teil des Sublimationsrohres mit einem Filtrierpapierstreifen in einem kleinen weithalsigen Kölbchen eingesetzt wird, das mit einer kleinen Menge des Lösungsmittels beschickt ist, wodurch die Substanz mit Rückfluß herausgewaschen werden kann (Abb. 10).

Häufig kommt es vor, daß feste Anteile so leicht flüchtig sind, daß sie durch das ganze Rohr und weiter noch in die Pumpe gerissen werden. Durch Kühlen kann dieser Erscheinung nicht abgeholfen werden, wohl aber durch Einführung eines beiderseits geschlossenen Glasrohres, das mehrere Verengungen aufweist (siehe Abb. 9). Bei dieser Vorsichtsmaßregel werden auch ganz leicht flüchtige Verbindungen vollkommen zurückgehalten.

Sollen schon kristallisierte Substanzen durch Sublimation gereinigt werden, so kann derselbe Apparat verwendet werden. Besser für diesen Zweck ist aber das Sublimationsrohr mit Glasfritteneinlage⁹.

⁹ A. SOLTYS, Mikrochemie, EMICH-Festschrift, S. 275 (1930).

