

42

Sonderdruck aus:

HOUBEN-WEYL: METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

Band I/2: Allgemeine Laboratoriumspraxis II · Teil 2

Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Arbeiten mit kleinen Substanzmengen

bearbeitet von

Prof. Dr. HANS LIEB

Medizinisch-chemisches Institut
und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

und

Dr. WOLFGANG SCHÖNIGER

Pharmazeut.-chem. Abteilung
der Sandoz AG., Basel

Arbeiten mit kleinen Substanzmengen¹

bearbeitet von

Prof. Dr. HANS LIEB

Medizinisch-chemisches Institut
und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

und

Dr. WOLFGANG SCHÖNIGER

Pharmazeut.-chem. Abteilung
der Sandoz AG., Basel

Mit 55 Abbildungen

¹ Literatur berücksichtigt bis Mitte 1958.

Inhalt

A. Einfache Hilfsmittel für allgemeine chemische Operationen	409
B. Erwärmen	410
C. Arbeiten unter Überdruck bzw. Unterdruck	411
D. Rühren und Schütteln	412
E. Trennung der festen von der flüssigen Phase	413
I. Filtrieren	414
II. Zentrifugieren	417
F. Ausschütteln und Extrahieren	418
I. Allgemeines	418
II. Apparaturen und Arbeitsweise	418
a) Diskontinuierliches Arbeiten	418
b) Kontinuierliches Arbeiten	420
G. Destillieren	423
I. Einfache Destillation	424
II. Fraktionierte Destillation	427
III. Wasserdampfdestillation	433
H. Sublimieren	434
J. Umkrystallisieren	436
K. Trocknen	440
L. Bibliographie	441

Arbeiten mit kleinen Substanzmengen

Bei der Bearbeitung von Naturstoffen waren die Chemiker wegen der zumeist geringfügig anfallenden Substanzmenge schon immer gezwungen, zur Isolierung und Reindarstellung Mikromethoden und besondere Geräte mit möglichst kleinem Volumen und kleiner Oberfläche zu verwenden. Da beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen eine bedeutende Ersparnis an Material, Zeit und Energie erzielt wird, bringen die mikrochemischen Arbeitsmethoden auch dem synthetisch arbeitenden organischen Chemiker große Vorteile. Im folgenden werden die wichtigsten chemischen Arbeitsmethoden und Geräte¹ kurz beschrieben, die der Chemiker braucht, um mit wenigen Gramm oder Milligramm Substanz bzw. mit geringen Flüssigkeitsmengen Synthesen, Isolierungen und Reinigungsarbeiten durchführen zu können. Spezialverfahren, insbesondere solche, die für das Arbeiten mit radioaktiven Isotopen² entwickelt wurden, sowie optische Methoden³ wurden dabei nicht berücksichtigt.

A. Einfache Hilfsmittel

Als Reaktionsgefäße werden in vielen Fällen *kurze Reagenzgläser* (70 mm Länge) oder sogenannte *Spitzröhrchen* bzw. *-becher* (Abb. 1) verwendet, vor allem dann, wenn die durchzuführende Reaktion nicht über mehrere Zwischenstufen führt. Wird eine Synthese über mehrere Stufen durchgeführt, so beginnt man in 5 cm³ Gefäßen der üblichen Form (Rund-, Steh- oder Erlenmeyerkölbchen) und führt erst die letzten Stufen in den Reagenzgläsern aus.

Um kleine Mengen Flüssigkeit (Lösungsmittel) tropfenweise zugeben zu können, verwendet man sogenannte *Tropfpipetten*, die man sich durch Ausziehen eines Glasrohres entsprechenden Durchmesser am Gebläse selbst herstellt.

Zur einfachen Ausrüstung gehören ferner *Mikrobrenner*, entsprechend geformte Spatel, Pinzetten, sowie Glasstäbchen zum Umrühren, eine größere Zahl kleiner Uhrgläser, *Porzellan-* oder *Platin-Schälchen* bzw. *-tiegel* und *Mikrospritzflaschen*.

Letztere stellt man entweder aus Erlenmeyerkölbchen selbst her oder bedient sich der mit Schliff versehenen käuflichen Geräte. Besonders zu empfehlen sind die aus Polyäthylen hergestellten Spritzflaschen, da sie sowohl das Zutropfen als auch das Spritzen durch ein einfaches Zusammendrücken der Flasche gestatten.

Zur weiteren Ausrüstung gehört eine *Laboratoriumszentrifuge* mit einer Tourenzahl von ungefähr 3000 Umdrehungen pro Minute und eine Auswahl von *Einsätzen* zur

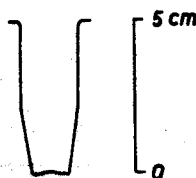


Abb. 1.
Spitzbecher nach
G. GORBACH

¹ Einen Teil der Apparate konnten die Verfasser selbst ausprobieren, bei einem anderen Teil mußten sie sich auf die Angaben der Autoren über die Brauchbarkeit stützen.

² Vgl. ds. Handb., Bd. III/1, Kap. Bestimmung und Anwendung der radioaktiven Atomarten, S. 763 ff.; Bd. IV/2, Kap. Herstellung isotopenhaltiger organischer Verbindungen, S. 539 ff.

³ Vgl. allgemein ds. Handb. Bd. III/2.

Anwendung verschieden großer Zentrifugengläser. In vielen Fällen genügt eine *Handzentrifuge*. Man benötigt ferner Abstellgeräte für die erwähnten Reaktionsgefäße (z. B. *gebohrte Korken* für die Reagenzgläser) und eine größere Anzahl von Stativen und Stativklammern, die ebenfalls in *Mikrosausführung* im Handel erhältlich sind. Weitere Geräte werden bei den einzelnen Arbeitsmethoden beschrieben.

Auf einfache Mikrogasentwicklungsapparate sei an dieser Stelle nur verwiesen^{1,2}.

B. Erwärmen³

Das zu erhaltende Gefäß wird entweder direkt durch einen Mikrobrenner, mit der *Sparflamme* eines Bunsenbrenners oder mit einer elektrischen *Heizplatte*⁴ erhitzt. Neben den üblichen Laboratoriumsheizplatten wird ein von G. Gorbach⁵ beschriebenes Gerät empfohlen (Abb. 2).

Universalheiz- und Kühlkörperstativ: Dieses Gerät ist mit einem angebauten Stativ versehen. Dem eigentlichen Heizkörper können verschiedene mit Bohrungen versehene Aluminiumblöcke aufgesetzt werden. Der runde *Heizkörper* hat einen Durchmesser von ungefähr 80 mm und ruht

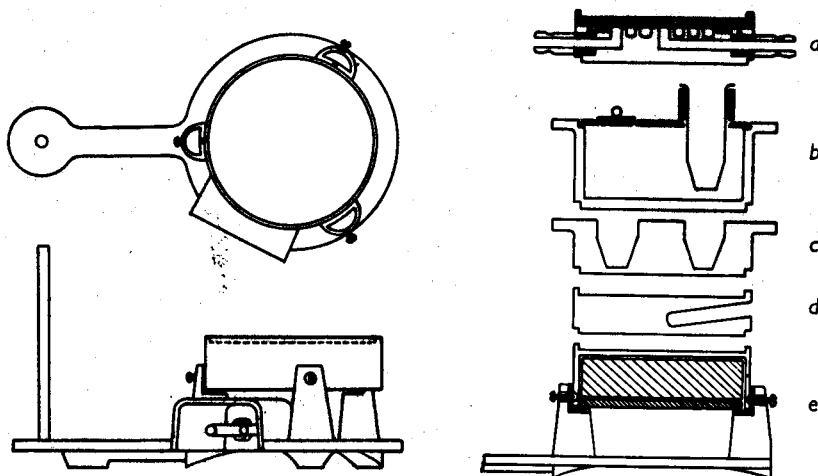


Abb. 2. Universalheiz- und Kühlkörperstativ nach G. GORBACH

a = Kühlaufsatz, b = Wasserbad, c = Metallblock mit Bohrungen, d = Sublimationsaufsatz, e = Heizplatte im Schnitt

auf drei 30 mm hohen Zapfen, die am Stativfuß befestigt sind. Er läßt sich, sofern er schadhaft geworden ist oder gegen einen Heizkörper höherer bzw. niedriger Wattzahl ausgetauscht werden soll, rasch auswechseln. Der *Stativfuß* besitzt einen Seitenarm, in dem der *Stativstab* eingeschraubt ist. Durch Vorschalten eines Widerstandes oder eines Regeltransformators lassen sich die gewünschten Temperaturen einstellen.

Eine Ringleiste am Heizkörper ermöglicht das Aufsetzen der Aluminiumplatten, so daß dieses Gerät für die verschiedensten Zwecke verwendet werden kann. Durch Auflegen eines Ringes kann ein *Sandbad* hergestellt werden. Eine kleine Wanne, deren oberer Rand geschliffen ist, er-

¹ L. C. W. BAKER u. J. E. STOFFER, J. chem. Educ. 31, 593 (1954).

² E. SCARANO, Ricerca sci. 25, 2125 (1955).

³ S. ds. Bd., Kap. Heizen und Kühlen, Messen, Registrieren und Regeln von Temperaturen, S. 627 ff.

⁴ J. T. STOCK u. M. A. FILL, Lab. Practice 5, 344 (1956).

⁵ G. GORBACH, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 31, 116 (1943); Mikrochem. Praktikum, S. 42, Springer-Verlag, Berlin 1956.

laubt das Zusammenbauen eines *Vakuumeziccators*. Ein *Kühlblock* gestattet die Verwendung des Gerätes bei ausgeschalteter Heizplatte für Kühlzwecke.

Kleine *Luftbäder* lassen sich behelfsmäßig herstellen, indem man das zu erheizende Gefäß direkt auf den Glimmermantel des Mikrobrenners aufsetzt. Die Flamme soll nur stecknadelkopfgroß brennen, um eine Überhitzung zu vermeiden.

Die bei präparativen Arbeiten im Makromaßstab verwendeten *Heizbäder* können auch für die Arbeiten mit kleinen Substanzmengen benützt werden. Bei kurzer Erwärmungszeit genügen Bechergläser entsprechender Größe, auf die die innersten Ringe eines Wasserbades aufgelegt werden. Bei längerer Erhitzungszeit wird ein einfaches Überlaufgefäß angeschlossen. Auch ein von W. Reich-Rohrwig¹ für analytische Arbeiten angegebene Wasserbad ist für präparative Arbeiten geeignet. Zum Erhitzen von Spitzröhrchen im Wasserbad ist der von F. Feigl² angegebene *Wasserbadaufsatz* praktisch (Abb. 3). Das Erhitzen und Eindampfen läßt sich vorteilhaft unter Verwendung von Glühbirnen oder *Trockenstrahlern* oder *Oberflächenverdampfern* durchführen.

Für die Temperaturmessung in kleinen Geräten sind Quecksilberthermometer häufig nicht verwendbar. A. S. Vos beschreibt Temperaturmeßgeräte unter Verwendung von Thermistoren³, J. F. Palmer und R. S. Barner⁴ beschreiben ein sehr kleines Thermolement; R. Dahlberg⁵ gibt genaue Angaben für die Herstellung einer Thermonadel.

Thermonadel nach R. Dahlberg: Auf eine winzige Glas- oder Quarznadel werden zwei thermoelektrisch günstige Metalle so aufgedampft, daß die zwei Metallschichten an der Stirnseite des Trägers in Kontakt sind. Zur Isolierung wird die zuerst aufgedampfte Metallschicht elektrolytisch oxydiert.

C. Arbeiten unter Überdruck bzw. Unterdruck⁶

Zur Umsetzung weniger Milligramm Substanz oder Lösung unter erhöhtem Druck eignen sich als Reaktionsgefäße dickwandige Kapillaren. Sie halten einen sehr hohen Druck (bis zu mehreren hundert Atm.) aus.

Für etwas größere Mengen verwendet man starkwandige *Bomben-* oder *Einschmelzrohre* (100–200 mm Länge, 7–10 mm Durchmesser) aus gutem Glas für einen Druck von 10–20 Atm. Beim Füllen, Zuschmelzen, Erhitzen und Öffnen der Röhrchen sind die gleichen Vorsichtsmaßnahmen zu beachten wie bei größeren Bombenrohren.

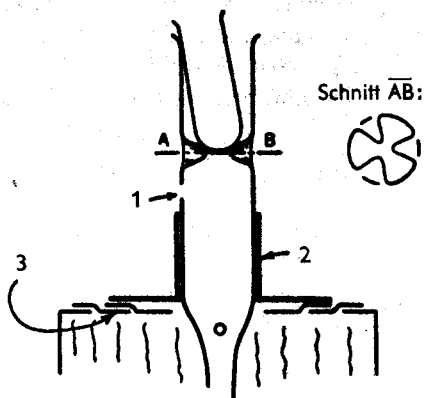


Abb. 3. Wasserbadaufsatz für Spitzröhrchen nach F. FEIGL

1 = Bohrung, 2 = Metallring, 3 = Wasserbadringe

¹ W. REICH-ROHRWIG, *Mikroch.* 12, 189 (1932).

² F. FEIGL, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, 3. Aufl., S. 33, Verlag Elsevier Publ. Co., New York 1949.

³ A. S. VOS, *Chem. Weekb.* 49, 68 (1953).

⁴ J. F. PALMER jr. u. R. S. BARNER, *Anal. Chem.* 28, 427 (1956).

⁵ R. DAHLBERG, *Strahlentherapie* 24, 300 (1954).

⁶ S. ds. Bd., Kap. Erzeugung von Vakuum und Arbeiten mit Unterdruck, S. 553; Kap. Das Arbeiten unter Überdruck, S. 443.

Für Temperaturen bis 100° benützt man ein siedendes *Wasserbad*, für höhere Temperaturen einen kleinen *Schießofen*, wie er z. B. für die Mikrohalogen-Bestimmung nach L. Carius und F. Pregl¹ gebraucht wird.

Für 5–30 cm³ Flüssigkeit hat sich der von W. Schöniger² angegebene kleine *Autoklav* bewährt (Abb. 4). Da er auf die Heizplatte von G. Gorbach (S. 410) paßt und mit dieser auf einer Schüttelmaschine befestigt werden kann, läßt sich das Reaktionsgut auch durchmischen.

Das Arbeiten unter vermindertem Druck wird in den Abschnitten über Destillation (S. 423) und Sublimation (S. 434) beschrieben.

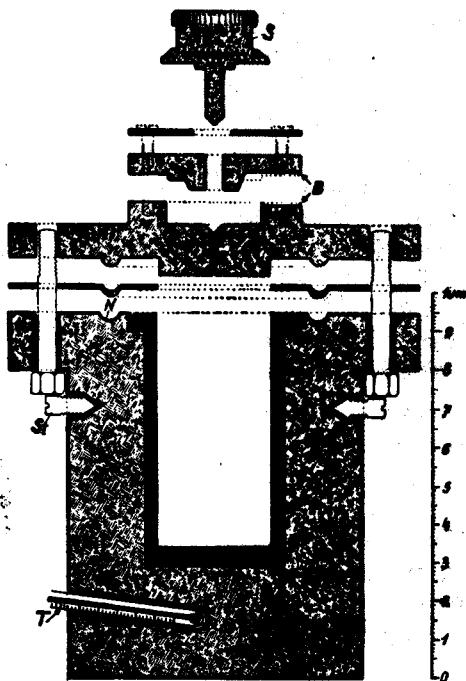


Abb. 4. Mikro-Autoklav nach W. SCHÖNIGER

S = Ventilschraube, B = Dampfableßrohr, N = Nute für Dichtung, St = Haltestift, T = Thermometer

D. Rühren und Schütteln³

Während ein inhomogenes System bei kurzer Reaktionszeit im Reaktionsgefäß mit der Hand geschüttelt werden kann, ist für längerdauernde Umsetzungen und bei Arbeiten unter Erwärmung ein *Rührwerk* notwendig. Die verschiedenen bei Arbeiten im gewöhnlichen Maßstab benützten Rührer können durch entsprechende Verkleinerung den geringen Mengen angepaßt werden. Als Antrieb dienen entweder kleine, mit Wasser oder Preßluft⁴ betriebene Turbinen oder vorteilhafter Elektromotoren.

¹ Vgl. ds. Handb., Bd. II, Kap. Quantitative organische Elementaranalyse, S. 138 ff.

² W. SCHÖNIGER, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34, 316 (1949).

³ S. ds. Bd., Kap. Durchführung von Mischvorgängen, S. 67.

⁴ S. LAGERSTEDT, Experientia 12, 194 (1956).

Bei dem von R. Kuhn und H. Brockmann¹ angegebenen Rührwerk (Abb. 5) ist zu beachten, daß die spezifisch leichtere Flüssigkeit in das obere Gefäß gegeben wird. Beim Apparat von H. Balczó² wird der Rührstab fixiert und das Gefäß gedreht. Als Antriebsmittel kann Wasser, Preßluft oder Dampf verwendet werden. Da das Antriebsmittel das Gefäß umspült, ist ein gleichzeitiges Erwärmen bzw. Kühlen des Reaktionsgutes möglich.

Für die Durchmischung einiger Zehntel Kubikzentimeter Flüssigkeit werden die Schüttelvorrichtungen von K. Schwarz³ und von P. L. Kirk⁴ empfohlen.

Schüttelmaschine von K. Schwarz: Der Hauptbestandteil ist ein älteres elektromagnetisches Lautsprecher-System. Anstelle der Schallmembran ist ein 1—1,5 mm starker Draht aus rostfreiem Stahl befestigt. Der Draht endet in einem Ring, dessen Durchmesser so gewählt ist, daß die zylindrischen Schüttelgefäße gerade hineingesteckt werden können. Sie werden mittels zweier Gummiringe befestigt. Nach P. L. Kirk wird bei einer gewöhnlichen elektrischen Klingel anstelle des Hammers ein feiner Glasstab angebracht und diese Anordnung in passender Stellung über dem Reaktionsgefäß befestigt.

Zum Ausschütteln in einem kleinen Reagenzglas oder zum kurzzeitigen Durchmischen der Reaktionspartner eignet sich folgende einfache Anordnung: Auf der Welle eines gewöhnlichen, schnellaufenden Elektromotors wird ein Gummistopfen etwas exzentrisch angebracht. Man schaltet den Motor ein und hält das Reagenzglas gegen den Gummistopfen. Auf diese Weise wird eine rasche und wirksame Durchmischung erzielt.

Bei kleinen Mengen ist die *magnetische Rührvorrichtung* besonders zu empfehlen. Man kann durch diese Anordnung auch in geschlossenen Systemen wirksam rühren.

Magnetische Rührvorrichtung: Dabei rotiert ein Magnet unter dem Gefäß, und ein in einer Glaskapillare eingeschmolzener Eisendraht durchmischt die Flüssigkeit. Es sind verschiedene Modelle, teilweise mit eingebauter Heizplatte, im Handel erhältlich.

Sollen Bruchteile von cm³ gerührt werden, so läßt sich der rotierende Magnet so aufstellen, daß er sich senkrecht zum Gefäß dreht. Eine in diesem befindliche kleine Eisenkugel wird auf- und niedergehoben und rührt die reagierenden Stoffe durch.

Schließlich lassen sich auf diese Weise auch Tropfen wirksam durchmischen. In den Tropfen wird ein 1—2 mm langes Stückchen eines magnetisierten feinen Drahtes gelegt, wie er für Tondaufnahmen verwendet wird. Der rotierende Magnet kann je nach seiner Stärke bis zu 60 mm vom Boden des Reaktionsgefäßes entfernt sein.

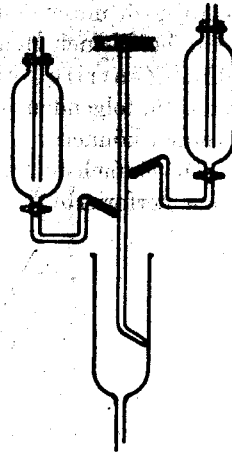


Abb. 5. Rührwerk nach R. KUHN und H. BROCKMANN

E. Trennung der festen von der flüssigen Phase⁵

Zur Abtrennung fester Stoffe von Flüssigkeiten kommen hauptsächlich zwei Arbeitsmethoden in Betracht, Filtrieren und Zentrifugieren.

¹ R. KUHN u. H. BROCKMANN, B. 66, 1321 (1932).

² H. BALCZO, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 26, 248 (1939).

³ K. SCHWARZ, Mikroch. 16, 106 (1935).

⁴ P. L. KIRK, Mikroch. 14, 1 (1933).

⁵ Vgl. ds. Hdb., Bd. I/1. Kap. Dekantieren, Filtrieren, Ultrafiltration, S. 141 ff., 146.

I. Filtrieren¹

Zum Filtrieren verwendet man entweder verkleinerte Makrogeräte (*Trichter*) oder Geräte, bei denen die Flüssigkeit durch das entsprechende Filter nach oben hin abgesaugt wird (*Filterstäbchen*).

Beim Arbeiten mit kleinen Mengen darf die *Oberfläche* des Filtriergerätes nicht zu groß sein. Zwischen der Gesamtmenge des Filtriergutes und der Fläche des Filters muß das richtige Verhältnis herrschen. Während man beim Arbeiten im Makromaßstab noch unter dem hydrostatischen Druck des Filtriergutes filtrieren kann, muß man bei kleinen Mengen meist unter *vermindertem Druck* filtrieren oder die Trennung durch Zentrifugieren vornehmen. Manchmal kann auch mit *Überdruck* filtriert werden. Im folgenden werden einige Geräte angegeben, die für das Absaugen empfohlen werden können.

Die einfachste Anordnung ist ein kleiner *Trichter*, in den eine *Wittsche Filterplatte*², eine perforierte Porzellanscheibe entsprechenden Durchmessers (etwa 10 mm), ge-



Abb. 6. Filtriervorrichtung mit Willstätter-Nagel Abb. 7. Einsatznutsche nach E. EIGENBERGER

legt wird. Eine ähnliche Vorrichtung, der sogenannte *Willstätter-Nagel*, kann ebenfalls empfohlen werden (Abb. 6). Dieser ist ein am oberen Ende zu einer Scheibe von 5–10 mm Durchmesser plattgedrückter Glasstab, dessen Durchmesser so gewählt wird, daß er leicht in den Hals des verwendeten Trichters paßt. Man legt ein Filterpapierscheibchen aus möglichst weichem Papier auf. Zur Erhöhung der Saugwirkung kann der Kopf des Nagels mit Rillen versehen werden². Beide Anordnungen werden in kleine *Saugeprowetten*, Reagenzgläser mit seitlichem Ansatz, eingesetzt. In diese Gefäße läßt sich auch noch ein Gläschen zum Auffangen des Filtrates stellen.

Im Prinzip ähnliche Anordnungen werden von A. T. Shohl³ und E. Eigenberger⁴ beschrieben. Während die von A. T. Shohl angegebene Anordnung vor allem dann benutzt wird, wenn die abgetrennte, feste Substanz verworfen, das Filtrat aber weiter verarbeitet werden soll, haben die von E. Eigenberger angegebenen *Einsatznutschen* (Abb. 7) den Vorteil, daß sie bei guter Unterstützung des Filters eine hohe Filtrationsgeschwindigkeit aufweisen und auch für Druckfiltrationen sowie für Arbeiten bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt verwendet werden können.

¹ Vgl. ds. Hdb., Bd. I/1, Kap. Dekantieren, Filtrieren, Ultrafiltration, S. 141 ff., 146.

² B. FLASCHENTRÄGER u. S. Mrs. ABDEL-WAHAB, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 1954, 72.

³ A. T. SHOHL, Am. Soc. 50, 417 (1928).

⁴ E. EIGENBERGER, Mikroch. 10, 57 (1931).

Herstellung der Einsatznutschen: Im Außenmantel des Filterröhrchens wird eine kleine Einbuchtung angebracht, auf die das einzuschiebende Rohrsegment aufsitzen kann. Dazu wird ein nicht zu locker sitzendes Rohrstückchen von 10—20 mm Länge gewählt, dessen untere Kante nach Anbringen einer Einbuchtung rundgeschmolzen wird. In dieses Rohrstückchen wird ein zweites, in gleicher Weise hergestelltes eingeschoben, die Länge vermerkt und das Rohr abgeschnitten. Je nach der Breite des Filterröhrchens werden 2—3 Segmente ineinandergesteckt. Den Kern bildet ein dünnes Glasstäbchen. Diese den Einsatz bildenden Segmente werden, nachdem sie ineinandergeschoben sind, auf der Stirnfläche eben geschliffen. Zur Beschickung legt man auf die Mündung der Nutsche ein Filterscheibchen, dessen Durchmesser ungefähr 2 mm größer ist, setzt einen plan abgeschnittenen Glasstab von der Breite des Einsatzes auf das Filterpapier und schiebt dieses auf den Einsatz.

In der Anordnung nach Abb. 8 ist es ferner möglich, geringe Substanzmengen aus ätherischer Lösung umzukristallisieren. Ein evakuierter Schutzmantel

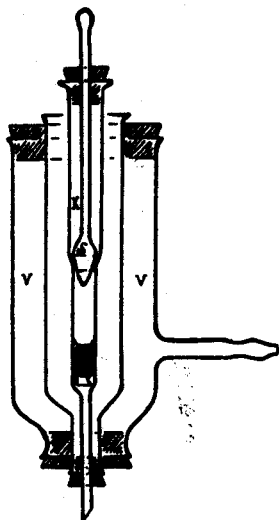


Abb. 8. Vorrichtung zum Umkristallisieren geringer Substanzmengen aus Äther

K = Krystallisationskammer, S = Verschlussstopfen,
V = Vakuummantel



Abb. 9. Schwinger-Nutsche

schließt das Kühlgefäß ein, in dem sich eine Mischung von Trockeneis und Äther befindet. Der obere Teil des in der Kältemischung befindlichen Filterröhrchens dient als Krystallisationskammer. Nach erfolgtem Auskristallisieren wird der eingeschliffene Verschlussstopfen entfernt und unter Druck filtriert.

Zum Absaugen weniger mg Krystallsubstanz eignet sich auch die *Mikronutsche* von E. Schwinger¹ (Abb. 9). Die beiden Glasteile, zwischen die ein Filterscheibchen gelegt wird, werden hier durch ein passendes Schlauchstück in ihrer gegenseitigen Lage festgehalten. Zum Absaugen wird die Nutsche mittels eines Kautschukpfropfens auf einen gewöhnlichen Absaugkolben oder auf eine tubulierte Glasglocke gesetzt.

Für den Fall, daß der Niederschlag verworfen, das Filtrat jedoch gesammelt werden soll, empfiehlt K. O. Mumford² folgende Anordnung:

Filtervorrichtung bei Weiterverwertung des Filtrats: In einen gewöhnlichen Trichter wird ein Filterkonus aus porösem Material verkehrt eingesetzt, d. h. seine Spitze zeigt nach oben.

¹ F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 244, Springer-Verlag, Berlin 1930.

² K. O. MUMFORD, Chem.-Analyst 21, Nr. 5 (1932).

Die Auflage an der Trichterwand wird mit einer Asbestaufschlammung abgedichtet. Man setzt die ganze Anordnung in der üblichen Weise in ein Absauggefäß ein. Da sich der Niederschlag zuerst am Rande des Konus absetzt, lassen sich größere Flüssigkeitsvolumina absaugen, ohne daß die Filtrationsgeschwindigkeit merklich nachläßt.

Auch das von F. Pregl zur Mikrohalogenbestimmung eingeführte *Filtrerröhrchen*¹ ist für präparative Methoden verwendbar. Die im Handel erhältlichen Röhrchen haben eine Gesamtlänge von 150 oder 80 mm.

Weitere Filtriergeräte werden von F. B. Engley², J. T. Stock und M. A. Fill³, M. T. Bush⁴ und C. F. Emanuel⁵ beschrieben. Der von letzterem angegebene Apparat ist für Mengen von etwa 20 mg geeignet.

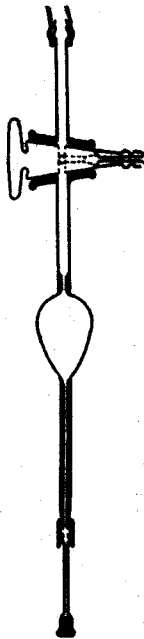


Abb. 10. Filtrierpipette nach G. GORBACH

Die zweite von F. Emich⁶ eingeführte und vor allem in der anorganischen Mikroanalyse häufig benutzte Filtrationsart ist die sogenannte umgekehrte Filtration. Mit diesem Verfahren läßt sich ebenfalls sowohl der Niederschlag als auch die Flüssigkeit bzw. Lösung quantitativ sammeln. Die hierzu nötigen *Filterstäbchen* aus Glas kann man selbst herstellen.

Herstellung der Filterstäbchen zur Filtration nach F. Emich: Eine Kapillare von 2-3 mm Durchmesser wird an einem Ende zugeschmolzen und dann etwas aufgeblasen. Nach dem Erkalten erwärmt man den Boden des so erhaltenen Kölbchens in der Gebläseflamme und bläst stark auf. Diese feine Glaskugel wird entfernt, die Erweiterung mit etwas ausgeglühtem Asbest gefüllt, dieser mit einem passenden Glasstab festgedrückt und kurz in die Flamme gehalten. Dabei fällt der Rand etwas ein und hält das Filtermaterial fest.

Im Handel sind Filterstäbchen aus Glas, Porzellan, Quarz und Platin erhältlich.

Falls als Filtermaterial *Filterpapier* verwendet wird, wird in das Glasröhrchen von 2 mm Innendurchmesser ein Röllchen aus fest zusammengedrehtem Filterpapier eingeschoben⁷.

Bei der von G. Gorbach⁸ beschriebenen *Filtrierpipette* (Abb. 10) wird ein Filterstäbchen mittels eines kurzen Stückchens Gummischlauch an eine Pipette angehängt.

Filtrierpipette nach G. Gorbach: Diese besteht aus einer Kugel oder Birne entsprechender Größe und einem kapillaren, ungefähr 60 mm langen Unterteil mit schwach konisch zulaufender Spitze. Den oberen Teil bildet ein 8 mm weites, etwa 150 mm langes Glasrohr, das am Ende mit einer Schlaucholive versehen ist und in der Mitte einen Schwanzhahn trägt. An der Ansatzstelle ist das Glasrohr auf etwa 2 mm Innendurchmesser verengt, um ein Verspritzen der gesammelten Flüssigkeit in das Rohr zu verhindern. An der Schlaucholive wird ein Gummiballon angebracht. Nach entsprechender Stellung des Hahnes wird der Ballon zunächst zusammengedrückt. Man taucht nun das Filterstäbchen in die zu filtrierende Flüssigkeit, stellt den Hahn langsam um und saugt die Flüssigkeit in die Pipette ein. Mit dieser Anordnung läßt sich der Niederschlag waschen und die Waschflüssigkeit mit dem Filtrat gemeinsam in der Pipette sammeln.

¹ Vgl. ds. Handb., Bd. II, Kap. Mikrohalogenbestimmungen, S. 139 ff.

² F. B. ENGLELY jr., Sci. 115, 218 (1952).

³ J. T. STOCK u. M. A. FILL, Lab. Practice 6, 38 (1957).

⁴ M. T. BUSH, Microchem. J. 1, 105 (1957).

⁵ C. F. EMANUEL, Chem.-Analyst 45, 52 (1956).

⁶ F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum, S. 63, Verlag Bergmann, München 1924.

⁷ E. SCHWARZ-BERGKAMPF, Mikroch., Emich-Festschrift 270 (1930).

⁸ G. GORBACH, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 31, 109 (1943).

II. Zentrifugieren¹

Für kleine Mengen ist das Zentrifugieren die zweckmäßigste Trennungsmethode. Hierbei treten fast keine Verluste auf. Der suspendierte Anteil wird durch die Zentrifugalkraft am Boden des Zentrifugengefäßes zusammengedrückt. Nach dem Zentrifugieren wird mit einem Kapillarheber die Flüssigkeit abgesaugt (Abb. 11). Allenfalls kann auch dekantiert werden. Der über dem Bodenkörper befindliche Schenkel des Hebers soll zu einem Hähchen mit der Öffnung nach oben umgebogen sein, um zu vermeiden, daß kleine Anteile des festen Stoffes angesaugt werden. Ein Zentrifugierglas mit abnehmbarem Boden beschreiben C. Feldman und J. Y. Ellenburg².

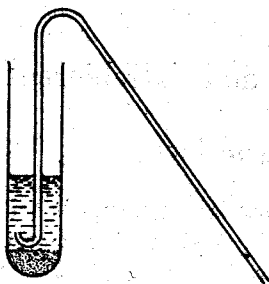


Abb. 11. Kapillarheber

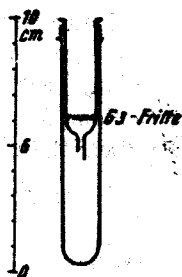


Abb. 12. Zentrifugenglas mit Filtrier-
vorrichtung

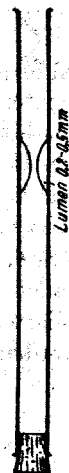


Abb. 13. Zentrifugalnutsche nach
F. PREGL

Eine einfache und rasche Trennung der festen von der flüssigen Phase wird auch dadurch erzielt, daß man die Flüssigkeit mittels der Zentrifugalkraft durch eine *Filter-schicht* preßt.

Folgendes Gerät hat sich beim präparativen Arbeiten, insbesondere bei der Reinigung mit Tierkohle gut bewährt.

Zentrifugenglas mit Filtriervorrichtung: Ein kurzes Jenaer Filterröhrchen mit Glasfritte, das am oberen Rande etwas erweitert und mit einem Gummiring versehen ist, wird in ein Zentrifugenglas eingehängt und die zu filtrierende Lösung eingebracht. Der Niederschlag sammelt sich auf der Glassinterplatte, die filtrierte Flüssigkeit im Zentrifugenglas (Abb. 12)³.

Zur Abtrennung weniger mg Niederschlag aus wenig Flüssigkeit eignet sich die *Zentrifugalnutsche* von F. Pregl⁴ (Abb. 13).

¹ Vgl. ds. Handb., Bd. I/1, Kap. Zentrifugieren, S. 619.

² C. FELDMAN u. J. Y. ELLENBURG, Anal. Chem. **29**, 1557 (1957).

³ H. LIEB u. W. SCHÖNIGER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen, S. 24, Springer-Verlag, Wien 1950.

⁴ F. PREGL, Mikroch. **2**, 76 (1924).

Zentrifugalnutsche nach F. Pregl: Ein Glasrohr von 5–6 mm Durchmesser wird an einer Stelle auf ein Lumen von 0,2–0,5 mm zusammengestaucht. Dann schneidet man das Rohr 20 mm bzw. 50 mm von der Verengung weg eben ab und erweitert die Mündung des kürzeren Teiles trichterartig. Für den Gebrauch verschließt man das längere Ende mit einem gut passenden Korken, stopft in die Verengung mittels eines Glasfadens ein Wattestückchen, befeuchtet dieses mit dem entsprechenden Lösungsmittel, stellt die Nutsche in ein Zentrifugengläschen und zentrifugiert.

In die dadurch ausgewaschene Nutsche wird durch den Trichter das zu trennende Gemenge gegeben und durch Zentrifugieren getrennt. Die Krystalle können dann noch mit wenig Flüssigkeit gewaschen werden. Die Mutterlauge läßt sich nach Entfernen des Korkens aus der Nutsche durch stoßartiges Schütteln entfernen, und die Krystallmasse kann dann mit einem Draht oder einem Glasfaden samt der Watte herausgehoben werden.

F. Ausschütteln und Extrahieren¹

I. Allgemeines

Zunächst seien folgende allgemeine Hinweise gegeben, die beim Arbeiten mit wenigen cm³ zu beachten sind. Während die gewöhnlichen Geräte zum Ausschütteln (*Scheidetrichter*) stets einen Hahn besitzen, werden für kleine Flüssigkeitsmengen fast immer hahnlose verwendet, um jeglichen Verlust an Extraktionsgut bzw. Extraktionsmittel zu vermeiden. Dem Verhältnis Gerätevolumen zu Extraktionsgemisch ist erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen. Man vermeide die Anwendung solcher Geräte, bei denen zuviel Extraktionsmittel eingesetzt werden muß, da man sonst, vor allem beim Ausschütteln, nach der Vereinigung der Extrakte zur Gewinnung des isolierten Stoffes diesen erst wieder durch Eindampfen anzureichern hat. Im folgenden werden zunächst einfache Geräte zum Ausschütteln beschrieben.

II. Apparaturen und Arbeitsweise

a) Diskontinuierliches Arbeiten

Ist die Lösung, aus der extrahiert werden soll, in genügender Menge (5–10 cm³) vorhanden, so sind noch *kleine Scheidetrichter*, zweckmäßig solche von zylindrischer Form mit kurzem Ablaufrohr, verwendbar. Für Mengen unter 5 cm³ sind aber *hahnlose Geräte* vorzuziehen. Für die Vorversuche genügt ein einfaches Reagensglas, das allenfalls mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen ist. Die obere bzw. untere Schicht wird mit einem Kapillarheber entfernt.

Ein Gerät, das ungefähr 4 cm³ faßt und sich sowohl zum Ausschütteln mit spezifisch leichteren, als auch mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln eignet, wurde von G. Gorbach² unter dem Namen *Storchenschnabel* beschrieben (Abb. 14, S. 419). Nach dem Aufsaugen von Extraktionsgut und Lösungsmittel schüttelt man das Gerät in waagrechter Stellung, wobei man das breite Ende der Pipette zuhält. Soll nach dem Absetzen die *schwere Flüssigkeit* abgelassen werden, so hält man das Gerät senkrecht. Bei einer Weiterverarbeitung der spezifisch *leichteren Flüssigkeit* wird das Gerät schräg gehalten.

¹ Vgl. ds. Handb., Bd. I/1, Kap. Verteilen und Extrahieren, S. 306 ff.

² G. GORBACH, Mikrochemisches Praktikum, S. 30, Springer-Verlag, Berlin 1956.

Der von P. L. Kirk und M. Danielson¹ konstruierte Apparat (Abb. 15) dient zum Ausschütteln von einigen cm^3 bis $0,5 \text{ cm}^3$.

Apparatur nach P. L. Kirk und M. Danielson¹: Der Apparat besteht aus einem birnenförmigen Extraktionsraum, dessen unteres, schmales Ende mit einem Kapillarrohr an ein seitlich angebrachtes Rohr angeschlossen ist. Das obere Ende des Extraktionsgefäßes ist mit einem Schliff versehen. In diesen wird eine Kapillare, die oberhalb des Schliffes einen Hahn und eine Erweiterung besitzt, so eingesetzt, daß ihre Spitze bis zum Boden des Extraktionsgefäßes reicht. Ein seitliches Ansatzrohr verbindet den Extraktionsraum mit einem Dreiweghahn.

Zur Extraktion wird die Probe aus der seitlichen Kammer in die Erweiterung eingesaugt und auf die gleiche Art das Extraktionsmittel zugegeben. Während der Hahn der eingesetzten Kapillare geschlossen ist, wird über den Dreiweghahn ein schwacher Luftstrom gesaugt. Nach beendeter Extraktion läßt man absetzen. An das zweite Rohr des Dreiweghahnes wird ein Gummiball angeschlossen, mit dessen Hilfe die untere Phase in das seitliche Rohr gedrückt wird und zwar so, daß

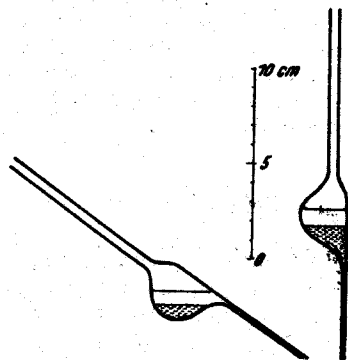


Abb. 14. Storohenschnabel nach G. GORBACH

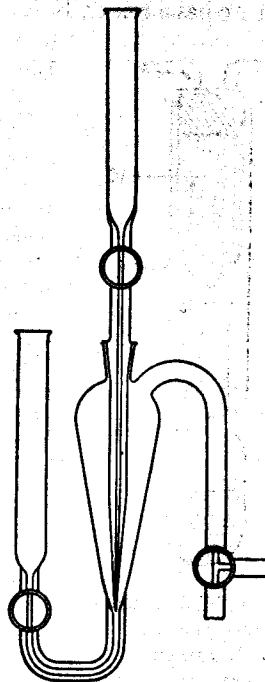


Abb. 15. Apparat zum Ausschütteln nach P. L. KIRK u. M. DANIELSON

die Phasengrenzfläche genau mit der Spitze der eingesetzten Kapillare abschließt. Jetzt wird der Hahn zum seitlichen Ansatzrohr geschlossen und der der eingesetzten Kapillare geöffnet. Das spezifisch leichtere Lösungsmittel wird nun in die Erweiterung der Kapillare gedrückt. Die flüssige bzw. spezifisch schwerere Phase wird aus dem seitlichen Ansatzrohr in das Extraktionsgefäß zurückgebracht und frisches Lösungsmittel zugegeben, worauf die Extraktion wiederholt werden kann.

Dieses Gerät eignet sich also vor allem für die Extraktion mit spezifisch leichteren Lösungsmitteln, da die einzelnen Extrakte gesammelt werden können, ohne daß das Gerät zerlegt werden muß.

Zum Ausschütteln kleinster Mengen (Tropfen) bedient man sich nach J. Niederl² der *Zentrifugalkraft*. Den zu extrahierenden Flüssigkeitstropfen saugt man an einer Kapillare passenden Durchmessers auf und überschichtet bzw. unterschichtet man mit einem Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels. Dann wird die Kapillare widerseits zugeschmolzen. Man stellt diese nun so in ein Zentrifugenglas, daß beim anschließenden Zentrifugieren der spezifisch schwerere Anteil von innen nach außen,

P. L. KIRK u. M. DANIELSON, Anal. Chem. 20, 1122 (1948).

J. NIEDERL, Am. Soc. 51, 474 (1929).

also den spezifisch leichteren Anteil durchdringen muß. Dieser Vorgang wird gegebenenfalls öfter wiederholt. Zur Trennung der beiden Phasen wird nach beendeter Extraktion die Kapillare an der Trennungsoberfläche der beiden Phasen aufgeschnitten.

Bei geringer Löslichkeit des zu extrahierenden Stoffes verwendet man *Extraktionsapparate*. Für das Arbeiten mit kleinen Mengen wurden von verschiedenen Autoren Apparate angegeben, die zum Teil nach dem *Prinzip des Soxhlet-Extraktors* arbeiten.

Einfache, aus Laboratoriumsmitteln selbst zusammensetzbare Geräte für Mengen bis zu 1 g beschreiben R. Gagarin¹ und auch A. Wasitzky², F. Mitchell³, J. K. Scoggin und O. E. Tauber⁴ geben Geräte zur Extraktion kleinster Lipoidmengen an.

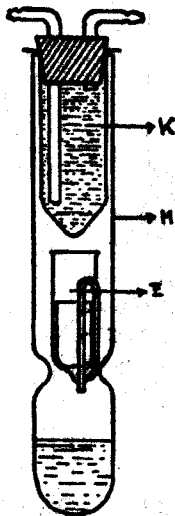


Abb. 16. Mikrosoxhlet-Extraktor nach A. WASITZKY

K = Kühler, M = Mantelgefäß, E = Extraktionseinsetz

Apparatur nach A. Wasitzky: Ein starkwandiges Reagenzglas von 200 mm Länge und 25 mm Weite wird ungefähr 70 mm vom Boden entfernt auf die Hälfte seines Durchmessers eingeschnürt. In dieses wird als Extraktionsgefäß ein Glasröhrchen von 60 mm Länge und 12 mm Innendurchmesser, an das unten ein Heberröhrchen angeschmolzen ist, eingesetzt (Abb. 16). Ein konisch verjüngtes Reagenzglas mit einer Einrichtung zum Durchleiten von Wasser dient als Kühler. Die Extraktionshülse mit dem Extraktionsgut wird in das eingesetzte Extraktionsröhrchen gestellt. Der Apparat ist auch für das Extrahieren einer geringen Menge Flüssigkeit anwendbar. Sie wird in Filterpapier aufgesaugt und dieses dann in das Extraktionsgefäß gegeben. Der gleiche Apparat kann auch nach Anbringen einfacher Abänderungen (Ansetzen eines seitlichen Ansatzröhrchens) zum Extrahieren im Vakuum verwendet werden.

b) Kontinuierliches Arbeiten

Während diese Geräte diskontinuierlich arbeiten und eine verhältnismäßig große Menge Lösungsmittel erfordern, benötigen die im folgenden beschriebenen, kontinuierlich arbeitenden Mikrogeräte weitaus weniger Lösungsmittel.

Für Flüssigkeitsmengen bis zu 20 cm³ kann der von H. K. Barrenscheen⁵ angegebene Extraktor empfohlen werden (Abb. 17, S. 421). Durch Wahl eines entsprechenden Einsatzes ist er sowohl für die Extraktion mit einem spezifisch schwereren als auch mit einem spezifisch leichteren Lösungsmittel verwendbar.

Andere Geräte für flüssig-flüssig-Extraktionen beschreiben M. T. Bush⁶, P. L. Kirk und C. L. Brown⁷, G. R. Waterbory und C. E. Bricker⁸, M. Malissa und H. Brockmann⁹.

Feste Stoffe lassen sich sehr gut mit dem von G. Gorbach¹⁰ für 30 bis 200 mg Substanz entwickelten, von F. Folkmann und K. Bartels¹¹ für Mengen bis zu 1 g modifizierten Apparat (Abb. 18, S. 421) extrahieren.

¹ R. GAGARIN, Ch. Z. 57, 204 (1933).

² A. WASITZKY, Mikroch. 11, 1 (1932).

³ F. MITCHELL, Nature 172, 124 (1953).

⁴ J. K. SCOGGIN u. O. E. TAUBER, Iowa Coll. J. 23, 165 (1953).

⁵ H. K. BARRENSCHEEN, Mikroch. Acta 1, 319 (1937).

⁶ M. T. BUSH, Microchem. J. 1, 269 (1957).

⁷ P. L. KIRK u. C. L. BROWN, Mikroch. Acta 1957, 714.

⁸ G. R. WATERBORY u. C. E. BRICKER, Anal. Chem. 29, 1474 (1957).

⁹ M. MALISSA u. H. BROCKMANN, Chem.-Ing.-Techn. 23, 290 (1956).

¹⁰ G. GOBBACH, Mikroch. 12, 161 (1932).

¹¹ W. HALDEN u. H. HINRICHS, Fette Seifen 49, 697 (1942).

Apparatur nach F. Folkmann und K. Bartelt: Der modifizierte Apparat besteht aus einem Rückfußkühler, der am unteren Ende eine Kappe und einen Schliff zum Anbringen eines Bechers trägt. Das Ende des Kühlrohres ist derart geformt, daß ein Drahtring aus Nickel oder Kupfer eingehängt werden kann. Daran läßt sich eine Glasfritte oder eine Extraktionshülse anhängen.

Die von B. K. Blount¹ beschriebene Anordnung zum Umkrystallisieren kleiner Mengen ist selbstverständlich auch für die Extraktion fester Stoffe geeignet und wird deshalb an dieser Stelle auch erwähnt. Der Aufbau und die Wirkungsweise dieses Gerätes ergibt sich aus der Abb. 19.

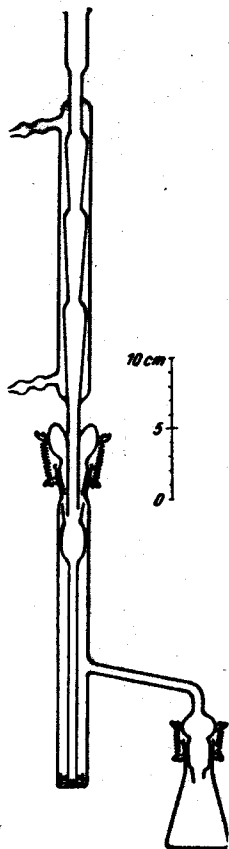


Abb. 17. Extraktor nach H. K. Schrenscheen für Arbeiten mit spezifisch leichterem Lösungsmittel

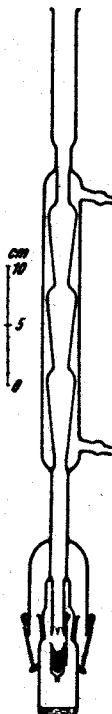


Abb. 18. Extraktionsapparat nach F. Folkmann u. K. Bartelt

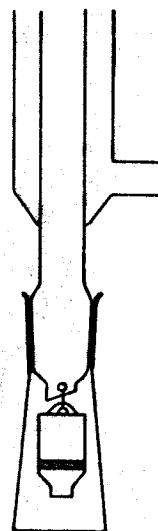


Abb. 19. Extraktionsapparat für feste Stoffe nach B. K. Blount

Ein ähnliches Gerät, das bei kleinem Lösungsmittelverbrauch eine schnelle Extraktion gewährleistet, wird von M. Saulnier² beschrieben.

Für Extraktion von Mengen bis zu 5 g ist ein einfaches, selbst herstellbares, von Lieb und W. Schöniger³ angegebenes Gerät geeignet (Abb. 20, S. 422).

Fischer und M. Hecht⁴ geben für die Extraktion einiger Zehntel g fester Stoffe (gen) die in Abb. 21 (S. 422) gezeigte Apparatur an. Die Substanz wird in den Glasstopfen (Jena 12 G 1) eingebracht. Durch einen eingehängten, verschiebbaren Rückfußkühler wird die Extraktionsgeschwindigkeit geregelt.

¹ B. K. BLOUNT, Mikroch. 19, 162 (1936).

² M. SAULNIER, Ann. Falsificat. Fraudes 47, 249 (1954); Fr. 147, 59 (1955).

³ LIEB u. W. SCHÖNIGER, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 35, 94 (1950).

⁴ FISCHER u. M. HECHT, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 38, 541 (1951).

Für höher siedende Lösungsmittel ist der von A. Haanen und E. Badum¹ angegebene Apparat gut brauchbar. In einen Erlenmeyerkolben entsprechender Größe wird ein kupferner oder besser gläserner *Einhängekühler* gehängt. An diesem wird ein *Glasrittentiegel* mit dem Extraktionsgut befestigt.

Zur Extraktion einiger mg fester Substanz wird schließlich noch auf drei Geräte hingewiesen.

Apparatur nach H. Hetterich²: In ein nach Abb. 22 geformtes Gefäßchen wird ein Nöpfchen aus Filterpapier auf die angebrachten Einstülpungen gestellt. In die Verengung des Gefäßes wird das Lösungsmittel eingebracht. Mittels eines Korkens wird eine entsprechende Kühlvorrichtung zum Kondensieren des Lösungsmitteldampfes eingesetzt.

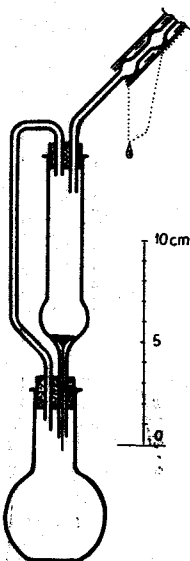


Abb. 20. Einfacher Extraktionsapparat

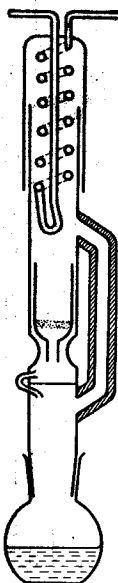


Abb. 21. Extraktionsapparat nach R. FISCHER und M. HECHT

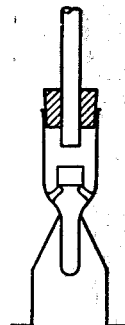


Abb. 22. Extraktionsapparat nach M. HETTERICH

Extraktor nach H. Stern und P. L. Kirk³: Dieser für die Extraktion pflanzlichen Materials entwickelte Extraktor besteht aus einem mit mehreren Einstülpungen versehenen Siedegefäß, dem ein haubenförmiger Kühler mit seitlichem Ansatzstutzen für Vakuumextraktionen aufgesetzt wird. Die Einstülpungen dienen zur Halterung des Extraktionsgefäßes. Zur Verhinderung des Stoßens der siedenden Flüssigkeit und der Kondensation von Lösungsmittel an den Gefäßwänden wird das Gerät elektrisch geheizt, indem in zwei oder mehr Windungen ein Heizdraht entsprechenden Durchmessers um das Gefäß gewickelt wird. Die Stromstärke wird so eingestellt, daß das Sieden ganz langsam erfolgt. Auf diese Weise tritt selbst nach mehreren Stdn. kein meßbarer Verlust an Lösungsmittel auf.

Extraktionsapparatur nach M. H. Zimmermann⁴: Die in der Abb. 23 (S. 423) gezeigte Apparatur wurde für die Extraktion von papierchromatographisch isolierten Stoffen entwickelt. Ein 5 ml-Kölbchen ist an einer Seite mit einem an einer Stelle etwas erweiterten Rohr versehen, dem ein Rückflußkühler aufgesetzt ist. Je nach Neigung des Gerätes kann die Flüssigkeitsmenge im Extraktionsraum geändert werden.

¹ A. HAANEN u. E. BADUM bei K. HERING, *Ar.* 36, 266, 582 (1928).

² H. HETTERICH, *Mikroch.* 10, 379 (1932).

³ H. STERN u. P. L. KIRK, *J. biol. Chem.* 177, 43 (1949).

⁴ M. H. ZIMMERMANN, *Sci.* 122, 766 (1955).

Eine Eluiervorrichtung für die Gewinnung kleinster Substanzmengen aus Filterpapier (im Anschluß an Papierchromatographien oder -elektrophoresen) beschreibt G. Biserte¹.

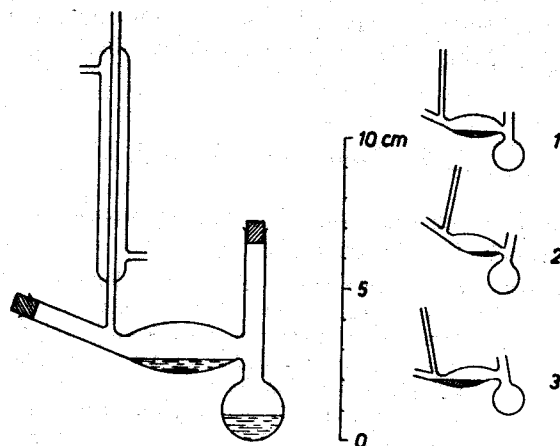


Abb. 23. Mikroextraktionsapparat nach M. H. ZIMMERMANN

Stellung des Apparates für: 1 = mittleres, 2 = kleines, 3 = großes Extraktionsvolumen

G. Destillation²

Bei der Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen muß das Verhältnis zwischen dem Volumen des Destillationsgefäßes und dem Volumen der zu destillierenden Flüssigkeit möglichst klein sein³. Für die Destillation im Vakuum sind *Siedekapillaren* oder nach einer Angabe von J. W. Boegel⁴ die bei der Siedepunktbestimmung nach A. Siwoloboff⁵ benützten *Siederöhrchen* erforderlich. Für die fraktionierte Destillation sind Apparate mit *Kolonnen* unentbehrlich. Hierfür stehen gut wirksame Kolonnen zur Verfügung, die bei einem Einsatz von Mengen bis mindestens 1 cm³ nicht mehr als 15% der eingesetzten Flüssigkeit zurückhalten. Das Destillationsgefäß wird stets durch ein *Temperaturbad* erhitzt, da mit diesem die Temperatur leicht geregelt, konstant gehalten und auch die Gefahr einer Überhitzung weitestgehend vermieden werden kann. Dadurch ist auch eine gewisse Temperaturmessung während der Destillation möglich, denn bei den meisten Mikrogeräten läßt sich die Temperatur im Gefäß selbst nicht messen.

Es kann jedoch nicht unbedingt von der Temperatur eines Heizbades für die Kolonnenblase auf die Temperatur der in der Blase befindlichen Flüssigkeit geschlossen werden. Örtliche Verdampfung, Temperaturleitfähigkeit, Viscosität der Flüssigkeit spielen eine Rolle, auch Verdampfungsgeschwindigkeit und Siedeverzug. Auf eine gute Kühlung ist besonders zu achten.

Wenn auf die abzudestillierende Substanz (Lösungsmittel) verzichtet werden kann, wird man, da meistens nur 1-2 cm³ Flüssigkeit in Betracht kommen, ihre Dämpfe

¹ G. BISERTE, Bl. Soc. Chim. biol. 39, 661 (1957).

² Vgl. da. Handb., Bd. I/1, Kap. Destillieren und Rektifizieren, S. 777.

³ A. A. BENEDETTI-PIOLLER, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 36/37, 38 (1951).

⁴ J. W. BOEGEL, Ind. eng. Chem. Anal. 8, 476 (1936).

⁵ A. SIWOLOBOFF, B. 19, 795 (1886).

direkt in die Luft entweichen lassen können. Zu diesem Zweck wird z. B. das *Reagenzglaschen* mit Hilfe zweier Klammern in ein Wasserbad (Becherglas) gehalten und dieses einige Grade über die Siedetemperatur des betreffenden Lösungsmittels erwärmt. Zur Vermeidung des Siedeverzuges muß öfter geschüttelt werden. Auch leicht brennbare Flüssigkeiten (Äther) können auf diese Weise bei einiger Vorsicht abgedunstet werden.

I. Einfache Destillation¹

Wenn 1–3 Tropfen (0,05–0,2 g) Flüssigkeit destilliert werden sollen, läßt sich das *Fraktionierröhrchen* von F. Emich² verwenden (Abb. 24).

Fraktionierröhrchen von F. Emich²: Dieses selbst herstellbare Gerät besteht aus einem 50–60 mm langen Glasröhrchen, das bei einer Wandstärke von ungefähr 0,8 mm einen äußeren Durchmesser von 5–8 mm besitzt. Es wird an einem Ende zugeschmolzen und zu einem kurzen Stiel ausgezogen, der zum Halten des Apparates dient. Es besitzt in der Mitte eine, bei der Destillation von niedrig siedenden Flüssigkeiten zwei Einschnürungen.

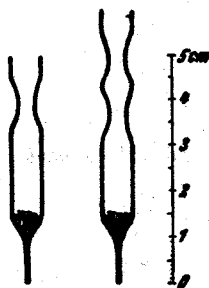


Abb. 24. Fraktionier-
röhrchen nach F. Emich,
rechts für niedrig sie-
dende Flüssigkeiten

Die zu destillierende Flüssigkeit wird mit einer Kapillare auf etwas Asbestwolle, die sich am Boden des Röhrchens befindet, gebracht und allenfalls zentrifugiert. Zur Destillation wird das Röhrchen langsam in Schrägstellung über einem Mikrobrenner unter stetem Drehen erhitzt. Der Teil des Gerätes, in dem sich die Asbestwolle mit der aufgesaugten Flüssigkeit befindet, soll ungefähr 5 mm von der Flamme entfernt sein. Es bildet sich ein Siedering. Sobald dieser die verengte Stelle passiert hat, wird das Erhitzen abgebrochen und das Röhrchen fast waagrecht gehalten. Das Destillat, das sich als Tröpfchen sammelt, wird mit einer Siedepunktkapillare abgesaugt.

Bei niedrig siedenden Substanzen wird die Stelle zwischen den beiden Verengungen durch einen befeuchteten Streifen Filterpapier gekühlt. Will man auf diese einfache Art eine Fraktionierung vornehmen, so wird der restliche, nicht aufgesaugte Anteil in die Asbestwolle zurückzentrifugiert und das Erhitzen beliebig oft wiederholt, bis der gesamte flüchtige Anteil der Probe überdestilliert ist. Es ist so möglich, bis zu fünfzehn Fraktionen zu erhalten, die durch Siedepunktbestimmung identifiziert werden können.

Zum Abdestillieren einiger cm³ Lösungsmittel bei präparativen Arbeiten hat sich folgende Anordnung bewährt.

Gerät nach H. Lieb und W. Schöniger: (Abb. 25, S. 425). Ein 25 cm langes Glasrohr von 2,5–3 mm lichter Weite ist mit kugelförmigen Erweiterungen versehen und dient als Kondensationsrohr. Es wird durch Umwicklung mit mehreren Lagen feuchten Filterpapiers gekühlt. Man läßt vom Filterpapier einen 1–3 cm breiten Streifen nach unten hängen, wodurch verhindert wird, daß das Kühlwasser längs des Rohres in die Vorlage läuft. Das Papier wird von Zeit zu Zeit befeuchtet³.

Für Destillationen einiger cm³ ist das *Kugelrohr* zweckmäßig. Ein solches auch für Arbeiten im Hochvakuum geeignetes Gerät mit beschränkter Fraktionierung wird von S. Kober⁴ beschrieben.

Kugelrohr: Man verwendet ein *Mehrfachkugelrohr* (Abb. 26, S. 425), das eine Kugel mehr enthält, als Fraktionen erwartet werden. Die erste Kugel besitzt ein seitliches Ansatzrohr, durch das die zu destillierende Flüssigkeit eingebracht wird. Man schmilzt dieses Röhrchen vor Beginn der

¹ Vgl. ds. Handb., Bd. I/1, Kap. Destillieren und Rektifizieren, S. 777.

² F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 34, Verlag Bergmann, München 1931.

³ H. LIEB u. W. SCHÖNIGER, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34, 339 (1949).

⁴ S. KOBER, Bio. Z. 232, 274 (1931).

Destillation ab. Das andere Ende des Destillationsgerätes ist mit einem Schliff zum Anschließen an das Vakuum versehen.

Zur Erwärmung dient ein mit einem Ölbad kombiniertes Luftbad. Die eigentliche Heizung erfolgt durch ein einseitig verschlossenes *Kupferrohr*, dessen innerer Durchmesser einige Millimeter größer ist als der Durchmesser der Kugeln. Die Länge ist so gewählt, daß das ganze Kugelrohr in das Rohr eingeschoben werden kann. Dieses Kupferrohr ist derart in ein für die Aufnahme von Öl bestimmtes Metallgefäß eingebaut, daß sein offenes Ende mit einer konzentrischen, etwas kleineren Öffnung in der Stirnwand des Ölbades abschließt. Um das Kugelrohr während des Anheizens in diesem Rohr luftdicht einpassen zu können, damit Luftströmungen vermieden werden, ist ein mit Asbest gefütterter *Schieber* an der Stirnwand angebracht.

Zwei in das Ölbad tauchende Thermometer gestatten eine Temperaturmessung während der Destillation, die so erfolgt, daß man jeweils so viele Kugeln in das Luftbad einführt, wie erwärmt werden sollen. Die am niedrigst-siedende Fraktion wird sich demnach in der äußersten Kondensationskugel ansammeln.



Abb. 26. Mehrfachkugelrohr nach S. KOBER

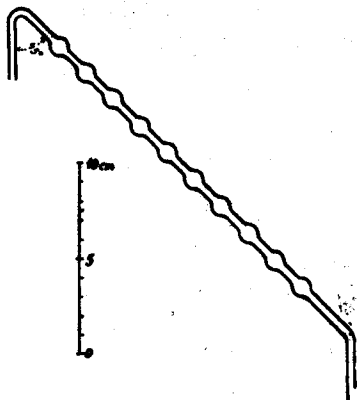


Abb. 25. Kugelkühlrohr zum Abdestillieren

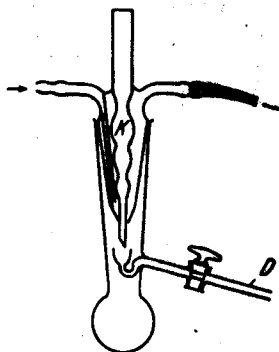


Abb. 27. Destillationsgerät nach G. ERDÖS
K = Kühler, D = Destillationsrohr

Da der hier beschriebene Apparat für Hochvakuumdestillationen entwickelt wurde, ist eine besondere Kühlung nicht notwendig, weil es sich um hochsiedende Substanzen handelt. S. Kober¹ verwendete dieses Gerät mit Erfolg für die Isolierung des männlichen Sexualhormons.

Ein besonders für präparatives Arbeiten geeignetes Gerät, mit dem eine Reaktion unter Rückflußkühlung durchgeführt und anschließend ein Reaktionspartner, bzw. das Reaktionsprodukt abdestilliert werden kann, empfiehlt G. Erdős². Das Schliffköhlchen faßt 5–10 cm³ (Abb. 27). Für die Destillation im Vakuum wird das obere Ende des Kühlers mit der Pumpe verbunden.

Für eine hoch siedende Flüssigkeit mit Mengen von mindestens 0,5 g eignet sich der von A. Soltys³ angegebene Apparat (Abb. 28, S. 426). Durch entsprechend tiefes Einsenken des Köhlchens in das Luftbad können auch Substanzen, die einen sehr hohen Siedepunkt haben, in die Vorlage gebracht werden, ohne daß durch das Erstarren des Stoffes der Köhlchenhals verstopft wird. Das Gerät ist so gebaut, daß

¹ S. KOBER, *Bio. Z.* 232, 274 (1931).

² G. ERDÖS, *Mikroch.* 24, 278 (1938).

³ A. SOLTYS, *Mikroch.*, *Molisch-Festschrift*, 393 (1936).

das Destillat aus der Vorlage durch Ausgießen oder Auswaschen entfernt werden kann, ohne daß die zu destillierende Substanz aus dem Destillationsraum in die Vorlage fließt. Ein Schliffrohr dient zum Einführen eines Thermometers.

Zum Abdestillieren von Flüssigkeitsmengen bis zu 2 cm³ hat sich das von H. Lieb und W. Schöniger¹ beschriebene Gerät (Abb. 29) bewährt. Es ist darauf zu achten, daß der Abstand zwischen Kühleraußenfläche und Glaswand des Gefäßes ungefähr 2 mm beträgt. Für die Destillation im Vakuum läßt sich eine *Saugeprouvette* anschließen.

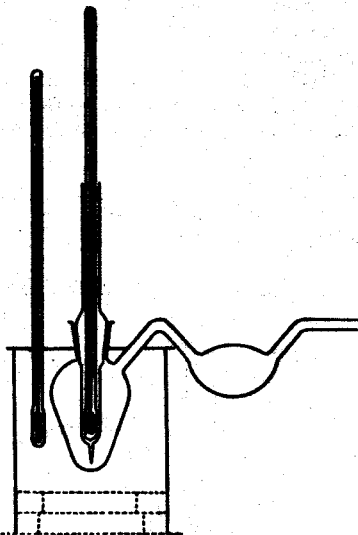


Abb. 28. Destillationsapparat für hochsiedende Flüssigkeiten nach A. SOLTYS

Mehrere Destillationsgeräte für Mengen von 0,8–5 ml werden von A. R. Javes, C. Liddell und W. H. Thomas² angegeben.

Für die Destillation von bei Zimmertemperatur festen Substanzen (1–2g) empfehlen K. Bernhauer, P. Müller und F. Neiser³ das in Abb. 30 gezeigte Gerät. Der Apparat ist mit einem verschlossenen seitlichen Ansatzrohr versehen, das nach beendeter Destillation abgeschnitten wird, um die darin kondensierte Substanz herauszuschmelzen zu können. Eine eingeführte Siedekapillare erleichtert die Destillation im Vakuum. Auch ein *Thermometer* läßt sich einführen, doch sind Quecksilberthermometer wegen der großen Wärmekapazität ungeeignet.

Eine *Universalapparatur*, die neben der Verwendung für Destillationen auch für Extraktionen, Erhitzen unter Rückfluß und als Trockenpistole verwendet werden kann, entwickelte C. A. Dubbs⁴. Zwei mit Innenschliff versehene Zentri-

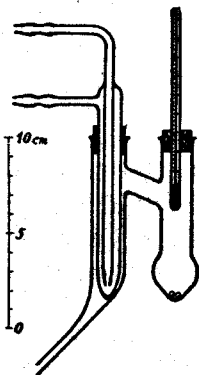


Abb. 29. Destillationsgerät nach H. LIEB und W. SCHÖNIGER

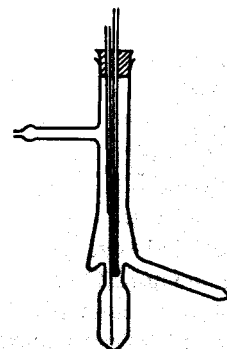


Abb. 30. Destillationsapparat für feste Substanzen nach K. BERNHAUER

¹ H. LIEB u. W. SCHÖNIGER, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34, 336 (1949).

² A. R. JAVES, C. LIDDELL u. W. H. THOMAS, Anal. Chem. 27, 991 (1955).

³ K. BERNHAUER, P. MÜLLER u. F. NEISER, J. pr. [2] 145, 306 (1936).

⁴ C. A. DUBBS, Anal. Chem. 21, 1273 (1949).

fugengläser werden mittels eines Zwischenstückes, das mit einem Ansatzrohr für den Anschluß des Gerätes an eine Vakuumpumpe versehen ist, verbunden. Je nach Anordnung kann die Apparatur, wie aus den Abb. 31 hervorgeht, für die oben angeführten Zwecke verwendet werden.

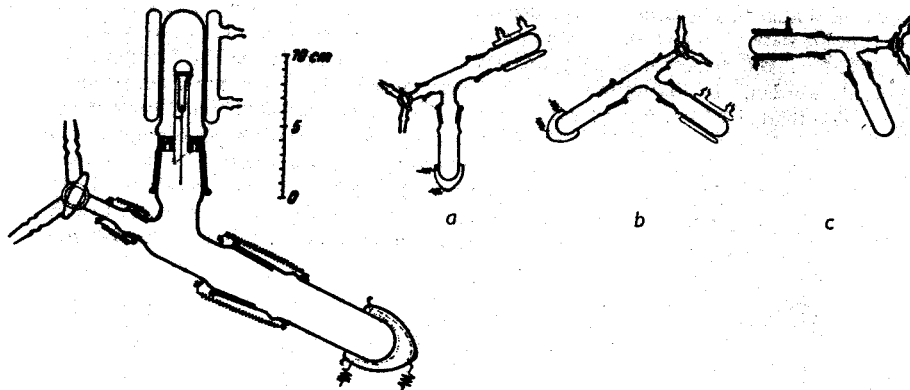


Abb. 31. Universalapparatur nach C. A. DUBBS

Extraktion, a = Erhitzen unter Rückfluß, b = Destillation, c = Trockenpistole

II. Fraktionierte Destillation¹

Ein Apparat, der als eine Weiterentwicklung des Gerätes nach F. Emich bzw. P. Young betrachtet werden kann, wird von S. A. Shrader und J. E. Ritzler² beschrieben. Der Destillationskolben faßt 0,5–2 g Substanz und ist mit einer *Vigreux-Kolonne* versehen, die in einem Vakuummantel eingeschlossen ist. Damit lassen sich die einzelnen Fraktionen auch im Vakuum auffangen, ohne daß man die Destillation unterbrechen muß (Abb. 32).

Apparatur nach S. A. Shrader und J. E. Ritzler: Die Auffanggefäße, Glasröhrchen von 0,1 cm³ Fassungsvermögen, sind an kurze Glasstäbe angeschmolzen und über einen Sockel mit einem eingeschlifften Glasstopfen verbunden. Ein an das Ableitungsrohr angeschmolzener Glasfaden leitet das Destillat in das entsprechende Auffangröhrchen. Die Vorlage befindet sich in einem ebenfalls evakuierten Mantelgefäß, das um den Ableitungsrohr befindlichen Schliff drehbar ist. Da kein Wasserkühler vorgesehen ist, eignet sich dieses Gerät vor allem für die Reinigung schwer flüchtiger Stoffe. 1 g einer Mischung von Isoamylacetat (Kp: 237°) und Caprylsäure (Kp: 237°) konnte damit in 10 Fraktionen zerlegt werden, von denen 6 fast rein und 4 Gemische der beiden Komponenten waren.

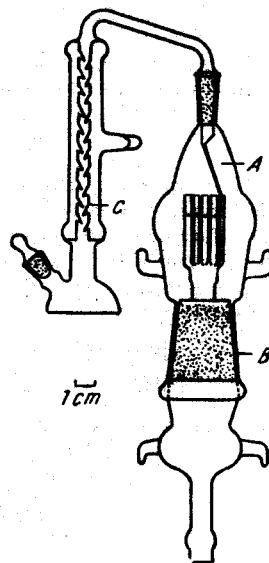


Abb. 32. Apparat für frakt. Destillation nach S. A. SHRADER und J. E. RITZLER

A = Glasfaden, B = Sockel mit Schliff, C = Vigreux-Kolonne

¹gl. ds. Handb., Bd. I/1, Kap. Destillieren und Rektifizieren, S. 777.

²A. SHRADER u. J. E. RITZLER, Ind. eng. Chem. 20, 420 (1938).

Bewährte Fraktioniergeräte stammen ferner von E. Klenk¹ und K. Schuwirth², von denen nur die Weiterentwicklung des Klenkschen Apparates beschrieben werden soll (Abb. 33).

Apparatur nach E. Klenk u. K. Schuwirth: Auf ein Kälbchen ist mittels eines Normalschliffes ein Widmer-Aufsatz aufgesetzt, der statt mit einer Glasspirale mit kleinen Glasringen von 3 mm Durchmesser bis ungefähr 40 mm unterhalb der Ansatzstelle der Kapillare gefüllt ist. Eine bessere Wirksamkeit zeigen Maschendrahtringe oder Stahlwendeln. Die Kapillare muß sorgfältig ausgewählt werden, ein Platindraht von 0,45 mm Dicke soll gerade noch eingeführt werden können. Während der Destillation wird ein Platindraht von 0,2–0,25 mm Durchmesser in die Kapillare gegeben, wodurch ohne Schwierigkeiten die richtige Abflugeschwindigkeit von 0,7–1 g pro Stde. erhalten wird. Die Kapillare wird mit einem elektrischen Heizdraht umwickelt, um ein etwaiges Erstarren des Destillates in der Kapillare zu verhindern. Die Kolonne ist von einem

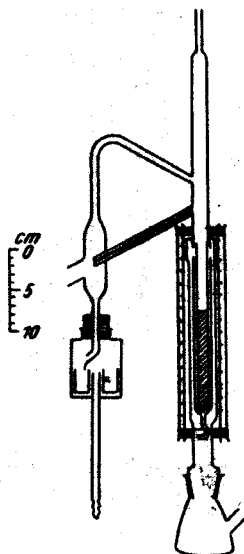


Abb. 33. Apparat für frakt. Destillation nach E. KLENK und K. SCHUWIRTH

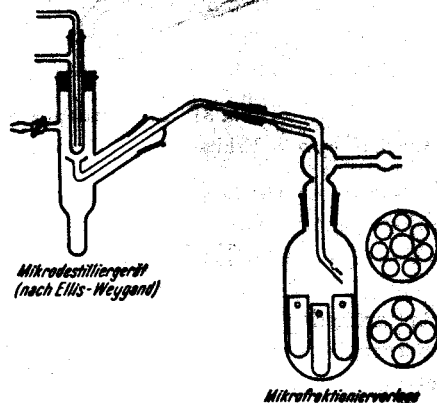


Abb. 34. Apparatur für fraktionierte Vakuumdestillation nach W. G. ELLIS und C. WEYGAND

ebenfalls elektrisch geheizten Mantel umgeben. Eine Messung der Kolonnentemperatur ist durchführbar. Der Heizmantel wird durch zwei Kerken in der richtigen Stellung gehalten. Ist zu befürchten, daß das Destillat zwischen Vorstoß und Vorlage erstarrt, so heizt man diese Stelle mit einer elektrischen Heizsonne an. Mit dieser Apparatur wurde ein Fettsäuregemisch, das in der Hauptsache aus Behensäure und Lignocerinsäure bestand, quantitativ in seine Komponenten zerlegt.

K. Schuwirth² entwickelte dieses Gerät weiter, so daß es auch für Arbeiten im Hochvakuum verwendbar ist.

Ein weit verbreiteter, von G. W. Ellis beschriebener und von C. Weygand³ verbesserter Apparat ist in Abb. 34 gezeigt. Er kann sowohl für Vakuumdestillationen als auch für Fraktionierungen in inerte Gasatmosphäre gebraucht werden, indem man zwischen Destillationskälbchen und Kühler eine Kolonne an-

¹ E. KLENK, H. 242, 250 (1936).

E. KLENK u. K. SCHUWIRTH, H. 267, 260 (1941).

² K. SCHUWIRTH, H. 277, 147 (1943).

³ C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 112, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1938.

bringt. Der nach der Destillation im Gerät zurückbleibende Anteil wird dadurch allerdings größer.

Man kann auch mit *Verdrängerflüssigkeit* arbeiten, um die zurückgehaltene Flüssigkeitsmenge klein zu halten.

W. Block¹ beschreibt eine Apparatur, die es gestattet, Flüssigkeitsmengen in der Größenordnung von 100 mg fraktioniert zu destillieren (Abb. 35).

Apparatur nach W. Block: Die Substanz wird in den unteren, kugelförmigen Teil des Kölbchens gebracht und die drei Kühlerfallen mittels je eines Gummistopfens so eingesetzt, daß sie nach oben und unten frei beweglich sind, ohne jedoch beim Evakuieren des Gefäßes nach unten gezogen zu werden. Man heizt mit einem Bad und bringt zum Auffangen der ersten Fraktion eine

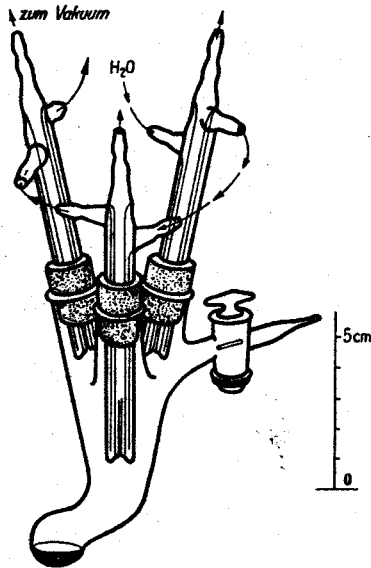


Abb. 35. Mikrofraktioniergerät für kleinste Flüssigkeitsmengen nach W. BLOCK

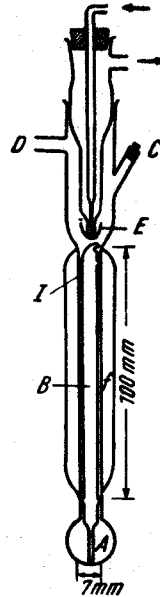


Abb. 36. Apparat für fraktionierte Destillation nach L. C. CRAIG

A = Kölbchen, B = Glasrohr, C = Stutzen zur Probenentnahme, D = Vakuumanschluß, E = Nöpfchen, f = Vakuummantel, I = Ansätze zum Zentrieren des Rohres B

Kühlfalle bis auf 1–2 cm an den Kölbchenboden heran. Nach Auffangen dieser Fraktion wird die erste Kühlfalle nach oben gezogen und die zweite an deren Stelle gebracht, ohne die Destillation zu unterbrechen. Während der Destillation wird ein schwacher Gasstrom durch das Gefäß gesaugt. Nach Beendigung der Destillation werden die Kondensate mit einem Lösungsmittel aus den Kühlerfallen gewaschen.

Von den drei Apparaten zur fraktionierten Destillation bis zu etwa 1 cm³ Flüssigkeit, die L. C. Craig² angegeben hat, wird hier die letzte Form gezeigt (Abb. 36). Beim Arbeiten unter vermindertem Druck muß zur Entnahme der einzelnen Fraktionen das Vakuum allerdings unterbrochen werden. Die ungefähr 100 mm lange, unrefüllte Kolonne kann bei Bedarf über einen Mantel elektrisch beheizt werden. Die Kondensation erfolgt an einem *Innenkühler*, an dem ein Nöpfchen zum Auffangen des

W. BLOCK, Fr. 145, 424 (1955).

L. C. CRAIG, Ind. eng. Chem. Anal. 3, 219 (1936); 3, 441 (1937).

Kondensates gehängt ist. Die *Trennschärfe* dieser Anordnung ist, wie der Autor angibt, auch im Vakuum besser als die einer doppelt so langen Vigreux-Kolonne. Der Verlust beträgt rund 15%.

Zwei von K. Bernhauer¹ beschriebene Apparate (Abb. 37) sind für die Fraktionierung von 0,5–2 cm³ geeignet. Bei der einen Apparatur (b) ist die Kolonne von einem Mantel umgeben, durch den während der Destillation eine Flüssigkeit oder Dampf bestimmter Temperatur durchgeleitet werden kann. Der zweite Apparat (a) ist vor allem für die Destillation hochsiedender Flüssigkeiten zu verwenden.

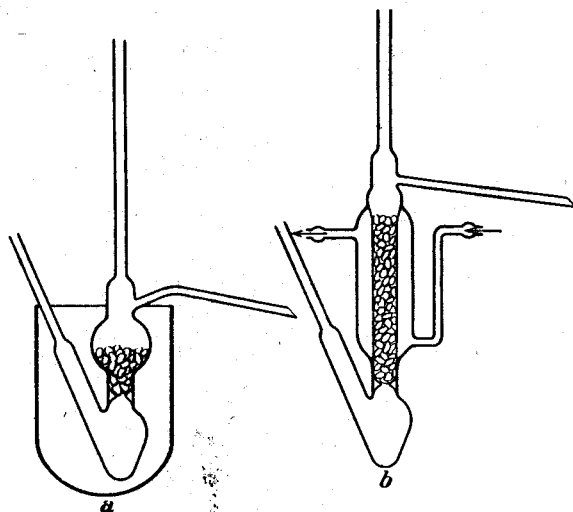


Abb. 37. Mikrofraktionierkolben nach K. BERNHAUER
a = für hochsiedende Flüssigkeiten, b = mit beheizter Kolonne

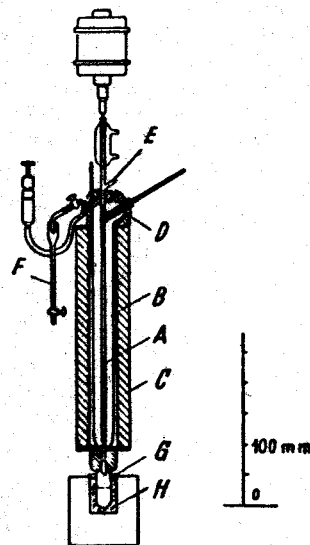


Abb. 38. Fraktionierkolonne nach H. KOCH, F. HILBERATH u. F. WEINROTTER
A = Metallband, B = Glasmantel, C = elektr. Heizmantel, D = Rohr für Thermometer, E = Seitentubus, F = graduierte Vorlage, G = Siedekölbchen, H = Heizbad

Von den *Fraktionierkolonnen mit hoher Trennschärfe* wie die von S. D. Lesesne und H. L. Lochte² angegebene, wird an dieser Stelle die von H. Koch, F. Hilberath und F. Weinrotter³ weiterentwickelte Apparatur beschrieben (Abb. 38).

Fraktionierkolonne nach H. Koch, F. Hilberath und F. Weinrotter: Die Kolonne besteht aus einem Glasrohr von 375 mm Länge und 6 mm innerem Durchmesser. Anstelle der üblichen Kolonnenfüllung wird ein 4 mm breites, 0,5 mm dickes *Band* aus „V2A-Stahl“ verwendet, das während der Destillation in schnelle Umdrehung (1000 Umdrehungen/Min.) versetzt wird. Dicht oberhalb des Metallbandes zweigt vom Kolonnenrohr ein 8–10 mm weites, 40 mm langes, leicht ansteigendes Rohr ab, das zur Einführung eines Thermometers dient. Der wirksame Teil der Kolonne sowie der Thermometerstutzen sind von einem innen verspiegelten, hochevakuierten *Mantel* umschlossen. Am unteren Ende ist die Kolonne mit einem Schliff versehen, an den ein *Siedekölbchen* entsprechenden Inhaltes (5–10 cm³) angeschlossen wird. Oben geht das Kolonnen-

¹ K. BERNHAUER, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 5. Aufl., S. 117, Springer-Verlag, Wien 1947.

² S. D. LESESNE u. H. L. LOCHTE, Ind. eng. Chem. Anal. 10, 450 (1938).

³ H. KOCH, F. HILBERATH u. F. WEINROTTER, Ch. Fab. 14, 387 (1941).

rohr in einen ungefähr 100 mm langen Wasserkühler über. Das Destillat wird aus einem unmittelbar oberhalb des Vakuummantels abzweigenden Kapillarrohr entnommen. Ein kleiner Seitenarm gestattet die Entnahme von Destillationsproben. Der Vakuummantel der Kolonne ist mit einem gut isolierten elektrischen Heizmantel versehen. Das Gerät findet zur Fraktionierung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe Verwendung.

Sehr gut wirkende Fraktionierkolonnen, bei denen an Stelle eines Metallbandes ein Drahtnetzstreifen rotiert, werden von R. G. Nester¹ beschrieben. Die Rücklaufmenge wird durch ein Nadelventil eingestellt, ein zweites Nadelventil dient zur Entnahme von Fraktionen. Sowohl die Lager der Ventile, als auch die Lager des rotierenden Drahtnetzbandes sind aus selbstschmierendem Kunststoff (z. B. Teflon², „Nylon“, Polyäthylen) hergestellt. Weitere Kolonnen beschreiben A. G. Nerheim², J. C. Winters und R. A. Dinerstein³.

Auf einige allgemein anwendbare Fraktioniervorlagen, soweit sie nicht schon erwähnt wurden, sei noch hingewiesen.

Für kleine Mengen flüssiger Stoffe (1–10 g) ist die in Abb. 39 gezeigte Anordnung geeignet. Die einzelnen Auffanggefäße werden in einem Kork, um den ein passendes Stück Wellpappe geklebt ist, mit einem Gummiring befestigt. Der Kork wird auf den durchgehenden Stift eines Schliffes aufgesetzt. Man hält verschiedene Korke mit verschiedenen großen

Auffanggefäßen vorrätig, die alle in das gleiche Schliffgefäß eingeführt werden können. Für Mengen von 0,1–0,5 g Substanz ist die in Abb. 40 gezeigte Vorlage geeignet.

Eine völlig neuartige Fraktioniervorlage wird von C. J. Thompson und H. J. Coleman⁴ angegeben (Abb. 41, S. 432).

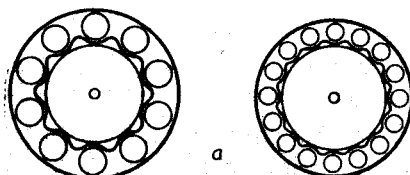
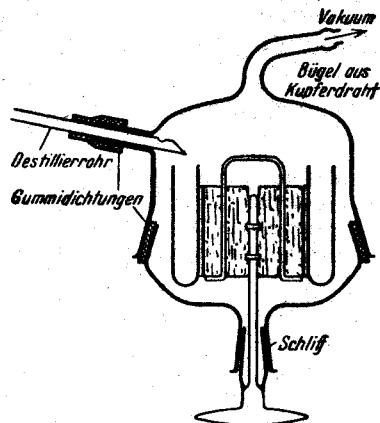


Abb. 39. Fraktioniervorlage für Vakuumdestillation

a = Anordnung der Auffanggefäße

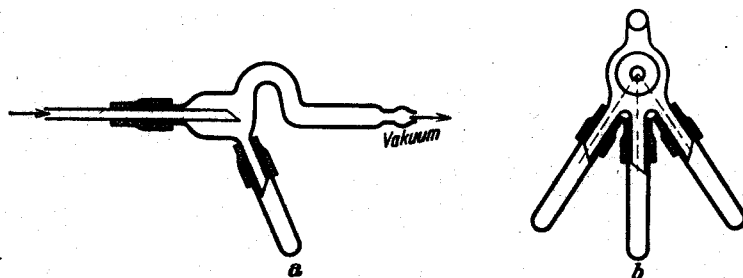


Abb. 40. Mikrofraktioniervorlage für drei Fraktionen

a = Seitenansicht, b = Ansicht von vorne

R. G. NESTER, Anal. Chem. 28, 278 (1956).

A. G. NERHEIM, Anal. Chem. 29, 1546 (1957).

J. C. WINTERS u. R. A. DINERSTEIN, Anal. Chem. 27, 546 (1955).

C. J. THOMPSON u. H. J. COLEMAN, Petroleum Processing 9, 1764 (1954).

Fraktioniervorlage nach C. J. Thompson und H. J. Coleman: Eine Kugel, die mit einem Kegelschliff zum Ansetzen an das Kühlrohr und einem Kegelschliff (B) zum Verbinden mit der Vakuumpumpe versehen ist, sind zahlreiche Röhren zum Ausschleusen der einzelnen Fraktionen angesetzt. Sollen tiefsiedende Flüssigkeiten destilliert werden, so kühlt man das gerade in Betrieb befindliche Röhren mit Trockeneis. Sowie genügend Destillationsprodukt gesammelt ist, wird

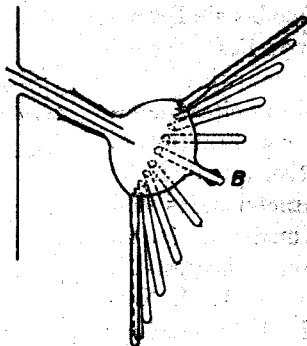


Abb. 41. Fraktioniervorlage für tiefsiedende Flüssigkeiten nach C. J. THOMPSON u. H. J. COLEMAN

die Vorlage so weit gedreht, bis sich das nächste Röhren unter dem Kühlrohr befindet. Die vorherige Fraktion wird sofort eingeschmolzen.

Für das getrennte Auffangen kleiner Mengen bei Zimmertemperatur fester Stoffe wird auf eine von K. Bernhauer¹ angegebene Vorlage hingewiesen. Diese Anordnung gestattet es, die Substanz bis zum Abtropfen flüssig zu halten (Abb. 42).

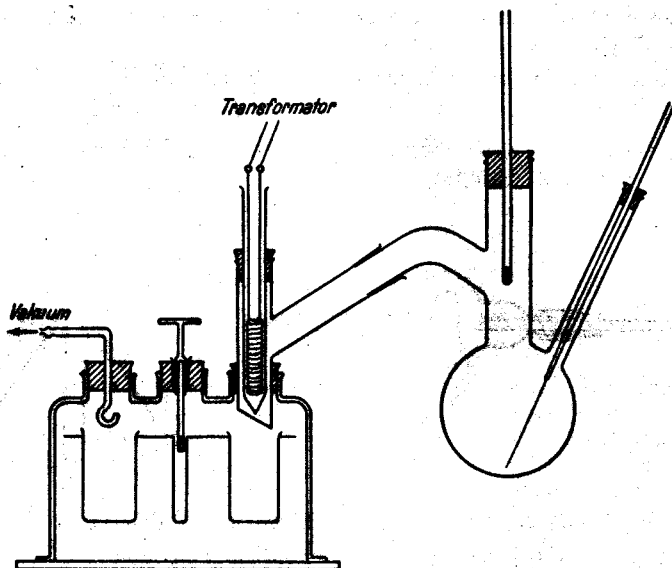


Abb. 42. Fraktioniervorlage für feste Substanzen nach K. BERNHAUER

¹ K. BERNHAUER, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 5. Aufl., S. 130, Springer-Verlag, Wien 1947.

III. Wasserdampfdestillation¹

Genauso wie beim Arbeiten im gewöhnlichen Maßstab ist bei der Destillation kleiner Mengen darauf zu achten, daß sich das Volumen des zu destillierenden Stoffes nicht durch kondensierten Dampf zu sehr vergrößert. Dies kann durch verhältnismäßig einfache Mittel vermieden werden.

Für Mengen bis zu 2 g kann ein einfaches selbst herstellbares Gerät empfohlen werden (Abb. 43)².

Apparatur zur Wasserdampfdestillation: Das Destillationsgut befindet sich in einem 50 cm³ Weithalsstehkölbehen, das durch ein entsprechend gebogenes Glasrohr mit dem *Dampfentwickler*, ebenfalls einem 50 cm³ Stehkölbehen, in Verbindung steht. Ein Glasrohr von ungefähr 200 mm Länge (3 mm Durchmesser) wird in das Dampfentwicklungskölbehen eingesetzt und dient

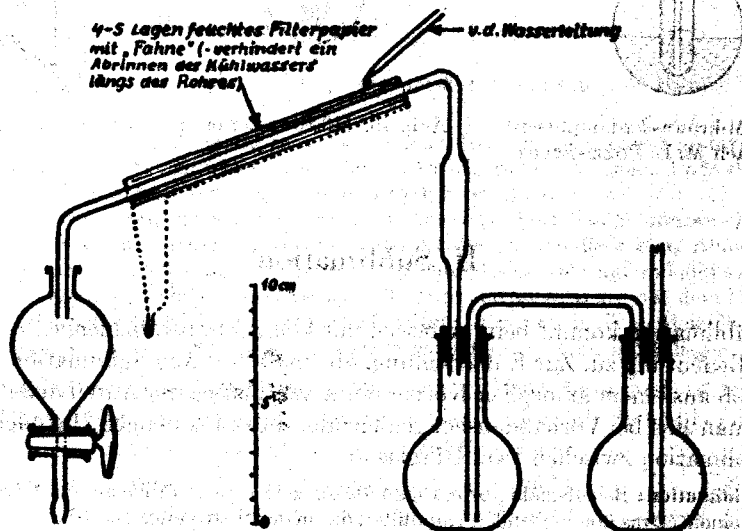


Abb. 43. Einfache Wasserdampfdestillation

als Steigrohr. Das Destillationskölbehen trägt das Dampfableitungsrohr mit der Kühlvorrichtung, ein entsprechend geformtes Glasrohrchen, das mit mehreren Lagen feuchten Filterpapiers umwickelt wird. Durch ständiges Auftropfen von Wasser läßt sich eine genügende Kühlung erzielen. Man stellt beide Kölbehen auf ein Drahtnetz und heizt mit einem Bunsenbrenner das Dampfentwicklungskölbehen an. Dabei wird auch das Destillationskölbehen genügend erwärmt, um darin ein Kondensieren von Wasserdampf zu verhindern.

Für kleinere Mengen eignet sich der Apparat von M. E. Pozzi-Escot³ (Abb. 44, S. 434). *Dampfentwickler* und *Destillationskölbehen* sind zu einem Gefäß vereinigt. Das äußere Gefäß dient zur Dampfentwicklung. Die Apparatur hat den Nachteil, daß beim Unterbrechen der Heizung die im Innengefäß befindliche Flüssigkeit in den Dampfentwickler zurückgesaugt wird.

Bei der von A. Soltys⁴ entwickelten Modifikation ist ein Zurücksaugen des Inhaltes des inneren Kölbehen in den Dampfentwickler unmöglich (Abb. 45, S. 434), denn das dem

¹ Vgl. ds. Handb., Bd. I/1, Kap. Destillieren und Rektifizieren, S. 818.

² H. LEB u. W. SCHÖNBERG, Mikrochem. verein. Microchim. Acta 24, 340 (1949).

³ M. E. POZZI-ESCOOT, Bl. [3] 31, 932 (1904).

⁴ A. SOLTYS, Mikroch., Melisch-Festschrift, 393 (1936).

Destillationsgefäß aufgesetzte *Trichterchen* verhindert dies, sofern nur entsprechend kleine Mengen Destillationsgut genommen werden. Als *Auffanggefäß* empfiehlt A. Soltys¹ kleine Florentiner-Vorlagen, die als einfache Scheidetrichter zu bezeichnen sind.

Selbstverständlich können auch sämtliche für die Stickstoffbestimmung nach C. Kjeldahl angegebenen Apparaturen² für die Wasserdampfdestillation gebraucht werden.

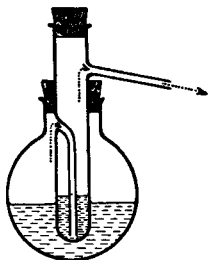


Abb. 44. Mikrowasserdampfdestillation nach M. E. Pozzi-Escot

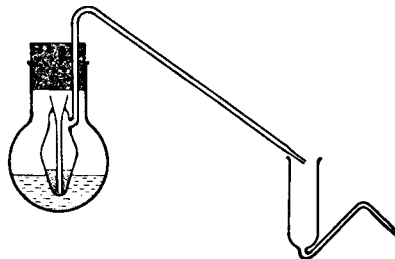


Abb. 45. Mikrowasserdampfdestillation nach A. SOLTYS

H. Sublimation³

Der Sublimation kommt beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen eine ganz besondere Bedeutung zu. Zur Entscheidung, ob ein Stoff durch Sublimation zu reinigen ist bzw. ob aus einem amorphen Körper ein krystallisierbarer Anteil abzutrennen ist, bedient man sich bei Vorhandensein genügender Substanzmengen (1 g oder mehr) der Probesublimation zwischen zwei Uhrgläsern.

Probesublimation: Behelfsmäßig bringt man die gut zerkleinerte Probe auf ein *Uhrglas*, bedeckt dieses mit einem etwas überstehenden Rundfilter, das in der Mitte einige Male durchlöchert ist, legt ein zweites Uhrglas darüber und hält beide mit einer Drahtklammer zusammen. Beim Erhitzen auf einem Sandbad schlägt sich auf dem oberen Uhrglas, das allenfalls durch feuchtes Filterpapier gekühlt wird, das Sublimat nieder. Man kann die Probe auch auf den Boden eines kleinen *Becherglases* bringen und einen mit Wasser gefüllten Rundkolben daraufstellen. Für höhere Temp. verwendet man einen *Porzellantiegel*. Die Substanzen sollen beim Erhitzen im allgemeinen nicht schmelzen.

Stehen nur Bruchteile von g zur Verfügung, so macht man eine Probesublimation am besten unter dem Mikroskop⁴.

Probesublimation unter dem Mikroskop: Auf einen Objektträger wird ein *Glasring* lose aufgesetzt oder besser aufgekittet. Mehrere Objektträger mit verschiedenen hohen *Glasringen* sollen vorrätig sein. Innerhalb des Ringes werden einige Körnchen der zu untersuchenden Substanz auf den Objektträger gegeben und der Ring mit einem Deckgläschen bedeckt. Man stellt die Anordnung auf einen heizbaren Mikroskopiertisch und führt die Sublimation unter steter Kontrolle der Temp. und unter gleichzeitiger Beobachtung unter dem Mikroskop durch. Es läßt sich so nicht nur die Sublimierbarkeit, sondern auch die Sublimationstemperatur feststellen.

¹ A. SOLTYS, Mikroch., Molisch-Festschrift, 393 (1936); Mikroch., Emich-Festschrift 275, (1930).

² W. SCHÖNIGER u. A. HAACK, Mikroch. Acta 1956, 1369.

I. K. PARNAS u. R. WAGNER, Bio. Z. 125, 253 (1921).

Vgl. ds. Handb., Bd. II, Kap. Quantitative organische Analyse, S. 192.

³ Vgl. ds. Handb., Bd. I/1, Kap. Destillation und Sublimation im Fein- u. Hochvakuum, S. 897.

⁴ H. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze, 3. Aufl., Verlag G. Fischer, Jena 1923.

Im folgenden werden einige bewährte Geräte anhand von Abbildungen beschrieben.

Von den zahlreichen Apparaturen zur Sublimation kleiner Substanzmengen hat sich ein von A. Soltys¹ angegebenes und von W. Hurka² verbessertes Gerät sehr gut bewährt (Abb. 46).

Apparatur nach A. Soltys¹ und W. Hurka²: Das Rohr ist ungefähr 150 mm lang und hat einen Innendurchmesser von 10 mm. Im ersten Drittel befindet sich eine eingeschmolzene Jenaer G 1 Glasfrittenplatte, die den Kühlraum des Gerätes von dem Teil abtrennt, in dem sich die zu sublimierende Substanz befindet. Im letzten Drittel ist das Rohr auf etwa 25 mm erweitert und am Ende mit einem Innenschliff versehen. In diesen wird ein Kühlfinger eingesetzt, dessen Außendurchmesser 8 mm beträgt und der so lang sein soll, daß sein rundes Ende bis auf 2 mm an die

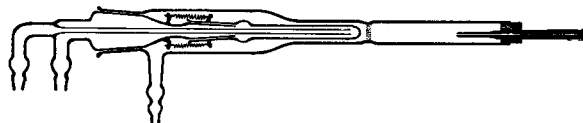


Abb. 46. Sublimationsapparat nach A. SOLTYS und W. HURKA

Glasfritte reicht. Die Kühlerwand ist auswechselbar. Ein seitlicher Ansatz gestattet die Durchführung von Sublimationen unter vermindertem Druck, wobei das offene Ende des Rohres mit einem mit einer Kapillare versehenen Gummistopfen verschlossen ist.

Zur Sublimation wird die Substanz in einem Glas- oder Porzellan-Schiffchen eingeführt. Um zähflüssige Stoffe möglichst quantitativ zu erfassen, saugt man die in einer Abdampfschale befindliche Substanz mit einer kleinen Menge ausgeglühter Asbestwolle auf und gibt sie in das Schiffchen. Man wäscht die Schale noch zweimal mit etwas Asbest aus, der mit dem entsprechenden Lösungsmittel befeuchtet ist. Das so beschickte Rohr wird nun in einen Heizblock (Preglscher Trockenblock, s. S. 441) gebracht. Die Glasfritte soll gerade noch im Block liegen.

Eine andere aus dem Gerät von R. Eder³ entwickelte Apparatur ist in Abb. 47 gezeigt⁴. Der Kühler hat eine flache Bodenfläche und reicht bis dicht über die Substanz. Soll die Substanz nicht unmittelbar in das Sublimationsrohr eingebracht werden, so verwendet man geeignete Trägerstoffe oder Metallschälchen, die auf Eisenpulver gestellt werden.

Ähnliche Geräte wurden von M. Wagenaar⁵, R. Kempf⁶, G. Klein und O. Werner⁷ und von J. R. Maher⁸ beschrieben; B. Flaschenträger⁹ gibt einen Apparat für kontinuierliche fraktionierte Mikrosublimation an.

Für Mengen von einigen Zehntel g eignet sich der *Vakuumsublimationsapparat* von C. M. Marberg¹⁰. Der Vorteil dieses Gerätes besteht darin, daß man auch mit Kältemischungen oder mit flüssiger Luft kühlen und so durch die Vergrößerung des Temperaturgefälles eine wirksamere Sublimation erzielen kann.

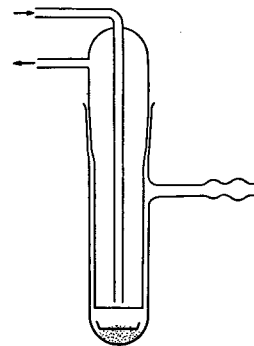


Abb. 47. Sublimationsapparat nach dem Prinzip von R. EDER

¹ A. SOLTYS, *Mikroch.*, Molisch-Festschrift, 393 (1936); *Mikroch.*, Emich-Festschrift, 275 (1930).

² W. HURKA, *Mikroch.* 30, 193 (1942).

³ R. EDER, *Dissertation Zürich*, S. 5, 1921.

⁴ C. WEYGAND, *Organisch-chemische Experimentierkunst*, S. 115, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1938.

⁵ M. WAGENAAR, *Pharm. Weekb.* 64, 10 (1927).

⁶ R. KEMPF, *Fr.* 62, 284 (1923).

⁷ G. KLEIN u. O. WERNER, *H.* 143, 141 (1925).

⁸ J. R. MAHER, *Sci.* 117, 529 (1953).

⁹ B. FLASCHENTRÄGER, S. M. ABDEL-WAHHAB u. G. H. LABIB, *Mikroch. Acta* 1957, 390.

¹⁰ C. M. MARBERG, *Am. Soc.* 60, 1509 (1938).

Vakuumsublimationsapparat: Das Gerät besteht aus drei Teilen, die durch Schiffe verbunden sind. Der untere, becherförmige Teil nimmt das Sublimationsgut auf. In diesem ist mittels Schliff die Zuleitung zum Vakuum eingesetzt. Durch diese beiden Teile reicht ein weiter Kühler bis nahe an den Boden des Gerätes. Der obere Teil des Kühlers ist doppelwandig und evakuiert und bildet so ein einfaches Dewarsches Gefäß. Soll nur mit Wasser gekühlt werden, so verschließt man die Kühleröffnung mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der mit einem langen und einem kurzen Glasrohr für die Zu- bzw. Ableitung des Kühlwassers versehen ist.

Schließlich sei auch noch darauf aufmerksam gemacht, daß die *Universalapparatur* von C. A. Dubbs¹ (S. 427) für Vakuumsublimationen verwendet werden kann.

J. Umkrystallisieren²

Zur Durchführung von Lösungsversuchen bei der Untersuchung und Reinigung unbekannter Substanzen arbeitet man, sofern die Gesamtmenge des zu reinigenden Stoffes ungefähr 10 mg oder mehr beträgt, in kleinen *Reagenzgläsern* unter Beachtung sämtlicher Vorsichtsmaßnahmen. Beträgt die Menge der zu verarbeitenden Substanz weniger als 10 mg, so führt man Lösungsversuche in nicht zu engen *Schmelzpunktskapillaren* durch, wie weiter unten (s. S. 439) beschrieben wird. Für noch geringere Substanzmengen müssen die Lösungsversuche auf einem *Objektträger* unter dem Mikroskop durchgeführt werden.

Beim Umkrystallisieren benützt man für Substanzmengen bis etwa 0,1 g (Mindestvolumen 10 cm³) kleine *Erlenmeyerkolben*. Beim Verarbeiten und Krystallisieren von Mengen unter 0,1 g verwendet man wegen der geringen Menge Lösungsmittel besser kurze *Röhrchen mit rundem Boden* (Abb. 48). Diese Gefäße sind mit einem Schnabel und einem Stiel zum Halten versehen.

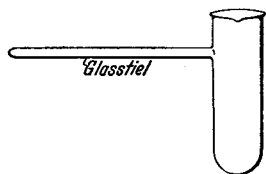


Abb. 48. Mikrobecher mit Stiel

Der *Rückflußkühler* ist bei der Herstellung der Lösung in den meisten Fällen überflüssig, da selbst beim Arbeiten über einer offenen Flamme die Gefahr eines ungewollten Entzündens der organischen Dämpfe nicht mehr besteht. Um eine Lösung zu konzentrieren, wird das überschüssige Lösungsmittel gewöhnlich weggekocht. Allenfalls

saugt man die entweichenden Dämpfe durch ein eingehängtes Knierohr an der Mündung des Gefäßes mit der Wasserstrahlpumpe ab oder man arbeitet nach M. T. Bush³.

Erfordert die vollständige Auflösung einer Substanz längeres Erhitzen, so muß das Verdunsten von Lösungsmittel weitestgehend verhindert werden, da sonst große Konzentrationsänderungen auftreten können. Bei der Verwendung von niedrigsiedenden Lösungsmitteln (bis 90°) wird das Gefäß in ein Becherglas mit siedendem Wasser getaucht. Sobald die Flüssigkeit zu sieden beginnt, wird das Gefäß herausgenommen und durch abwechselndes Eintauchen und Herausnehmen das Lösungsmittel im Sieden gehalten. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt über 90° und im allgemeinen auch bei länger dauerndem Erhitzen taucht man das Gefäß in ein entsprechend eingestelltes *Temperaturbad*. Verluste an Lösungsmittel durch Verdampfen werden durch Aufsetzen eines *Kühlrohres* (Abb. 49, S. 437) vermieden.

¹ C. A. DUBBS, *Anal. Chem.* **21**, 1273 (1949).

² Vgl. ds. *Handb.*, Bd. I/1, Kap. Krystallisieren, S. 341.

³ M. T. BUSH, *Microchem. J.* **1**, 109 (1957).

Kühlrohr: Hierzu dient ein Glasrohr von 200 mm Länge und 2,5–3 mm lichter Weite, das mit 4–5 kugelförmigen Erweiterungen versehen und mit einigen Lagen ständig feucht gehaltenen Filterpapiers umwickelt ist. Ein einfacher Glasfaden, der durch das gesamte Rohr bis in das Gefäß reicht, verhindert die Bildung von Lösungsmitteltröpfen im Kühlrohr. Die Verwendung des *schrägen Kühlrohres* (vgl. S. 425), das mit seinem stumpfwinkeligen Ende auf das Gefäß aufgesetzt wird, hat den Vorteil, daß durch eine zusätzliche einfache Vorrichtung Kühlwasser automatisch auf das Kondensationsrohr aufgetropft werden kann.

Zur Verhinderung von Siedeverzügen werden *Platinblechschnitzel* oder *Platindrahtstückchen* zugegeben. Auch am Gefäßboden festgeschmolzene Stücke von alten Glasfritten leisten gute Dienste. Allerdings lassen sich solche Frittenstücke nach beendetem Umkrystallisieren schwer reinigen. Zur Beschleunigung der Auflösung

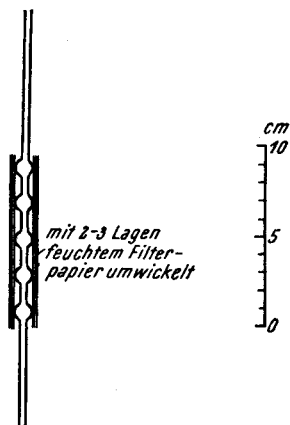


Abb. 49. Kühlrohr für Erhitzen unter Rückflußkühlung

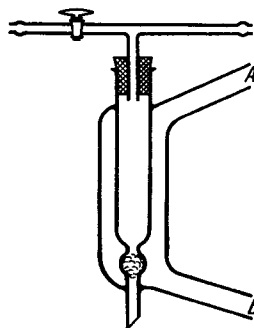


Abb. 50. Gerät für Heißfiltration
A = Kühleranschluß, B = Verbindung zum Siedekölbchen

rührt man entweder mit einem *Platindraht* oder einem *Glasstäbchen*, das am Ende etwas breitgedrückt ist.

Die nichtlöslichen Bestandteile werden am besten durch Zentrifugieren abgetrennt, weil dabei nur geringe Verluste entstehen. Nach dem Auskrystallisieren des zu reinigenden Stoffes wird die Trennung des festen Stoffes von der Lösung in gleicher Weise vorgenommen.

Zum Abfiltrieren der Lösung vom unlöslichen Rückstand bedient man sich der bereits früher erwähnten Geräte (vgl. S. 414). Meistens arbeitet man mit *Saugfiltern*. Nur bei Verwendung von niedrigsiedenden Lösungsmitteln ist es empfehlenswert, unter Druck zu filtrieren¹. E. Eigenberger² entwickelte ein eigenes Gerät für die Druckfiltration von ätherischen Lösungen (s. S. 415). Besteht die Gefahr, daß die Substanz zu schnell auskrystallisiert, so benützt man die von K. Bernhauer³, V. Horák⁴ und D. A. Forss⁵ entwickelten einfachen Geräte für Heißfiltration.

Apparatur zur Heißfiltration: Ein Preglscher Mikrotrichter⁶ ist mit einem Mantel umgeben. Der durch den Mantel durchgeleitete Dampf des verwendeten Lösungsmittels wird in einem Küh-

¹ A. THIESSEN, *Bio. Z.* **140**, 457 (1923).

² E. EIGENBERGER, *Mikroch.* **10**, 57 (1931).

³ K. BERNHAUER, *Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik*, 5. Aufl., S. 93, Springer-Verlag, Wien 1947.

⁴ V. HORÁK, *Chem. Listy* **48**, 616 (1954).

⁵ D. A. FORSS, *Chem.-Analyst* **46**, 11 (1957).

⁶ F. PREGL, *Die quantitative organische Mikroanalyse*, 3. Aufl., S. 243, Springer-Verlag, Berlin 1930.

wird scharf zentrifugiert und die Mutterlauge abdekantiert. Die letzten Flüssigkeitsreste werden entfernt, indem man einen schmalen Filterpapierstreifen bis zum Bodenkörper in das Zentrifugengläschen einführt und sie darin aufsaugt. Die noch in der festen Substanz enthaltenen Flüssigkeitsanteile lassen sich durch Abpressen mit einer *Filterpapierrolle* entfernen. Diese stellt man sich so her, daß man einen Filterpapierstreifen von 150–200 mm Breite und entsprechender Länge möglichst dicht zusammenrollt. Die Länge des verwendeten Streifens richtet sich nach dem Durchmesser des Röhrchens. Die Rolle muß leicht gleitend in das Zentrifugengläschen passen und darf in der Mitte keinen Hohlraum haben. Beim Aufpressen auf die kristalline Substanz bleiben nur Spuren des Stoffes am Rollende haften. Die auf diese Weise trockengepreßte Substanz läßt sich dann leicht mit einem Spatel aus dem Zentrifugengläschen herausheben. Man kann auch anschließend sofort im Zentrifugengläschen trocknen. Das Ende der Rolle wird nach Gebrauch mit einem scharfen Messer plan abgeschnitten, so daß die Rolle wieder verwendet werden kann.

Das im folgenden beschriebene, von A. Fuchs¹ entwickelte Verfahren gestattet das Reinigen und Umkrystallisieren kleinster Mengen in der Schmelzpunktkapillare.

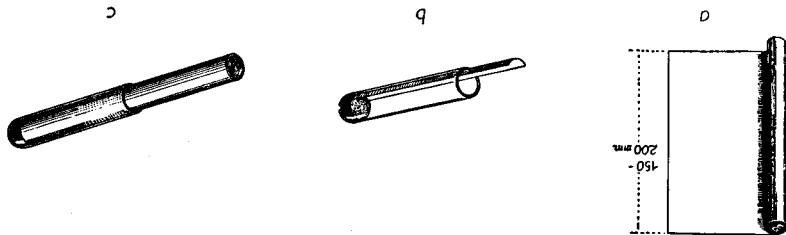


Abb. 52. Umkrystallisieren im Zentrifugengläschen

a = Herstellen der Filterpapierrolle, b = Absaugen der letzten Flüssigkeitsreste, c = Abpressen mit der Filterpapierrolle

Umkrystallisieren in der Schmelzpunktkapillare: Die Substanz, mit der allenfalls schon eine Schmelzpunktsbestimmung durchgeführt wurde, wird in der Kapillare nach und nach mit einer Mikropipette (Glaskapillare von ungefähr 0,2 mm Innendurchmesser) unter Erwärmen mit soviel Lösungsmittel versetzt, daß gerade Lösung eintritt. Zur Beschleunigung des Lösungsvorganges kann mit einem Platindrath oder mit einem Glasstaden, beide am Ende zu einem Kugelchen zusammengeschnitten, gerührt werden. Das Erwärmen der Kapillare geschieht durch Ein-tauchen in ein entsprechend temperiertes Bad. Nach dem Auskrystallisieren wird zentrifugiert und die Mutterlauge mit einer Mikropipette entfernt. Schwer lösliche Substanzen werden im zugeschmolzenen Röhrchen umkrystallisiert. Dabei ist darauf zu achten, daß gleich zu Beginn ein etwas längeres Schmelzpunktröhrchen verwendet wird.

Ist die Lösung vor dem Auskrystallisieren zu filtrieren, so geht man wie folgt vor:
Filtrieren der unzukrystallisierenden Lösung im Schmelzpunktröhrchen: Man verwendet eben-falls ein etwas längeres Schmelzpunktröhrchen, gibt zur unzukrystallisierenden Substanz ge-nügend Lösungsmittel und verjüngt das Röhrchen ungefähr 10 mm oberhalb des Flüssigkeits-spiegels. Auf diese Verjüngungsstelle wird ein kleiner Pfropf Asbestwolle gegeben und dieser durch-abermäliges Einengen des Röhrchens in seiner Stellung gehalten. Die Schmelzpunktkapillare wird nun auch am zweiten Ende verschmolzen und die Substanz durch Erwärmen in Lösung gebracht. Zum Filtrieren dreht man das Röhrchen um 180° und zentrifugiert die heiße Lösung durch die Asbestwolle.

Eine zweite Möglichkeit, die A. Fuchs¹ bevorzugt, ist folgende: Man legt das Röhrchen so in ein gewöhnliches Reagenzglas, daß der Teil A (Abb. 53, S. 440) nach außen zeigt. Nun wird in der Kapillare befindet. Das Lösungsmittel kommt dadurch zum Sieden, und die entstehenden Dampfdrucke durch das Filter. Um ein Rücksaugen zu verhindern, wird das heiße Reagenzglas so geschwenkt, daß sämtliche Lösung in der Kapillare auf den Boden des Teiles B geschleudert wird.

Nach A. Fuchs¹ lassen sich in der Schmelzpunktkapillare auch einfache Synthesen ausführen. N. Kajola² verbesserte diese Methode.

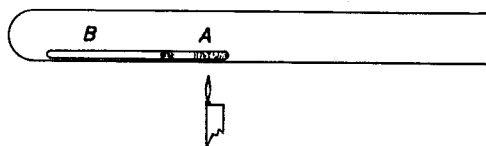


Abb. 53. Umkrystallisieren im Schmelzpunktröhrchen nach A. FUCHS

K. Trocknen³

Zum Trocknen der Substanz nach ihrer Reinigung werden, je nachdem man die Trocknung an der Luft, im Luftstrom, im Vakuum bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur durchführen muß, verschiedene Methoden angewendet.

Trocknen geringer Mengen einer festen Substanz: Zur Entfernung der letzten Reste Lösungsmittel wird ein kurzes Reagenzglaschen, in dem sich die beim Umkrystallisieren gewonnene Substanz befindet, mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen. Dann wird es mit Hilfe eines rechtwinklig gebogenen Glasrohres (Abb. 54) an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und längere Zeit abgesaugt.

Dieses Verfahren läßt sich auch zum Trocknen bei höherer Temperatur verwenden, indem das Reagenzglaschen in ein Heizbad von entsprechender Temperatur gebracht wird (vgl. auch C. G. Skinner⁴).

Zum Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur werden auch die verschiedenen Formen der *Exsiccatoren* verwendet, z. B. Dosen-Exsiccatoren, unter Beschickung

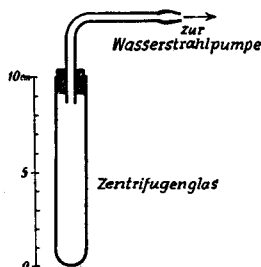


Abb. 54. Trocknen an der Wasserstrahlpumpe

mit einem der gebräuchlichen Trockenmittel. Die Substanz wird in dünner Schicht auf Filterpapier oder auf ein Uhrglas gebracht.

Zum Trocknen im Vakuum benützt man gewöhnlich Röhren-Exsiccatoren, z. B. die *Abderhaldensche Trockenpistole* oder die besonders für quantitative Untersuchungen geeigneten *Hochvakuum-Mikroexsiccatoren* von J. Unterzaucher und E. Wiesenberg⁵.

¹ A. FUCHS, M. 43, 129 (1922).

² N. KAJOLA, Acta chem. scand. 8, 698 (1954).

³ Vgl. ds. Handb., B. I/1, Kap. Trocknen fester Stoffe, S. 753.

⁴ C. G. SKINNER, Anal. Chem. 28, 924 (1956).

⁵ J. UNTERZAUCHER, Mikroch. 18, 315 (1935).

⁶ E. WIESENBERGER, Mikroch. Acta 1955, 962.

Einfach und selbst herstellbar ist der ebenfalls röhrenförmige *Preglsche Mikroexsiccator*¹ (Abb. 55). Das Röhrchen wird in einen entweder elektrisch oder gasgeheizten Preglschen Trockenblock gelegt und die Temperatur durch ein in den Block einschickbares Thermometer gemessen. Der Apparat läßt sich an die Wasserstrahlpumpe anschließen und so auch für das Trocknen im Vakuum verwenden.

Die von C. A. Dubbs² angegebene *Universalapparatur* kann ebenfalls als Trockenpistole verwendet werden (s. S. 427).

Während sämtliche vorstehend angegebenen Geräte für das Trocknen von festen Stoffen dienen, sind für das Trocknen kleiner Mengen von Flüssigkeiten und Lösungen keine speziellen Geräte entwickelt. Man kann in der beim Arbeiten im gewöhnlichen Maßstab üblichen Weise trocknen, selbstverständlich unter Verwendung entsprechend kleinerer Gefäße.

L. Bibliographie

- F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., Bergmann-Verlag, München 1931.
- C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst, J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1938.
- F. SCHNEIDER, Qualitative Organic Microanalysis, S. 4 ff., Wiley & Sons, New York 1946.
- K. BERNHARDT, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 5. Aufl., Springer-Verlag, Wien 1947.
- R. F. MILTON u. W. A. WATERS, Methods of Quantitative Microanalysis, 'S. 20 ff., Arnolds & Co., London 1949.
- H. LIEB u. W. SCHÖNIGER, Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen, S. 3 ff., Springer-Verlag, Wien 1950.
- F. G. MANN u. B. S. SAUNDERS, Practical Organic Chemistry, Longmans Green & Co., London 1952.
- N. D. CHERONIS u. Mitarbb. in A. WEISSBERGER, Techniques of Organic Chemistry, Vol. VI, Interscience Publ. Inc., New York 1954.
- H. LIEB u. W. SCHÖNIGER in F. HECHT u. M. K. ZACHERL, Handb. der mikrochemischen Methoden, Bd. I/1, Springer-Verlag, Wien 1954.
- F. FEIGL, Spot Tests in Organic Analysis, 5. Aufl., S. 33 ff., Elsevier Publ. Co., Amsterdam-New York 1956.
- G. GORBACH, Mikrochemisches Praktikum, Springer-Verlag, Wien 1956.
- A. I. VOGEL, Elementary Practical Organic Chemistry, Longmans Green & Co., London 1958.
- A. FUCHS, M. 43, 129 (1922).
- A. SOLTYS, Mikroch., Molisch-Festschrift, 393 (1936).
- A. DADIEU u. H. KOPFER, Ang. Ch. 50, 367 (1937).

¹ F. PREGL in F. PREGL u. H. ROTH, Die quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl., S. 29, Springer-Verlag, Wien 1958.

² C. A. DUBBS, Anal. Chem. 21, 1273 (1949).

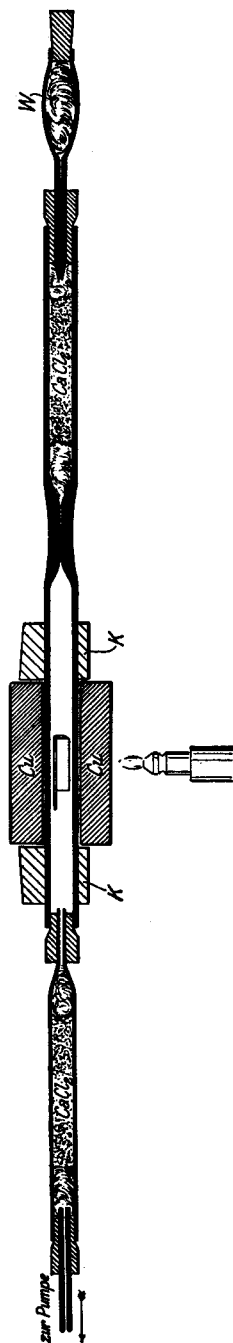


Abb. 55. Mikroexsiccator nach F. PREGL.
W = Watte im Staubfilter, K = Korkscheiben zur Halterung im Trockenblock, Cu = Trockenblock aus Kupfer

G. F. WRIGHT, *Canad. J. Res.* [B] **17**, 303 (1939).

N. D. CHERONIS u. Mitarbb., *J. chem. Educ.* **16**, 28 (1939); **20**, 431, 448, 611 (1943); **21**, 603 (1944); **22**, 85, 107 (1945); *Mikroch.* **33**, 428 (1951).

E. PFEIL, *Ang. Ch.* **54**, 161 (1941).

L. T. HALLETT, *Ind. eng. Chem. Anal.* **14**, 956 (1942).

P. A. CLARET, *Chem. and Ind.* **1952**, 1147.

J. T. STOCK u. M. A. FILL, *Mikroch. Acta* **1953**, 89.

S. H. HARPER, *Nature* **173**, 715 (1954).

N. KAJOLA, *Acta chem. scand.* **8**, 698 (1954).

G. SCHILL, *Pharmac. Revy* **53**, 593 (1954).

Microchem. J. **1**, 160ff., 313ff. (1957); **2**, 173ff., 316ff. (1958), Abstracts on Microapparatus and Miscellaneous Tools.