

# Ein einfaches Verfahren zur fraktionierten Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen

Von

Dr. Franz Lanyar und Dr. Ludwig Zechner

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1922)

Vor einigen Jahren hat Prof. Emich eine Methode zur Bestimmung von Siedepunkten im Kapillarrohre angegeben<sup>1</sup> und, wie er uns mitteilte, im Anschluß daran auch eine Anzahl von Versuchen zur Fraktionierung kleiner Flüssigkeitsmengen ausgeführt. Diese Vorversuche ergaben brauchbare Resultate. Im Einvernehmen mit Prof. Emich haben wir dann an einer größeren Anzahl von Gemischen diese Mikrofraktionierungen durchgeführt. Dabei sind von uns am Verfahren einige Verbesserungen und Modifikationen angebracht worden, die aber das Wesen der ursprünglichen Methode nicht berühren.

Mit der Aufgabe, ein brauchbares Mikrodestillationsverfahren auszuarbeiten, hat man sich schon mehrfach beschäftigt. Für die Destillation nicht allzu kleiner Flüssigkeitsmengen hat A. Gawalowski<sup>2</sup> einen Apparat konstruiert. Ein Kondensationsgefäß und ein Liebig'scher Kühler erinnern bei diesem Verfahren noch ganz an die Makrodestillation. R. Zsigmondy und R. Heyer<sup>3</sup> geben einen Apparat an, mit dem es gelingt, Spuren von Chlorwasserstoff mittels Schwefelsäure auszutreiben. Auch H. Behrens<sup>4</sup> und F. Emich<sup>5</sup> haben Mikrodestillationsapparate angegeben. Endlich ist in jüngster Zeit von Paul Gross und Alexander Wright<sup>6</sup> über Mikrodestillationsapparate eine Arbeit erschienen. Die letztgenannten Forscher

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 219 oder Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wiss., mathem.-naturw. Kl., II b, 126. Bd., 1. und 2. Heft.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie, 49, 744 (1910).

<sup>3</sup> R. Zsigmondy und R. Heyer: Über die Reinigung von Kolloiden durch Dialyse, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 68, 169 (1910).

<sup>4</sup> Anleitung zur mikrochemischen Analyse (Anorganische Stoffe), p. 140, 1899.

<sup>5</sup> Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, p. 127.

<sup>6</sup> Paul Gross und Alex. H. Wright, Destillationsapparate, Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 701. August 1921.

arbeiten mit einer Fraktionierungskolonnen und messen die Temperatur mittels eines Thermoelements. — Zu erwähnen sind hier noch zwei Mikro-Vakuumdestillationsapparate. Der eine, von Pregl<sup>1</sup> angegeben, dient zur Reinigung kleiner Flüssigkeitsmengen, der andere ist ein von Stock<sup>2</sup> konstruierter, sehr kompliziert gebauter Apparat, welcher aber sehr verlässliche Resultate liefert.

Das Fraktionierröhrchen, in dem wir die fraktionierte Destillation vornahmen, besteht, wie Fig. 1, I zeigt, aus einem Glasröhrchen, das 50 bis 60 *mm* lang ist und einen äußeren Durchmesser von 5 bis 8 *mm* besitzt. Die Wandstärke des Röhrchens soll nicht geringer sein als 0·8 *mm*. Das Röhrchen ist an einem Ende zugeschmolzen und zu einem kurzen Stiele ausgezogen. Am Stiele kann man (durch Umwickeln) einen Draht befestigen, der

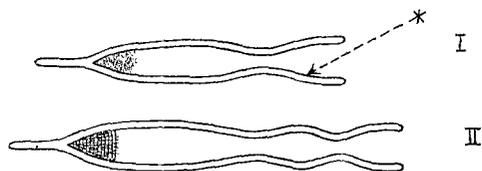


Fig. 1.

zum Halten des Röhrchens beim Erhitzen dient. Es besitzt in der Mitte eine Verengung und kann leicht durch Ausziehen eines gewöhnlichen Weichglasröhrchens hergestellt werden. Für niedrig siedende Substanzen wurde auch noch ein Röhrchen, Fig. 1, II, mit zwei Verengungen verwendet und um den zwischen den Verengungen gelegenen Teil des Röhrchens ein befeuchtetes Leinwandläppchen gelegt. Am Boden dieser Fraktionierröhrchen befindet sich etwas Asbestwolle, die vorher durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich gut ausgeglüht wurde. Nach Gebrauch kann man das Röhrchen durch schwaches Ausglühen von allen flüchtigen Substanzen befreien. Wird die Asbestwolle während des Ausglühens nicht ganz weiß, so bläst man einen Luftstrom durch eine Kapillare in das Röhrchen.

Zum Aufsaugen und zur Bestimmung des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen bedient man sich der Emich'schen Siedepunktkapillaren, deren Form in der oben erwähnten Arbeit genau beschrieben ist. Als Heizbad verwendet man ein mit Schwefelsäure oder Paraffinöl gefülltes Becherglas. In das Becherglas taucht das Thermometer ein, an dem mit einem Gummiringe ein Objektträger befestigt ist. An diesem haften durch Adhäsion die Siedepunktkapillaren mit den einzelnen Fraktionen und man kann leicht bis 10 Röhrchen nebeneinander an dem Objektträger anbringen. Sie werden der Reihe nach geordnet, d. h., so wie sie gefüllt worden

<sup>1</sup> Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, p. 179, 1917.

<sup>2</sup> Stock, Berl. Ber., 47, 154 (1914); 50, 989 (1917); 51, 983 (1918); 53, 751 (1920).

sind. Durch diese Anordnung ist man in der Lage, die Siedepunkte sämtlicher Fraktionen in einem Gange zu bestimmen. Zur gleichmäßigen Wärmeverteilung in der Badflüssigkeit dient ein einfacher Rührer aus Glas. (Fig. 2.)

Hat man die Siedepunkte hochsiedender Flüssigkeiten zu bestimmen, so kondensieren sich leicht noch vor Erreichen des Siedepunktes Flüssigkeitströpfchen in dem Teile der Siedepunkt-kapillare, der aus dem Bade herausragt. Man verwendet dann

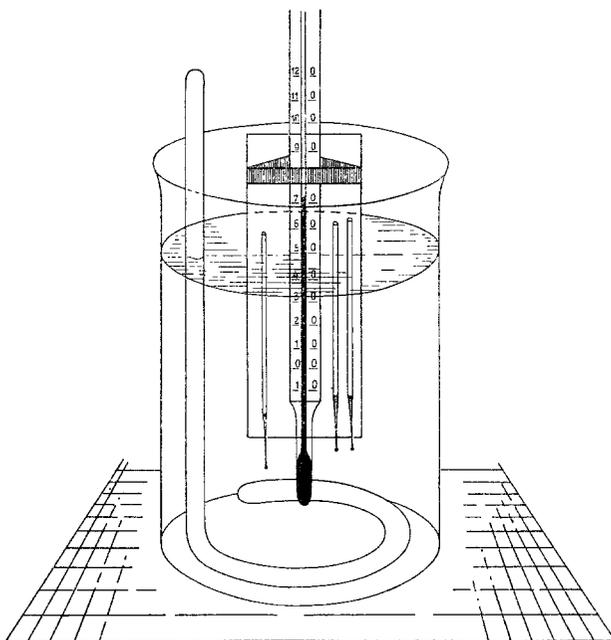


Fig. 2.

zweckmäßig einen Rundkolben mit weitem Hals, der durch einen Kork mit einer Bohrung für das Thermometer und einem seitlichen Einschnitt verschlossen wird. Ferner wählt man nicht zu enge Siedepunkt-kapillaren und senkt sie möglichst tief in das Heizbad ein.

Die Arbeitsmethode ist folgende: In das Fraktionierröhrchen werden 1 bis 3 ( $= 0,05$  bis  $0,2$  g) Tröpfchen des Flüssigkeitsgemisches einfließen gelassen. Um die Flüssigkeit möglichst vollkommen in das mit Asbest beschickte Ende des Fraktionierröhrchens zu bekommen, wird das Röhrchen in die Zentrifuge gegeben und der Tropfen durch einige Umdrehungen in die asbestgefüllte Spitze geschleudert. Um den oberen Teil des Fraktionierröhrchens von den letzten Resten des Flüssigkeitsgemisches zu befreien — was besonders bei höher siedenden Substanzen notwendig ist — wird das offene Ende des Röhrchens einige Male durch die Flamme gezogen und dann erkalten gelassen. Zur Fraktionierung wird das

Röhrchen langsam über dem Mikrobrenner (Zündflämmchen) erhitzt, mit dem unteren Ende zirka 5 *cm* über der Flamme. Dies hat sehr vorsichtig und unter ständigem Drehen des Röhrchens zu erfolgen. Man beobachtet, wie sich ein kleiner Siedering bildet, der die Verengung des Röhrchens passiert. In diesem Moment wird das Erhitzen abgebrochen und das Röhrchen fast horizontal gelegt. Das Destillat sammelt sich in Form eines Tröpfchens im ersten Teil des Fraktionierröhrchens an, an der in Fig. 1, I mit \* bezeichneten Stelle. Nun saugt man das Tröpfchen mit einer Siedepunktskapillare ab. Der restliche Teil des Destillates wird wieder in das Röhrchen zurückzentrifugiert und der Vorgang bis zur letzten Fraktionierung wiederholt. Hierauf erfolgt die Bestimmung der Reihe der Siedepunkte im Apparat, Fig. 2. Es ist auch möglich, Anfangs- und Endfraktionen einer neuerlichen Trennung zu unterwerfen, wie bei der gewöhnlichen Methode der fraktionierten Destillation größerer Flüssigkeitsmengen. Will man zu diesem Zwecke die Fraktionen aus den Siedepunktskapillaren wieder in das Fraktionierröhrchen zurückbringen, so biegt man die Kapillaren im Mikrobrenner in stumpfem Winkel und gibt sie in das Fraktionierröhrchen, nachdem man die Spitzen der Kapillaren abgebrochen hat. Dann zentrifugiert man das Röhrchen mit den Kapillaren, wodurch die Fraktionen wieder auf die Asbestschicht kommen.<sup>1</sup>

Wie die Belegbestimmungen zeigen, erhält man durch dieses Mikrofraktionierverfahren wesentlich dieselben Ergebnisse wie sie bei dem gebräuchlichen Verfahren zur Fraktionierung größerer Flüssigkeitsmengen erhalten werden. Man ist durch diese Methode im Stande, in kurzer Zeit eine Trennung kleiner Mengen von Flüssigkeitsgemischen durchzuführen. Natürlich können mit den einzelnen Flüssigkeitskomponenten weitere Identitätsbestimmungen vorgenommen werden.

---

## Belegbestimmungen.

Bei den unten angegebenen Versuchen wurden Flüssigkeitsgemische in verschiedenen Volumverhältnissen bereitet und damit Mikrofraktionierungen durchgeführt. Zur Kontrolle wurden erstens die Siedepunkte der reinen Komponenten der Flüssigkeitsgemische nach Emich bestimmt. Zweitens wurden in den meisten Fällen größere Mengen der Flüssigkeitsgemische nach der gewöhnlichen Methode im Fraktionierkölbchen mit absteigendem Liebig'schen Kühler fraktioniert und 6 bis 12 Fraktionen aufgefangen. Die Siedepunkte dieser Fraktionen wurden nun wieder nach der Emich'schen Methode bei Anwendung des gleichen Thermometers bestimmt. Durch diese Versuchsanordnung sind die gleichen Verhältnisse für die Mikro- und Makrofraktionierung geschaffen worden, wodurch eine Korrektur der erhaltenen Siedepunkte überflüssig wurde.

---

<sup>1</sup> Vgl. Fig. V, p. 221 der Arbeit von Emich, I. c.

## I. Gemisch Aceton (54°)—Wasser (98°).

Volumverhältnis Aceton : Wasser	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	54	55	56	59	64	91	97	98	98	
3 : 1	54	54·5	55	55	56	58	73	94	98	98
1 : 3	55	55	57	80	83	86	91	89	98	
6 : 1	54	54	54·5	56	57	79	87	98		
1 : 6	58	59	59	67	83	94	97	98	98·5	98

Die ersten 4 Fraktionen des Gemisches Aceton-Wasser 1 : 6 wurden vereinigt und einer nochmaligen fraktionierten Destillation unterworfen. Die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen waren 54·5°, 55°, 57° C. Eine Makrofraktionierung des Gemisches ergab gleiche Werte.

## II. Gemisch von Alkohol (76·5°) und Wasser (98°).

Volumverhältnis Alkohol : Wasser	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	77	76·5	78	80	83	89	93	97	98	98
3 : 1	77	77	78	81	84	90	93	96	98	
1 : 3	77	78	80	88	90	96	97	98		
5 : 1	77	77	76·5	77	78	78	79	85	91	98
1 : 5	78	78	79	86	91	98	98			

Die ersten 4 Fraktionen des Gemisches Alkohol-Wasser (1 : 5) wurden vereinigt, nochmals fraktioniert und ein Siedepunkt von 77° bei der ersten Fraktion erhalten.

Die letzten Fraktionen mit dem Siedepunkt 98° C. gaben keine Mikrojodformreaktion.

## III. Gemisch Benzol (78·5 bis 79·0°)—Brombenzol (152°).

Volumverhältnis Benzol : Brombenzol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.										
1 : 1	79	79·5	80	79	84	109	123	140	152	151	152
4 : 1	79	79	79	80	87	132	140	147	150	151	
1 : 4	79·5	82	104	138	146	152	152				

Es wurden auch Gemische Benzol—Brombenzol (1 : 8 und 8 : 1) hergestellt und versucht, die in geringer Menge vorhandene Komponente des Flüssigkeitsgemisches rein zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde eine etwas größere Menge des Gemisches (etwa 4 Tropfen), in ein Fraktionierröhrchen gegeben. Dann wurde dieses vorsichtig erhitzt, bis sich eine größere Menge des Destillates vor der Verengung angesammelt hatte. Die Flüssigkeit wurde mit einer Kapillare aufgesaugt, der Inhalt beim Flüssigkeitsgemische (1 : 8) wieder in ein Fraktionierröhrchen gegeben und eine

neuerliche Trennung des Destillates vorgenommen. Bei der Verdünnung 8 : 1 dagegen wurden die ersten Mengen des Destillates abgesaugt und verworfen und die letzte größere Fraktion mit der Kapillare aufgenommen und einer neuerlichen Fraktionierung unterworfen. Die Siedepunkte der Anfangs- und der Endfraktion zeigt folgende Tabelle:

Volumverhältnis Benzol : Brombenzol	Siedepunkte in Grad C.		
1 : 8	80	80	84
8 : 1	139	147	152

#### IV. Gemisch Alkohol (76·5 bis 77°)—Äthylenbromid (127°).

Volumverhältnis Alkohol : Äthylenbromid	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	77	78	78	79	83	96	104	126	127	127

#### V. Gemisch Propylalkohol (91·5 bis 92°)—Äthylenbromid (127°).

Volumverhältnis Propylalkohol : Äthylenbromid	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
1 : 1	91	92	92	94	94	98	101	106	127	127

#### VI. Gemisch Aceton (54°)—Benzol (79°).

Volumverhältnis Aceton : Benzol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.									
2 : 1	54	54·5	55	55	59	64	71	79	79	
1 : 2	55	55	57	61	63	75	78	79	79	79

#### VII. Gemisch Toluol (106°)—Brombenzol (152°).

Volumverhältnis Toluol : Brombenzol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.										
1 : 2	106	107	107	114	122	126	128	140	152	152	158

VIII. Gemisch Chloroform ( $54^{\circ}$ )—Toluol ( $106^{\circ}$ ).

Volumverhältnis Chloroform : Toluol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.
3 : 1	54 54 54 56 64 67 74 79 84 95 101 104

Eine neuerliche fraktionierte Destillation der letzten sechs Fraktionen ergab folgende Siedepunkte: 76, 102,  $105^{\circ}$  C.

IX. Gemisch Äther ( $31^{\circ}$ )—Benzol ( $78\cdot5^{\circ}$ ).

Volumverhältnis Äther : Benzol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.
1 : 1	33 33 34 34 37 44 56 65 76 77 78

Von diesem Gemische wurden größere Mengen auf die gewöhnliche Art durch fraktionierte Destillation getrennt und die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen bestimmt. Die Siedepunkte der ersten Fraktionen waren ebenfalls  $33^{\circ}$  C.

In nachfolgender Tabelle sind die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen zusammengestellt:

Volumverhältnis Äther : Benzol	Siedepunkte der Makrofraktionen in Grad C.
3 : 1	33 33 33 35 47 76 78 78

X. Gemisch Benzol ( $78\cdot5$  bis  $79\cdot0^{\circ}$ )—Toluol ( $106^{\circ}$ ).

Volumverhältnis Benzol : Toluol	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.
1 : 1	82 84 84 86 88 92 94 100 101·5 101

Die mit größeren Flüssigkeitsmengen zur Kontrolle durchgeführte Makrofraktionierung ergab annähernd gleiche Werte für die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen.

Volumverhältnis Benzol : Toluol	Siedepunkte der Makrofraktionen in Grad C.
1 : 1	82·5 84 84 84 89 92 95 99 101 101 102

**XI. Gemisch benzoesaures Äthyl (204 bis 206·5°) — benzoesaures Amyl (240 bis 243°).**

Volumverhältnis Benzoës. Äthyl : benzoës. Amyl	Siedepunkte der Fraktionen in Grad C.						
1 : 1	205	204	206	218	225	238	241
			243	242·5			