

Trennung und Reinigung organischer Substanzen durch Sublimation über Adsorptionsmittel.

Von
W. Kofler.

Aus dem Laboratorium Gatt, Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

Die hier beschriebene Methode ist eine Kombination der gasanalytischen Adsorptionsmethoden mit der chromatographischen Adsorptionsanalyse nach *Tswett*.

Bei der ersteren werden organische Verbindungen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind, an gekühlte Adsorptionsmittel adsorbiert; die Analyse erfolgt entweder durch Adsorption oder durch Desorption des Gases. Bei der *Tswettschen* Analyse hingegen wird die Adsorption mit Hilfe von Lösungsmitteln vorgenommen.

Es soll hier gezeigt werden, daß die *Adsorptionsanalyse* in Verbindung mit der *Sublimation*, das ist über den gasförmigen Zustand, häufig zu guten Erfolgen führt. Zu diesem Zweck werden bei vermindertem Druck und einer Temperatur, die meist unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Substanz liegt, Luft oder ein anderes Trägergas mit Dämpfen der Substanz gesättigt und durch eine auf dieselbe Temperatur erwärmte Adsorptionssäule gesaugt. Durch Variation von Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit ist die Möglichkeit gegeben, die Säule entsprechend zu entwickeln.

Eine bekannte Verwendung von Adsorptionsmitteln bei der Sublimation ist der seit langem übliche Zusatz von Kohle, gebranntem Kalk, Sand und Eisenfeile bei der Sublimation des Kamphers. Vor kurzem empfahl *Thoma*¹ den Zusatz von Sand und von pulverförmigen Adsorptionsmitteln zu der zu sublimierenden Substanz, um eine bessere Reinigungswirkung zu erzielen. Dieses Vorgehen ist mit dem Zusatz von Adsorptionsmitteln zu Lösungen und mit dem „Kochen mit Tierkohle“ zu vergleichen.

¹ *F. Thoma*, Die Sublimation bei optimalen Bedingungen als Trennungsmethode in der Laboratoriumspraxis. Dissertation Innsbruck. 1945.

Die hier beschriebene *Adsorptionssublimation* ist der von *Hesse* und *Eilbracht*^{2,3} beschriebenen Adsorptionsdestillation an die Seite zu stellen; im einen Falle wird über Adsorptionsmittel sublimiert, im anderen destilliert.

Für die Beurteilung des Umfanges, in dem die Adsorptionssublimation anwendbar ist, ist die Frage der *Flüchtigkeit* der organischen Substanzen von entscheidender Bedeutung. Diesbezügliche vergleichbare Angaben finden sich in den Tabellen von *L. und A. Kofler*⁴, in denen unter anderem vermerkt ist, ob und bei welcher Temperatur eine Substanz bei der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung zu sublimieren beginnt. Diese Angaben gelten nur für die Beobachtungen unter dem Mikroskop und für die von den Autoren gewählten Versuchsbedingungen. *Thoma*¹ konnte zeigen, daß bei einer Sublimationseinrichtung, ähnlich der hier beschriebenen, die Sublimation ungefähr bei der Temperatur durchführbar ist, die in den genannten Tabellen als Temperatur des Sublimationsbeginns angeführt ist. Dies konnte bei den eigenen Versuchen bestätigt werden. Infolgedessen ist zu erwarten, daß grundsätzlich alle Substanzen, von denen in den genannten Tabellen Sublimierbarkeit vermerkt ist, genügend flüchtig sind, um dem hier beschriebenen Reinigungsverfahren zugänglich zu sein. Dies gilt etwa für vier Fünftel der organischen Substanzen.

Bei Substanzen, die unter ihrem Schmelzpunkt nicht oder nur sehr wenig flüchtig sind, läßt sich das hier beschriebene Verfahren häufig so durchführen, daß man die Substanzen zum Schmelzen bringt, wodurch der Dampfdruck schnell steigt, so daß dann eine genügende Flüchtigkeit erreicht wird. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß sich die Substanzen 20 bis 30° über den Schmelzpunkt erhitzen lassen, ohne sich zu zersetzen.

Die Adsorptionssublimation wird in einem dünnen, oben erweiterten Glasrohr vorgenommen. Der erweiterte Teil dient zur Kondensation der Dämpfe. Im dünnen Teil befindet sich das Adsorptionsmittel und unter diesem ist die Substanz eingefüllt. Die ganze Apparatur wird durch einen Heizmantel erwärmt. Mit einer Wasserstrahlpumpe, die am Kondensationsraum angeschlossen ist, wird Luft bzw. ein indifferentes Gas hindurchgesaugt und zugleich das erforderliche Vakuum erzeugt.

Die für die gasanalytischen Verfahren verwendeten *Adsorptionsmittel* sind für unsere Zwecke meist zu stark. Dies ist leicht erklärlich, da bei der Sublimationsadsorption Dämpfe von Substanzen adsorbiert werden, die unter normalen Bedingungen bei der gleichen Temperatur fest sind, während bei den gasanalytischen Verfahren die Gase über

² *G. Hesse* und *H. Eilbracht*, Liebigs Ann. Chem. **546**, 251 (1941).

³ *G. Hesse*, Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium. Berlin. 1943.

⁴ *L. und A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

dem Siedepunkt der Flüssigkeiten adsorbiert werden. Für die Sublimationsadsorption wurden Kieselsäuregel, Floridin XS und Kohle als Adsorptionsmittel verwendet. Sie kommen in gekörnter Form zur Anwendung; pulverförmige Adsorptionsmittel sind für diesen Zweck nicht verwendbar.

Kieselsäuregel wurde in der Form verwendet, wie es als Trockenmittel für Exsikkatoren usw. im Handel ist. Ich verwendete zwei verschiedene Sorten. Die eine mit Würstchenform und schwacher Adsorptionskraft eignet sich bis zu einer Temp. von etwa 80°. Die zweite, aus etwa 3 bis 4 mm großen Körnern bestehende Sorte adsorbiert erheblich stärker und eignet sich bis Temp. von etwa 150°. Beide Sorten müssen zerkleinert und gesiebt werden. Das gesiebte Material soll eine Korngröße von etwa 0,5 mm haben. Kleinere Körner adsorbieren zwar stärker, bieten aber dem Waschgas einen zu großen Widerstand.

Floridin XS besitzt wenig Poren und hat eine Korngröße bis über 0,5 mm. Der feinkörnige Anteil muß ausgesiebt werden, so daß nur die Körner um 0,5 mm übrigbleiben. Floridin XS adsorbiert stärker als Silicagel und eignet sich für Temp. bis etwa 200°.

Kohle, die in Form von Aktivkohle (Gasmaskenkohle) verwendet wurde, übertrifft im Adsorptionsverhalten alle übrigen weit und eignet sich daher für höhere Temp. und Stoffe, die sehr schwach adsorbiert werden.

Wenn Luft als Waschgas verwendet wird, ist eine Überheizung der Kohle zu vermeiden, da sie unter Umständen schon bei etwa 250° zu glühen anfängt. Wenn über diese Temp. erhitzt werden muß, so ist es zweckmäßig, als Waschgas ein indifferentes Gas einzuleiten.

Die Wahl des Adsorptionsmittels hängt in erster Linie von der Höhe des Schmp. bzw. der Sublimierbarkeit des Stoffes ab. Bei niedrig schmelzenden Stoffen muß man im allgemeinen ein schwächeres Adsorptionsmittel verwenden. Je höher die Sublimationstemp. liegt, ein desto stärkeres Adsorptionsmittel muß herangezogen werden, da die Adsorptionskraft mit steigender Temp. abnimmt. Die Stärke des Adsorptionsmittels muß so gewählt werden, daß bei einer Steigerung der Temp. von 20 bis 30° über den Schmp. der größte Teil der adsorbierten Substanzen durch das Waschgas aus dem Adsorptionsmittel herausgetrieben wird. Die obere Grenze der Temperatursteigerung hängt ausschließlich von der Zersetzlichkeit der betreffenden Substanz ab.

Neben echter Adsorption kann auch Kapillarkondensation eintreten, also Verflüssigung der Dämpfe in den feinsten Kapillaren infolge Dampfdruckerniedrigung. Da die Kapillarkondensation nicht immer Hand in Hand mit der echten Adsorption geht, kann sie Störungen und Substanzverluste verursachen. Um diese Fehler zu vermeiden, wurde bei vermindertem Druck gearbeitet, wodurch Kapillarkondensation weitgehend vermieden wird.

Eine Umstellung infolge Kapillarkondensation wurde bei dem Stoffpaar Azobenzol-Salicylsäure beobachtet. Wenn man diese beiden

Substanzen bei Atmosphärendruck zugleich adsorbiert, so wird das Azobenzol weniger stark festgehalten und kommt daher zuerst aus der Säule wieder heraus. Durch Steigerung der Temp. und „Waschen mit Luft“ wird auch die Salicylsäure aus der Säule vertrieben. Wird aber jetzt der Druck auf etwa 20 mm Hg erniedrigt, dann sind am Kühler wieder kleine Mengen von Azobenzol zu beobachten.

Bei der Adsorption an hellen Adsorptionsmitteln zeigt sich fast immer eine *Farbvertiefung*. Auch schwach gefärbte Stoffe erzeugen häufig stark gefärbte Zonen, oft auch in veränderten Farben. Beispielsweise zeigt das p-Nitroanilin bei der Adsorption an Floridin XS eine dunkelgelbe, das m-Nitroanilin eine braune Farbe, während in Pulverform beide gelb sind. Selbst farblose Stoffe sind sehr oft durch eine leichte, manchmal durch eine starke Verfärbung zu erkennen. Z. B. ist das sonst farblose 2-Methyl-1,4-naphthochinon in adsorbiertem Zustand leicht rot. Diese Erscheinung zeigt sich besonders stark am Floridin XS, weshalb es bei den vorliegenden Versuchen auch am häufigsten verwendet wurde. Bei der Kohle ist die Ausbildung des Chromatogramms nicht zu erkennen, weshalb sie nur dann angewendet wird, wo es unumgänglich notwendig ist.

Eine auch bei der Adsorption aus Flüssigkeiten beobachtete störende Erscheinung ist die, daß sich manche Substanzen bei der Adsorption an bestimmten Adsorptionsmitteln *zersetzen*. Auch Substanzen, die sich 40 bis 50° unzersetzt über den Schmp. erhitzen lassen, werden manchmal in der Adsorptionssäule schon unterhalb des Schmp. zersetzt. Oft gelingt es durch die Wahl eines anderen Adsorptionsmittels, die Zersetzung zu vermeiden. So zersetzen sich z. B. 1,2-Benzanthracen, α -Cinnamylbenzylcyanid, α - und β -Naphthol und α -Naphthylamin an Silicagel, während sie an Floridin XS unverändert bleiben. Für manche Substanzen war es bis jetzt noch nicht möglich, ein Adsorptionsmittel zu finden, das keine Zersetzung bewirkt. So wird 1,8-Dioxy-anthrachinon, Siarésinolsäure, α -Naphthylaminthioharnstoff, Metholybenzamid, Veratrylcyanid an Silicagel, Floridin XS und Kohle vollständig zersetzt. In manchen Fällen konnte eines der Zersetzungsprodukte in reiner Form am Kühler erhalten werden. Z. B. zersetzt sich Metholybenzamid an Silicagel, am Kühler konnte reines Benzamid festgestellt werden.

Das *Mengenverhältnis* zwischen Substanz und Adsorptionsmittel hängt vor allem davon ab, ob die Substanz nur zu reinigen ist oder ob eine Trennung vorgenommen werden soll. Bei Reinigungen kommt man häufig mit einem Verhältnis 1 Teil Substanz zu 10 Teilen Adsorptionsmittel aus, bei Trennungen empfiehlt sich ein Verhältnis von 1 : 20 und darüber.

Das „*Waschen*“ der Säule geschieht hier durch Hindurchsaugen von Luft oder einem indifferenten Gas bei langsamem Temperaturanstieg,

wobei die *Strömungsgeschwindigkeit* von großer Bedeutung ist. Zu hohe Strömungsgeschwindigkeiten sind zu vermeiden, da sonst die Ausbildung des Chromatogramms nicht gleichmäßig ist und die Dämpfe zu wenig Zeit finden, sich am Kühler anzusetzen und mit der Luft durch die Pumpe abgesaugt werden. Wenn die Strömung zu klein gewählt wird, ist die Sublimationsgeschwindigkeit viel kleiner und der Versuch wird unnötig in die Länge gezogen. Bei richtiger Wahl der Strömungsgeschwindigkeiten dauert auch bei schwer flüchtigen Substanzen eine Trennung oder Reinigung im allgemeinen nicht über 2 bis 3 Stunden. Im allgemeinen empfiehlt sich ein Gasvolumen von etwa 0,1 l pro Min., wobei mit einer Wasserstrahlpumpe ein Vak. von etwa 20 bis 25 mm Hg erzielt wird.

Die oben aus der Säule mit dem Gas austretende Substanz schlägt sich am Kühler in kristallinischer Form nieder. Die Prüfung der Reinheit geschieht am einfachsten auf dem *Koflerschen* Mikroschmelzpunktapparat⁴. Wenn ein Gemisch vorliegt, empfiehlt es sich, den Kühler häufiger zu wechseln. Dabei entnimmt man unter ständiger Temperatursteigerung etwa 4 bis 10 Fraktionen.

Mit Hilfe der beschriebenen Arbeitsweise lassen sich auch unreine technische Präparate durch einmaliges Hindurchsublimieren durch eine Adsorptionssäule vollständig rein erhalten. Z. B. o-, m- und p-Nitroanilin, Anästhesin, m-Aminophenol, p-Nitrophenol, Anthrachinon, p-Nitrochlorbenzol, p-Nitroanisol und 2-Methyl-1,4-naphthochinon. Die aus dem Benzoeharz durch Sublimation gewonnene Benzoesäure, das „*Acidum benzoicum e resina*“ der Apotheken hat eine kaffeebraune Farbe und einen stark aromatischen Geruch. Auch durch wiederholte Sublimation ist es nicht möglich, diese Benzoesäure rein zu erhalten. Durch Adsorptionssublimation dagegen gewinnt man aus der Harzbenzoesäure ein rein weißes und völlig geruchloses Präparat.

Durch Adsorptionssublimation kann man z. B. eine *Trennung* eines Benzoesäure-Zimtsäure-Gemisches erreichen, was durch einfache fraktionierte Sublimation nicht möglich ist⁵. Ebenso lassen sich o-, m- und p-Nitroanilin trennen, und zwar in der gleichen Reihenfolge wie *Karrer* und *Nielson*⁶ bei der Adsorption aus Flüssigkeiten feststellten. Ein Beispiel für die Trennung eines *isomorphen* Stoffpaares sind 2,4,6-Tribromphenol und 2,4,6-Trichlorphenol.

Experimenteller Teil.

Zur Durchführung der Adsorptionssublimation dient eine senkrechtstehende, etwa 15 cm lange Glasröhre mit ungefähr 5 mm lichter Weite (s. Abb. 1). Am oberen Ende ist eine etwa 6 cm lange Glasröhre mit einer lichten Weite von 10 bis 12 mm angeschmolzen (2). Die Adsorptionssäule (3) befindet sich zwischen zwei Asbestpfropfen (4 und 5). Der obere sitzt in einer kugelförmigen Erweiterung am Übergang des engen Rohres zum weiten. Unter dem Adsorptionsmittel befindet sich die Probe (6), die ebenfalls durch einen Asbestpfropfen (7) festgehalten wird. Im oberen, weiteren Teil des

⁵ Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausg. I, S. 91. Berlin. 1928.

⁶ P. Karrer und H. Nielson, *Zangger-Festschrift*, S. 954. Zürich. 1934.

Apparates, der als Kondensationsraum dient, steckt durch einen Gummistopfen abgedichtet ein 3 bis 4 mm dicker Kupferstab (8). Das herausragende Ende des Kupferstabes wird von einem wasserdurchflossenen Glasmantel (9) gekühlt. Am oberen Teil des Kondensationsraumes befindet sich ein Ansatzstück für die Vakuumpumpe. Zur Heizung dient ein hohlzylindrischer, etwa 15 cm langer elektrischer Heizkörper (10), der die Glasröhre verschiebbar umgibt. Von unten her wird ein Thermometer (11) durch das Glasrohr bis zum unteren Asbestpfropfen eingeführt. Dieses Thermometer sitzt in einem Glasrohr (12) von etwa 10 cm Länge und der gleichen lichten Weite wie das Glasrohr mit der Adsorptionssäule. Über das untere Ende des Glasrohres ist ein kurzes Stück Gummischlauch geschoben, durch das das Thermometer luftdicht abgeschlossen wird. Seitlich ist außerdem eine Anblasung, die über einen Gummischlauch mit einem Glashahn in Verbindung steht. Die das Thermometer umgebende Glasröhre ist mit dem Adsorptionsrohr durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbunden, so daß die beiden Glasröhren unmittelbar aneinanderstoßen. Das Thermometer kann von außen durch die untere Gummidichtung so verschoben werden, daß die Thermometerkugel am unteren Asbestpfropfen anstößt. Diese Einrichtung ist so getroffen, daß man bei in Betrieb befindlichem Apparat den Heizmantel herunterschieben kann, um die Ausbildung der Adsorptionssäule zu kontrollieren. Die Regelung der durchströmenden Gasmenge erfolgt durch den Glashahn. Dieser ist an das Glasrohr angeschlossen, in dem das Thermometer sitzt. Der Glashahn wird so eingestellt, daß in der Min. 0,1 und höchstens 0,5 l Gas unter Normaldruck durch den Apparat strömt.

Zur *Füllung* wird der Apparat umgekehrt. Zuerst wird der Asbestpfropfen in die kugelförmige Erweiterung durch einen Metallstab hineingeschoben und mit einem zweiten Stab von der anderen Seite her etwas zusammengepreßt. Auf diesen Pfropfen wird das Adsorptionsmittel aufgefüllt. Nach leichtem Aufklopfen auf eine Unterlage wird die Säule durch einen zweiten Asbestpfropfen abgeschlossen. Nun wird auf den zweiten Asbestpfropfen die zu sublimierende Substanz aufgefüllt und ein dritter Asbestpfropfen eingeschoben; damit ist die Adsorptionsröhre für den Versuch vorbereitet.

Die beschriebene Methode läßt sich auch auf größere Dimensionen übertragen. Es wurde ein Glasrohr mit etwa 15 mm Durchmesser und 20 cm Länge verwendet. Bei dieser Rohrweite lassen sich aber zur Abgrenzung des Adsorptionsmittels und der Substanz nicht mehr Asbestpfropfen verwenden. Am besten eignen sich dazu Scheiben auf Filtrierpapier oder für höhere Temp. aus Asbest, die von je zwei federnden, kolbenringähnlichen Ringen aus weichem Metall (Al, Cu) festgehalten werden. Die Metallringe müssen deshalb aus weichem Metall sein, damit die Glasröhre nicht geritzt wird und beim Erhitzen springt. Es genügen dazu vier Ringe, nämlich zwei Ringe zum Festhalten

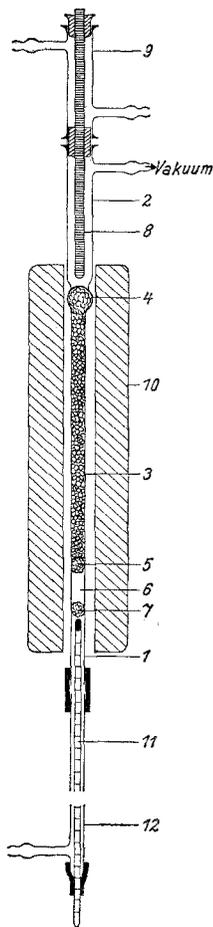


Abb. 1.

der Scheiben, zwischen denen das Adsorptionsmittel eingefüllt ist, und zwei zum Fixieren der Scheibe, auf der die Substanz liegt. Bei dieser Apparatur ist beim Einfüllen auf eine möglichst gleichmäßige Füllung des Adsorptionsmittels zu achten, da sonst die Grenzen der einzelnen Zonen verzerrt werden. Eine Erweiterung des Kondensationsraumes wie bei der kleinen Apparatur ist hier nicht nötig. Der Kühler besteht aus einem Kupferstab oder einem Glaskühler.

An Stelle des Filtrierpapieres bzw. der Asbestblättchen lassen sich auch kleine Glasritterblättchen verwenden. Diese können entweder ebenfalls durch Metallringe festgehalten oder in das Adsorptionsrohr eingeschmolzen werden. In letzterem Falle muß die Röhre zwischen den Ritterblättchen mit Schliffen versehen sein. Da sich diese Apparatur schwer reinigen läßt und die Schliffe leicht springen, ist die oben beschriebene Art der Befestigung vorzuziehen.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch⁴ bestimmt. Bei den folgenden Versuchen wurde mit dem kleinen Apparat bei einem Luftdruck von 20 mm Hg und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 bis 0,2 l/Min. gearbeitet.

Tabelle 1.

I. Reinigung.

a) Substanzen, die unzersetzt adsorbiert werden:

Substanz	Adsorptionsmittel	Schmp. vor der Reinigung	Schmp. nach der Reinigung	Farbe der Säule
o-Nitroanilin	Floridin XS	70—73	73	blutrot
m-Nitroanilin	Floridin XS	112—113	114	kaffeebraun
p-Nitroanilin	Floridin XS	146—148	148	dunkelgelb
Anästhesin	Silicagel	84—88	90,5	farblos
p-Nitrophenol	Floridin XS	112—114	114	farblos
Benzoessäure e re- sina	Floridin XS	110—121	122	unten violett, Zone oben farblos

b) Substanzen, die nur an manchen Adsorptionsmitteln unzersetzt adsorbiert werden:

Substanz	Adsorptionsmittel	Schmp. vor der Reinigung	Schmp. nach der Reinigung	Bemerkungen
1,2-Benzanthracen	Silicagel	154—156	—	zersetzt sich, Säule schwarz
1,2-Benzanthracen	Floridin XS	154—156	158,5	Säule dunkel- blau
α -Naphthylamin .	Silicagel	47—49	—	zersetzt sich, Säule dunkel
α -Naphthylamin .	Floridin XS	47—49	49,5	Säule dunkel- violett

II. Trennung.

Mischungsverhältnis: 1 : 1; Adsorptionsmittel: Floridin XS.

Gemisch	Schmelzpunkt der Fraktion				
	I	II	III	IV	V
Benzoessäure-Zimtsäure . . .	122	85—91	135	—	—
Azobenzol-Salicylsäure . . .	68	115—156	157	—	—
o- und p-Nitroanilin	73	73	73	59—67	148
m- und p-Nitroanilin	114	114	91—100	148	—
2,4,6-Tribromphenol-2,4,6- Trichlorphenol	66	66	66	62—64	94