

ANORGANISCHE CHEMIE

Laborübung 2012/13

CHE.132

Laborskriptum

1. EINFACHE REINIGUNGS- UND TRENNOPERATIONEN

1.1. FILTRIEREN, ABSAUGEN, ZENTRIFUGIEREN

Die mechanische Trennung fest-flüssiger Systeme kann im einfachsten Fall durch vorsichtiges Abgießen der Flüssigkeit vom Bodenkörper erfolgen. Dieses Dekantieren ist vor allem bei Feststoffen mit hoher Sedimentationsgeschwindigkeit möglich. Es erlaubt jedoch keine vollständige Trennung und wird deshalb meist nur als Vorstufe für weitere Trennoperationen benutzt.

1.1.1 Filtrieren

Bei einer Filtration wird der feste Anteil auf Grund seiner Teilchengröße von einer für den flüssigen Anteil durchlässigen Schicht zurückgehalten. Filtriermethode und Filtermaterial sind der jeweiligen Aufgabenstellung anzupassen. Sie richten sich vor allem nach der:

- Art und Menge des Niederschlages,
- dem Flüssigkeitsvolumen sowie den chemischen Eigenschaften der Lösung und
- nach der entsprechenden Bedeutung von Filtrat oder Filterkuchen besteht.

Zum Filtrieren benutzt man am einfachsten einen Glastrichter, in den ein Papierfilter eingelegt wird. Die handelsüblichen Rundfilter werden in verschiedenen Größen und mit unterschiedlicher Porenweite (zwischen etwa 0.5 und 6 μm) hergestellt. Für quantitative Arbeiten gibt es spezielle Filter die nach dem Verbrennen nur einen geringen, genau angegebenen Aschenrückstand aufweisen.

Zum Filtrieren wird der *Rundfilter* gefaltet und in einen Trichter eingelegt. Nach dem Anfeuchten mit dem jeweiligen Lösungsmittel wird der Rundfilter fest an die Trichterwand angedrückt. Die Größe des Filters ist so zu wählen, dass der innere Rand des Trichters frei bleibt. Ein so hergestelltes glattes Filter filtrierte relativ langsam und wird vor allen dann benutzt, wenn es auf die quantitative Abtrennung des Niederschlages

ankommt. Wesentlich schneller arbeiten *Faltenfilter* die bei gleichem Durchmesser eine Größere Filteroberfläche besitzen. Zu stark mit Niederschlag belastete Filter reißen an der Spitze leicht ein. Dies kann durch das Eintauchen der Spitze des trockenen Filters vor dem Gebrauch in HNO_3 und anschließendes gründliches Auswaschen des Filters mit Wasser vermieden werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin die Spitze des Filters durch ein zweites kleineres Filter zu verstärken.

Sollen heiße Lösungen filtriert werden, bei denen infolge der Abkühlung Stoffe im Trichter auskristallisieren würden, so benutzt man Trichterarten, die während des Filtrierens beheizt werden können. Dazu zählt der *Heisswassertrichter*. Bei seiner Benutzung sind grundsätzlich vor dem Filtrieren brennbarer Flüssigkeiten die offenen Flammen zu löschen.

Folgende Grundregeln sind beim Filtrieren zu beachten:

- die zu filtrierende Flüssigkeit wird an einem Glasstab, mit dem man vorsichtig die Filterwand berührt, herab in den Trichter langsam eingegossen.
- Der Filter wird bis höchstens 5 bis 10 mm – vom oberen Rand gemessen – gefüllt.
- Man dekantiert zunächst möglichst viel von der überstehenden Lösung, erst gegen Ende rührt man mit den Glasstab den Niederschlag auf und gießt ihn in den Trichter.
- Der Trichterauslauf soll stets an der Wand des Auffanggefäßes anliegen.
- Trichter und Filter sind in ihrer Größe dem Volumen des zu filtrierenden Lösung bzw. der Menge des Niederschlages anzupassen.
- Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter.

1.1.2 Absaugen

Für viele Zwecke ist die einfache Filtration auf Grund ihrer geringen Geschwindigkeit ungeeignet. Erzeugt man unterhalb der Filtrationsfläche Unterdruck (Vakuumfiltration, *Absaugen*) bzw. oberhalb Überdruck (*Druckfiltration*), so lässt sich das Filtrieren wesentlich beschleunigen. Von diesen beiden Verfahren ist ersteres das weitaus üblichere. Bei präparativen Arbeiten wird hierzu am häufigsten die Filternutsche nach *Büchner* verwendet. Man setzt mit Hilfe von Gummistopfen oder konisch geformten

Gummimanschetten („Gukos“) auf eine Saugflasche (Abb. 1) auf und verbindet diese über eine Woulfische Flasche mit der Wasserstrahlpumpe. Das gut auf die durchlöchernte Filterplatte passende Rundfilter wird zunächst mit Lösungsmittel angefeuchtet und dann festgesaugt.

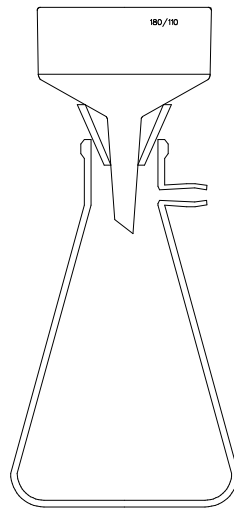


Abb. 1: Absaugflasche

Beim Absaugen soll nur gerade soviel Unterdruck angewendet werden, wie für eine mäßige Filtrationsgeschwindigkeit erforderlich ist. Es ist außerdem zu vermeiden Risse im Filterkuchen zu Erzeugen, da dort die Mutterlauge schnell verdunstet und vorhandene Verunreinigungen am Kristallisat haften bleiben. Durch gründliches Waschen des Filterkuchens kann noch anhaftende Mutterlauge entfernt werden. Bei der Verwendung eines schwerflüchtigen Lösungsmittels empfiehlt sich das Nachwaschen mit einem anderen niedrigsiedenden Lösungsmittel, das sich mit dem zuvor eingesetzten gut mischt und in dem die Festsubstanz ebenfalls wenig löslich ist.

Statt den Büchner Trichters werden zum Filtrieren oft Glasfritten verwendet. Die Frittenplatte besteht hier aus gesintertem Glaspulver verschiedener Körnung, wodurch sich Fritten von genau definierter abgestufter Porenweite herstellen lassen. Frittenplatten werden in den Porenweiten G 1 = grobporig bis G 5 = feinporig hergestellt. Die Auswahl richtet sich nach der Körnung des Niederschlages.

Fritte	Porenweite	Sonderfritten
G 1	90 - 150 μ	G 4 F 4 - 9 μ
G 2	40 - 90 μ	G 5 F <1,0 μ
G 3	15 - 40 μ	
G 4	9 - 15 μ	
G 5	1,0 - 1,7 μ	

Die Reinigung von Glasfritten erfolgt am besten, indem man ein Lösungsmittel durchsaugt in welchem sich die Niederschlagsreste lösen. Bei Unlöslichkeit des Niederschlages kann durch umgekehrtes Schalten der Fritte und Durchsaugen einer Flüssigkeit gereinigt werden, wobei dieser Vorgang unter Umständen öfters zu wiederholen ist. Ein Reinigungsversuch mit Flusssäure bzw. "Teufelswasser" ($\text{HF} + \text{HNO}_3$) ist auf alle Fälle zu unterlassen, weil es die Fritte zerstören würde.

Eintauchnutschen: (Abb. 2) Für die sogenannte umgekehrte Filtration. Diese kann dann verwendet werden, wenn ein klares Filtrat, aber nicht der Niederschlag benötigt wird. Man lässt den Niederschlag absitzen und saugt darüber weg das klare Filtrat durch das Filter.

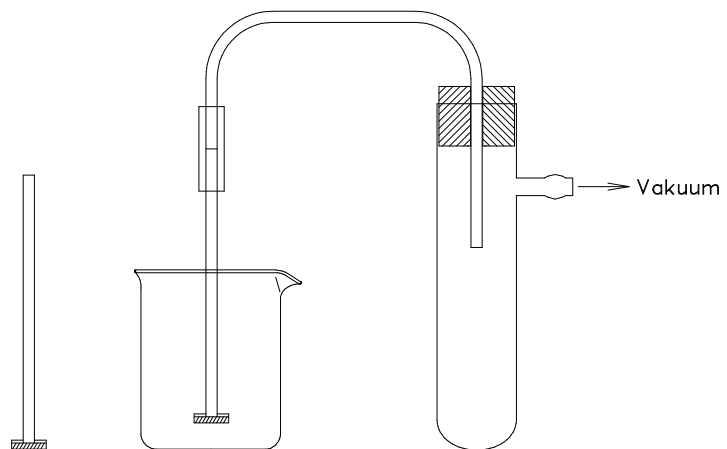


Abb. 2 Eintauchnutschen

1.1.3 Zentrifugieren:

Um Vorgänge zu beschleunigen, die unter dem Einfluss der normalen Schwerkraft zu langsam oder nur unvollständig verlaufen, bedient man sich der Zentrifugalkraft. Die

Zentrifugalbeschleunigung z , ausgedrückt als Vielfaches der Erdbeschleunigung g , hängt nach der Formel

$$z \cong \frac{1}{900} n^2 \cdot r$$

von der Umdrehungszahl (n) und dem Radius der Drehbewegung ab.

Das Zentrifugieren kommt als Trennoperation vor allem zur Anwendung bei:

- sehr kleinen Substanzmengen, die möglichst verlustlos isoliert werden sollen,
- schwer filtrierbaren Niederschläge, die die Poren eines Filters leicht verstopfen und so die Filtration sehr langsam gestalten oder gar unmöglich machen, und bei
- Stoffen die leicht Emulsionen bilden.

Wichtig ist für einen guten Gang der Zentrifuge eine gleichmäßige Beschickung der Gläser. Es ist daher unbedingt erforderlich, die Gefäße mitsamt der Beschickung auf einer Waage gut auszutariieren, um eine Schädigung der Achse zu vermeiden. Während bei kleinen Handzentrifugen nur etwa 1000 U/min erreicht werden, liegt die Tourenzahl bei elektrisch angetriebenen Laborzentrifugen bei 2000 - 4000 U/min, bei einzelnen Konstruktionen aber auch wesentlich höher. Bei den hauptsächlich verwendeten Sedimentierzentrifugen setzt sich der infolge der raschen Rotation nach außen geschleuderte Niederschlag ab. Die überstehende Flüssigkeit kann vorsichtig abgegossen oder abgehebert werden.

Folgende Konstruktionen werden verwendet:

1. bei den Becherzentrifugen mit frei ausschwingenden Bechern, hängen 2 oder 4 bewegliche Metallhülsen, in die die Zentrifugengläser eingesteckt werden, in einem Gehänge senkrecht nach unten. Bei rascher Umdrehung stellen sich die Gläser unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft horizontal. Der Schleuderaufsatz kann in einem sich mitdrehenden Windschutzkessel eingebaut sein, der die bremsend wirkende Luftreibung erheblich vermindert.
2. bei der Winkelzentrifuge sind die Becher in einer Schräglage fixiert. Die Sedimentation verläuft aus allen Teilen der Füllung gleichmäßiger. Die Laufzeiten sind meist kürzer. Das Sediment sammelt sich entlang der äußeren Becherwand,

sinkt an ihr ab und ist somit auf eine größere Fläche verteilt, als in freischwingenden Bechern. Sie gestatten eine hohe Drehzahl, ca. 15.000 U/min.

3. die Siebzentrifuge dient für Arbeiten in größerem Maßstab. Sie besteht aus einer siebartig durchlochtem, oben offenen rotierenden Trommel, die außen von einem Mantel umgeben ist, in dem sich die abzentrifugierte Flüssigkeit sammelt. In die Siebtrommel wird ein Filtertuch oder Filterpapier eingelegt. Man lässt das Stoffgemisch in die langsam rotierende Trommel einlaufen und erhöht die Drehzahl dann erst.
4. die sehr rasch laufenden Ultrazentrifugen dienen infolge des erheblichen experimentellen Aufwandes im allgemeinen nur Messzwecken. Der aus Stahl oder Aluminium bestehende Rotor, in den die Messzellen eingebaut sind, läuft meist in Wasserstoff von geringem Druck. Der Antrieb erfolgt durch Ölturbinen oder mit Hilfe eines Luftkreisels (bis etwa 2.000.000 U/min entspr. 10^6 g). Die Aufhängung erfolgt magnetisch.

Mit schnell laufenden Zentrifugen gelingt auch die Trennung von Isotopen. Man wendet hierbei Verbindungen in Gasform an, wie z. B. UF_6 bei $65^\circ C$.

1.2. KRISTALLISIEREN, UMKRISTALLISIEREN, FESTLEGEN DER BEDINGUNGEN

Die Kristallisation im weitesten Sinne ist der Übergang eines Stoffes aus irgendeinem Aggregatzustand in den kristallinen Zustand oder der Übergang aus dem amorphen in den kristallinen Zustand. Unter Kristallisation im engeren Sinne versteht man den Übergang aus dem gelösten in den festen, kristallinen Zustand. Davon wird bei der Reinigung von Substanzen durch Umkristallisation Gebrauch gemacht, indem der Stoff gelöst und in reiner Form wieder zur Abscheidung gebracht wird. Für kristallographische Untersuchungen werden möglichst vollkommene Einkristalle benötigt, es sind dazu verschiedene Verfahren der Kristallzüchtung bekannt.

1.2.1. Umkristallisieren

Die wichtigste Methode zur Reinigung fester Stoffe ist das Umkristallisieren. Man sättigt ein geeignetes Lösungsmittel in der Hitze mit dem Rohprodukt, filtriert von unlöslichen Bestandteilen noch heiß ab (siehe Filtration) und lässt die Lösung erkalten, wobei die Substanz in der Regel in reinerer Form wieder auskristallisiert.

Wahl des Lösungsmittels:

Die Substanz soll im Lösungsmittel in der Kälte wenig, in der Hitze gut löslich sein und die Verunreinigungen sollen eine möglichst hohe Löslichkeit besitzen. Allerdings führt auch die Verwendung eines Lösungsmittels, in dem die Verunreinigungen nur sehr wenig löslich sind und daher zuerst auskristallisieren bzw. gar nicht in Lösung gehen zum Ziel. Meist erhält man hier aber erst durch mehrfache Kristallisation ein reines Produkt. Wenn Art und Menge des anzuwendenden Lösungsmittels zunächst unbekannt sind, werden Vorversuche mit kleinsten Mengen im Reagenzglas durchgeführt. Die Auswahl des Lösungsmittels richtet sich dabei nach dem, zumindest bei Verbindungen einfacheren Aufbaus gültigen Erfahrungssatz, dass eine Substanz von einem chemisch nahestehenden Lösungsmittel gut gelöst wird. Wobei beim Übergang von hydrophoben zu hydrophilen Substanzen, die Löslichkeit in der Reihenfolge Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester, Alkohole, Eisessig, Wasser zunimmt. Selbstverständlich darf das Lösungsmittel die Substanz chemisch nicht verändern.

Lösungsmittelkombinationen können ebenfalls gut geeignet sein. Ihre optimale Zusammensetzung ist in Vorversuchen zu ermitteln.

Die zu reinigende Substanz wird zunächst mit einer zur vollständigen Auflösung nicht ausreichenden Menge des Lösungsmittels erhitzt. Da normalerweise die Löslichkeitskurve in der Nähe des Lösungsmittel - Siedepunktes steil ansteigt, sollte man beim Umkristallisieren immer bis zum Sieden erhitzen. Man gibt dann durch den Kühler vorsichtig solange Lösungsmittel nach, bis sich in der Siedehitze alles aufgelöst hat.

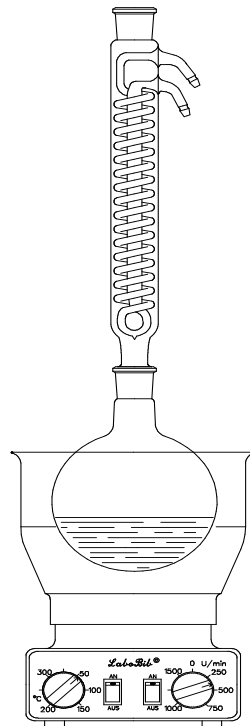


Abb. 3 Apparatur zum Umkristallisieren:

Wenn in Vorversuchen festgestellt wurde, dass ungelöste Fremdstoffe als Rückstand bleiben, muss dies hier berücksichtigt und ein Zuviel an Lösungsmittel vermieden werden.

Bei Verwendung von Lösungsmittelgemischen löst man am besten in wenig des guten Lösungsmittels und gibt in der Hitze langsam solange portionenweise das schlechtere Lösungsmittel zu, bis sich die an der Eintropfstelle bildende Fällung gerade wieder auflöst. Wenn es notwendig ist, werden nach dem Auflösen der Substanz zur Entfärbung gepulverte Aktivkohle (ca. 1/20 bis 1/50 des Substanzgewichtes) oder Filterschnitzel zugesetzt. Die Lösung muss vorher etwas abgekühlt werden, da es durch diese Zusätze zu einem heftigen explosionsartigen Aufsieden (Siedeverzügen) kommen kann. Danach wird nochmals kurz aufgekocht und anschließend heiß filtriert (siehe dazu Filtration).

Die Kristallisation kann erfolgen:

a) Aus gesättigter Lösung:

Das Filtrat wird zum Abkühlen stehen gelassen. Zum Erzielen großer Kristalle muss das Abkühlen langsam erfolgen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist oft sehr klein und somit die Kristallisation einer Lösung vielfach erst nach Stunden beendet. Falls die Kristallisation unterbleibt, kommt es zur Bildung übersättigter Lösungen. Um dies zu verhindern und um die Kristallisation zu beschleunigen (wenn nicht auf große Kristalle besonderer Wert gelegt wird) sind folgende Vorgehensweisen gebräuchlich: Abkühlung auf tiefere Temperatur, Schütteln, Kratzen an den inneren Gefäßwänden mit einem Glasstab oder Impfen mit kleinen Kriställchen der betreffenden reinen Substanz.

b) Durch teilweises Abdampfen des Lösungsmittels: .

Diese Methode muss angewendet werden, wenn die Lösung nicht genügend konzentriert ist und auf andere Weise keine Kristallisation erzielt werden kann.

c) Durch Zusatz anderer Lösungsmittel:

Das Filtrat wird mit einem Lösungsmittel ersetzt, in dem die Substanz schlecht löslich ist, so dass deren Löslichkeit im ersten Lösungsmittel gemindert wird. Doch darf vom zweiten Lösungsmittel nur soviel zugesetzt werden, dass in der Hitze eine schwache Trübung entsteht und erst beim Erkalten die Kristallisation stattfindet.

d) Durch Aussalzen:

Die Löslichkeit der auszuscheidenden Substanz kann durch Zusatz anderer leichtlöslicher Substanzen verringert werden (bekanntester technischer Aussalzprozess: Aussalzen von Seife mit NaCl).

Die Trennung der ausgeschiedenen festen Substanz von der Mutterlauge geschieht durch Absaugen und Auswaschen oder Zentrifugieren. Das Auswaschen erfolgt in der Regel

mit dem gleichen Lösungsmittel, mit dem umkristallisiert wurde, jedoch um Verluste zu vermeiden in der Kälte und in kleinen Portionen.

1.2.2. Fraktionierte Kristallisation

Diese Methode dient zur Trennung zweier Stoffe aufgrund ihrer verschiedenen Löslichkeit in einem Lösungsmittel. Man sucht durch Vorversuche ein geeignetes Lösungsmittel und kontrolliert jede einzelne Fraktion durch Schmelzpunktsbestimmung und Feststellen der Schmelzpunktsänderung bei Wiederholung der Kristallisation. Dies wird solange fortgesetzt, bis die Fraktion einen konstanten Schmelzpunkt aufweist. Die fraktionierte Kristallisation kann durch Verdampfen der Mutterlauge oder durch Kristallisation bei verschiedener Temperatur geschehen.

Zur Beurteilung der Trennwirkung dient der Trennfaktor β

$$\beta = \frac{\text{konz A / B nachher}}{\text{konz A / B vorher}}$$

$= 1$ wenn keine Trennung möglich
 $= >1$ wenn Trennung möglich
 $= \infty$ wenn Trennung vollständig

Nach der ersten Kristallisation sucht man den schönsten Kristall, den man zur weiteren Züchtung verwenden will, heraus und hängt diesen mit Hilfe des Fadens in eine neue Lösung. Um zu verhindern, dass kleine Kristalle von der Flüssigkeitsoberfläche auf den Zuchtkristall fallen, kann dieser durch ein Dach z. B. aus Filterpapier geschützt werden.

Bei Kristallzüchtung aus dem Schmelzfluss muss verhindert werden, dass eine Anzahl von Keimen gleichzeitig nebeneinander zu Kristallen anwachsen. Man sorgt dafür, dass der Zuchtkristall durch Verbindung mit einem wärmeabführenden Träger (z. B. gekühltes Rohr) stets der kälteste Teil in der Umgebung ist. Die Züchtung metallischer Einkristalle kann nach verschiedenen Prinzipien durchgeführt werden. Beim Ziehverfahren wird aus der flüssigen Schmelze ein einkristalliner Metallfaden in gleichmäßig langsamer

Bewegung herausgezogen und mittels eines indifferenten Gasstromes gekühlt und geschützt. Ein auf der Schmelze schwimmendes, in der Mitte durchlochstes Glimmerblättchen, bestimmt durch seine Bohrung die Dicke des drahtförmigen Einkristalls.

Spezielle weitere Methoden bei Metallen sind das Rekristallisationsverfahren mit einem Wechsel von mechanischer Verformung und Ausglühung, sowie das Aufwachsverfahren bei dem sich eine flüchtige Metallverbindung an einem hoch erhitzten Glühdraht thermisch zersetzt und Metall abscheidet.

Zonenschmelzverfahren:

Bei dieser Methode führt man an einer stabförmigen Probe einer festen, schmelzbaren Substanz eine Heizvorrichtung (Hf-Heizung, Induktionsheizung, Elektronenstrahlheizung) so entlang, dass eine schmale Schmelzzone allmählich durch die ganze Länge der Probe hindurchwandert. Verunreinigungen werden dadurch in eine Richtung transportiert. Bei mehrfacher Wiederholung dieses Ablaufs erzielt man hohe Reinheitsgrade der Grundsubstanz. Diese Methode ist für alle Stoffe mit geeigneten Schmelzeigenschaften anwendbar.

1.2.3. Kristallzüchtung

Größere Einkristalle können aus der Gasphase, einer Lösung, einem Schmelzfluss und bei Metallen durch Rekristallisation erhalten werden.

Die Züchtung aus der Gasphase (s. Sublimation) erfolgt durch Einschließen der Substanz in längliche Glas- oder Quarzampullen und Aufrechterhalten eines Temperaturgefälles längs der Ampulle über einige Zeit. Es treten dann Transporterscheinungen auf, die zu kristallisierten Abscheidungen führen. Der Prozess ist vielseitig anwendbar und zuweilen sehr wirkungsvoll, wenn man auch reversible Zerfallsreaktionen mit Beteiligung einer Gasphase einbezieht. Er ist jedoch nur für kleine Substanzmengen geeignet.

Die Züchtung aus einer Lösung erfolgt durch wachsen lassen vorgegebener Keime oder Kristallsplitter. Es gelten folgende allgemeine Regeln: Bei ruhender Lösung ist durch beste Wärmeisolation für äußerst langsame Abkühlung einer thermisch übersättigten Lösung oder für eine Temperaturkonstanz während eines langsamen Verdunstungsprozesses des Lösungsmittels zu sorgen (Dewargefäß, Kochkiste, Thermostat mit langsam abgesenkter Temperatur).

Eine einfache Apparatur (Abb. 5), die sich für die Kristallzüchtung aus Lösungen im Praktikum gut bewährt hat, besteht aus einer Saugflasche, einem Faden und einem Gummistopfen. Der Faden wird mit Hilfe des Gummistopfens am Flaschenhals eingeklemmt und in die vorher eingefüllte, gesättigte Lösung hängen gelassen.

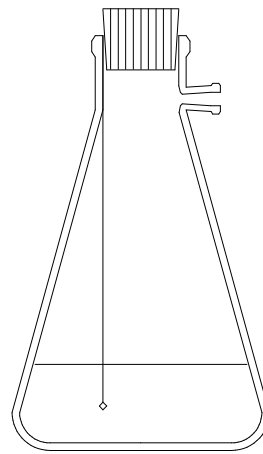


Abb. 5

Die Saugflasche wird an ein Wasserstrahlpumpenvakuum gelegt.

Ein langsamer Verdunstungsprozess gewährleistet hier eine ungefähre Konstanz der Konzentration und Temperatur. Keime am Gefäßboden stören das ungehinderte Wachstum der Zuchtkristalle und sind daher peinlichst zu vermeiden. Dies geschieht durch sorgfältiges Auswaschen und Polieren des Gefäßes, vor allem des Gefäßbodens.

1.3. SUBLIMATION

Auch der Dampfdruck fester Stoffe erhöht sich mit steigender Temperatur. Viele Substanzen kann man, ohne sie zu schmelzen, verdampfen und die Dämpfe direkt in fester Form kondensieren. Man spricht dann von Sublimation. Der Sublimationspunkt ist die Temperatur, bei der der Dampfdruck des festen Stoffes gleich dem äußeren Druck ist. Bei dieser Temperatur verdampfen die Kristalle auch im Inneren, zerplatzen und verunreinigen unter Umständen das Sublimat. Man führt deshalb Sublimationen meist bei einer Temperatur aus, die unter dem Sublimationspunkt liegt, so dass der Dampfdruck kleiner als der äußere Druck bleibt. Die Sublimation bietet gegenüber der Kristallisation oft Vorteile. Sie liefert meist sehr saubere Produkte und es können vor allem auch kleinste Mengen noch bequem sublimiert werden. Bei Substanzen mit geringen Dampfdruckunterschieden ist die Trennwirkung allerdings nicht sehr hoch.

a) Sublimation unter Atmosphärendruck

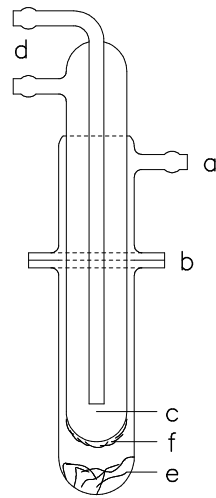
Im einfachsten Falle benutzt man 2 Uhrgläser, deren Ränder aufeinander geschliffen sind. Zwischen beide Gläser wird ein Stück Filterpapier gelegt, das mit einer Anzahl kleiner Löcher versehen ist. Das Filterpapier verhindert das Zurückfallen des Sublimates in den unteren, den Substanzrückstand enthaltenden Raum. Das untere Uhrglas wird mit Hilfe einer Mikroflamme oder mittels eines Luft- oder Sandbades erhitzt.

Sublimation im indifferenten Gasstrom

Durch dieses Verfahren wird einerseits der Sublimationsvorgang beschleunigt und andererseits die sublimierende Substanz rascher aus dem erhitzten Raum weggeführt.

b) Vakuumsublimation

Bei Normaldruck nicht oder nur sehr langsam sublimierende Stoffe lassen sich oft im Vakuum sublimieren. Hierfür wird meist die in der folgenden Abbildung gezeigte Apparatur benutzt.



- a Stutzen für Vakuumanschluß
- b Planschliff
- c Kühlfinger
- d Wasseranschluß
- e zu sublimierende Substanz
- f Sublimat

(Abb. 6)

c) Fraktionierte Sublimation

Man verwendet röhrenförmige Sublimationsapparate in horizontaler Lage und führt dieselben zunächst so tief in die Heizung ein, dass sich nur ein kurzes Rohrstück außen befindet. Für jede Fraktion, die unter Erhöhung der Temperatur zu erzielen ist, wird das Rohr ein Stück herausgezogen, so dass sich die einzelnen Fraktionen in Form von Ringen im Rohr ansetzen. Auch Kugelrohre können verwendet werden.

1.4 DESTILLATION

Die Destillation ist das wichtigste Trennverfahren für Flüssigkeiten. Im einfachsten Fall wird ein Flüssigkeitsgemisch zum Sieden erhitzt und der Dampf kondensiert. Unterscheiden sich die Dampfdrücke und damit die Siedepunkte der Komponenten genügend voneinander (Siedepunktdifferenz $> 50-80 \text{ K/}^\circ\text{C}$), so lassen sich einzelnen Stoffe nacheinander als Destillat abtrennen. Diese einfache Form der Destillation, bei der sich Dampf und Kondensat nur in einer Richtung bewegen, wird *Gleichstromdestillation*

genannt. Bei der *Gegenstromdestillation* oder *Rektifikation* fließt ein Teil des Kondensates dem aufsteigenden Dampf als Rücklauf entgegen. Der damit verbundene intensive Wärme- und Stoffaustausch zwischen den Phasen erhöht den Trenneffekt wesentlich und ermöglicht das Trennen von Stoffen mit nahe beieinander liegenden Siedepunkten. Rektifikationen führt man mit Hilfe von Kolonnen durch. Sieden Flüssigkeiten sehr hoch (Siedepunkt $>150^{\circ}\text{C}$), oder sind sie thermisch labil, werden sie im Vakuum destilliert (*Vakuumdestillation*).

a) *Gleichstromdestillation*

Gleichstromdestillationen führt man in Schliffapparaturen analog der in Abb.7 gezeigten durch. Als Destillationsblasen dienen Ein- oder Zweihalskolben. Für kleinere Mengen werden Spitzkolben verwendet. Das Thermometer muss der jeweiligen Apparatur angepasst sein. Der obere Rand der Thermometerkugel muss sich unterhalb der seitlichen Abzweigung befinden. Nur dann ist eine exakte Temperaturanzeige gegeben.

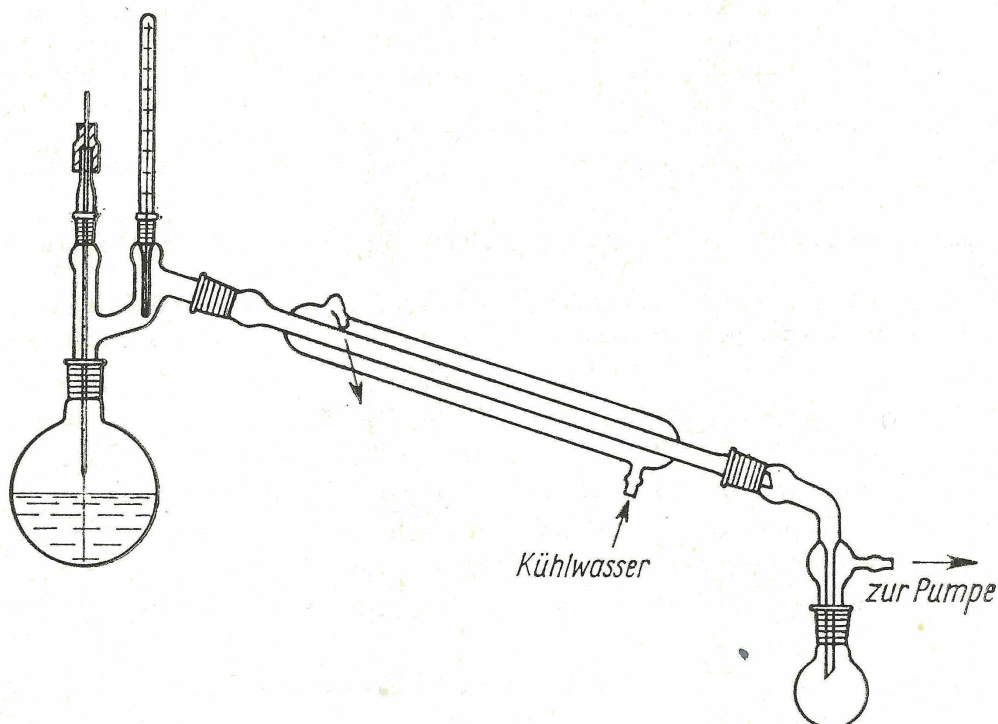


Abb.7: Vakuumdestillationsapparatur

Die Verwendung des Kühlertyps richtet sich nach der Temperatur des zu kondensierenden Stoffes (s. Abb.8). Soll, insbesondere bei Vakuumdestillationen das Destillat in Fraktionen abgenommen werden, ohne das Vakuum zu unterbrechen, ersetzt man den Vakuumvorstoß durch eine Spinne oder einen Anschütz-Thiele-Vorstoss (s. Abb.9).

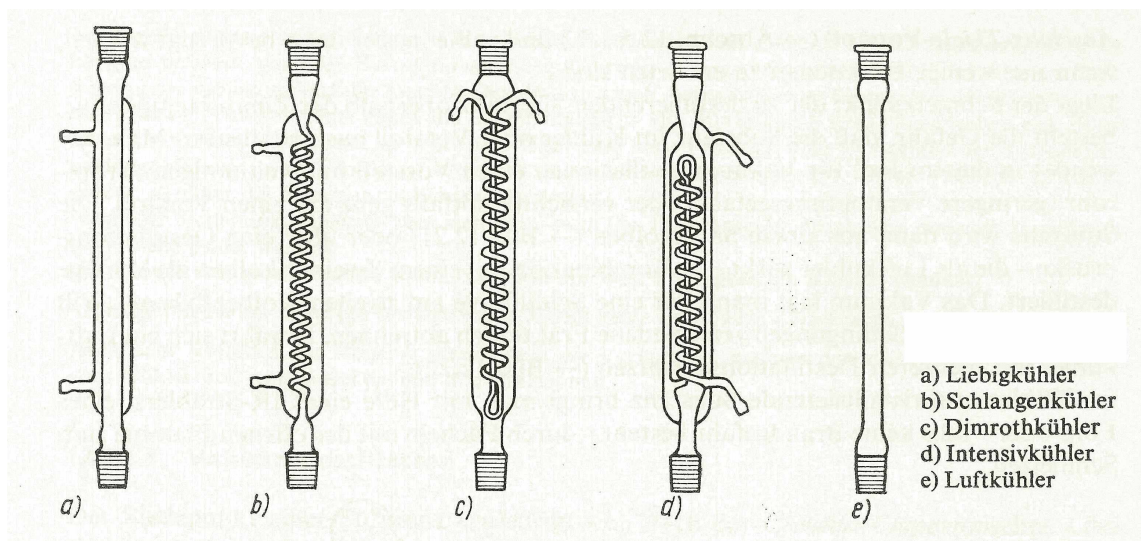


Abb.8: Kühlertypen

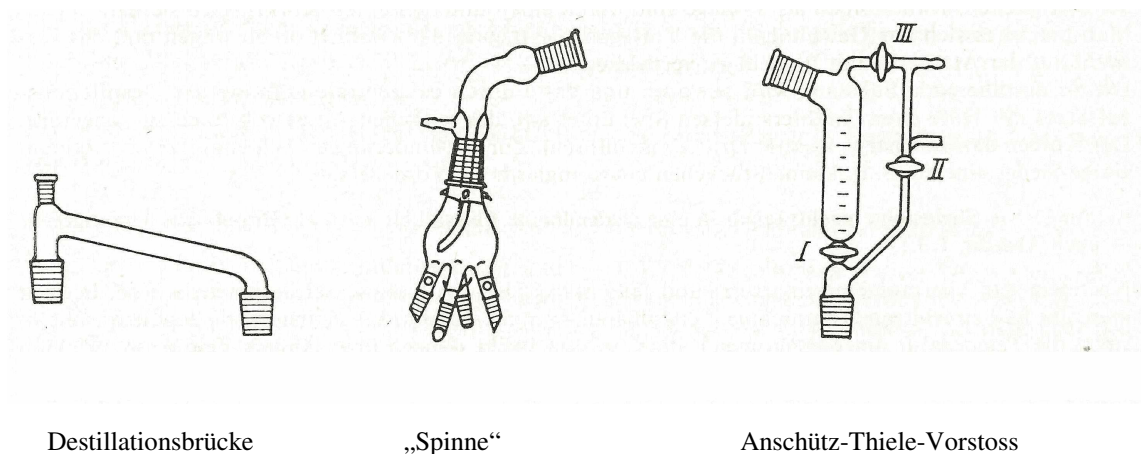


Abb.9: Destillationsvorstöße

Zur Verhinderung von Siedeverzügen gibt man sogenannte Siedesteine, z.B. kleine Stücke gebrannten Tones zu. Achtung! Nie Siedesteine nachträglich in eine siedendheiße

Flüssigkeit werfen. Nie bis zur Trockene destillieren (Explosions- und Zersetzungsgefahr!).

b) Vakuumdestillation

Beim Aufbau einer Vakuumdestillationsapparatur geht man analog vor, wie für entsprechende Normaldruckapparaturen (s. Abb.7). Zur Vermeidung von Siedeverzügen führt man jedoch hier über einen zweiten Schliff eine Siedekapillare ein, die man sich aus einem Gaseinleitungsrohr selbst herstellt. Dazu wird das Glasrohr in der Brennerflamme bis zur Verformbarkeit erhitzt und außerhalb der Flamme zu einer Kapillare ausgezogen.

c) Rektifikation

Wird ein Zweistoffgemisch zum Sieden erhitzt, so reichert sich der leichter flüchtige Bestandteil in der Dampfphase an. Kondensiert man diesen Dampf und destilliert das Kondensat erneut, so kann die Konzentration der leichtflüchtigen Komponente im Destillat weiter erhöht und damit die Trennung verbessert werden. Zur Theorie der Rektifikation s. angegebene Literatur. Das wiederholte Verdampfen und Kondensieren führt man in Destillationskolonnen in einem einzigen Arbeitsschritt durch. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten sollten Kolonnen gut isoliert sein (z.B. Hochvakuummantel).

Ein Maß für die Effektivität einer Kolonne ist die Zahl ihrer theoretischen Böden oder Trennstufen. Unter einem theoretischen Boden versteht man den Abschnitt einer Kolonne, in dem sich das thermodynamisch begründete Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf einstellt. Je intensiver der Energie- und Stoffaustausch zwischen beiden Phasen, desto kleiner ist dieser Abschnitt. Für die Trennung eines Gemisches sind umso mehr theoretische Böden notwendig umso näher die Dampfdrücke (Siedepunkte) der Komponenten zusammen liegen.

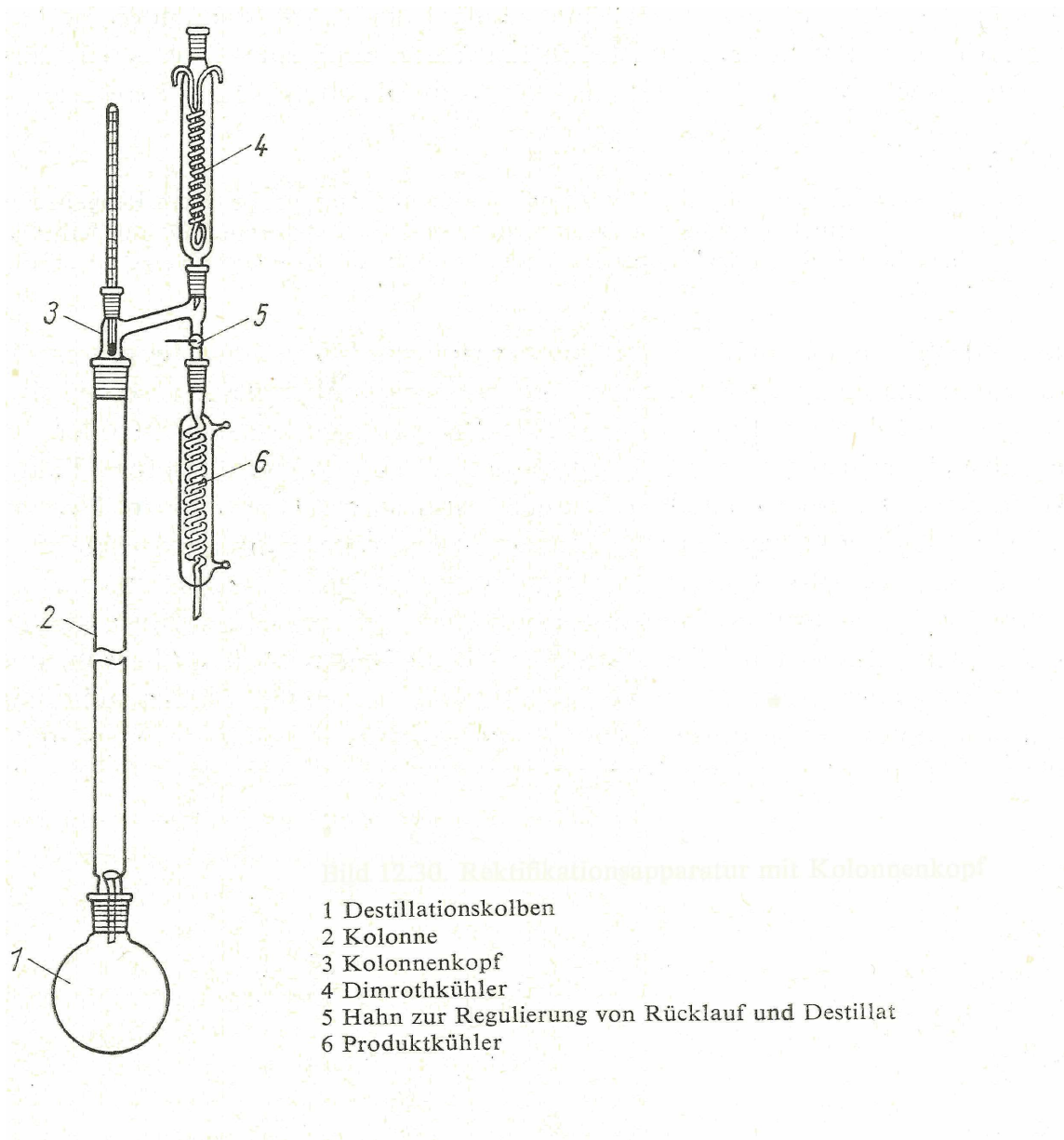


Abb. 10: Rektifikationsapparatur mit Kolonnenkopf

Im Labor werden Vigreux- und Füllkörperkolonnen am häufigsten verwendet. Aufgrund ihres hohen Betriebsinhaltes sind letztere für kleine Substanzmengen wenig geeignet. Bei komplizierteren Trennproblemen wird deshalb ein Kolonnenkopf zur Regelung von Rücklauf und Destillat eingesetzt (s. Abb. 10).

Kolonntypen:

* Glockenbodenkolonne (Bodenkolonne)

* Vigreuxkolonne

* Füllkörperkolonne (s. Abb.11: Füllkörper)

* Drehbandkolonne

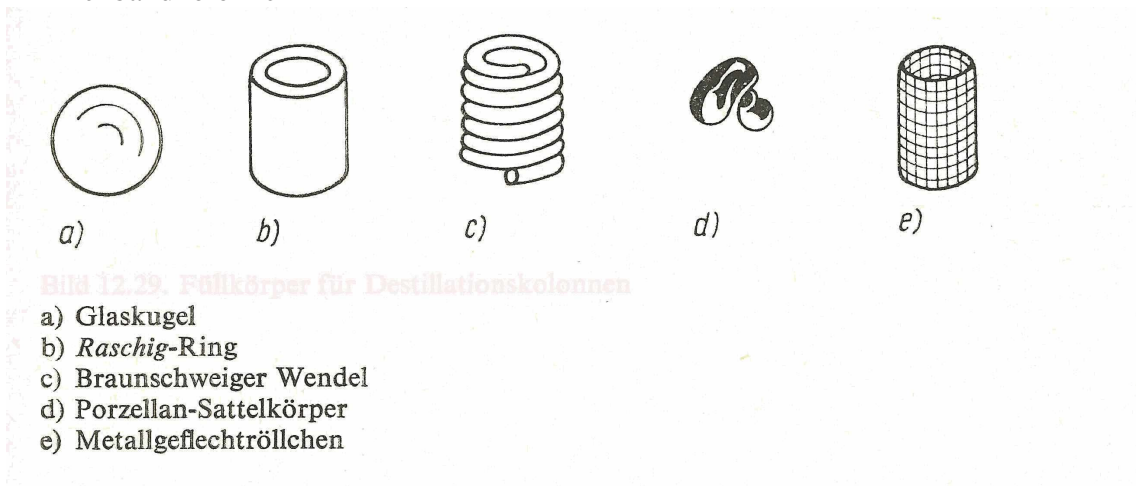


Abb.11: Füllkörpertypen

d) Abdestillieren von Lösungsmitteln (Rotationsverdampfer)

Schnell und schonend werden Lösungen im Rotationsverdampfer eingengt (s. Abb.12). Das Lösungsmittel verdampft im Vakuum aus einem Film auf der Kolbeninnenwand, der durch die Rotation des Kolbens ständig erneuert wird.

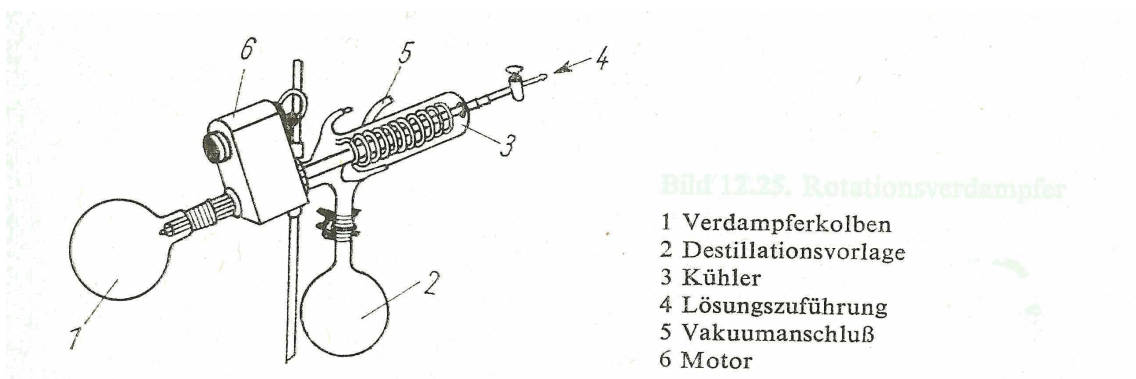


Abb.12: Rotationsverdampfer

Der Kolben wird mit einem Wasserbad beheizt. Vor Beginn des Heizens legt man das Vakuum an, um ein Übersäumen zu verhindern. Achtung! Niedrigsiedende

Lösungsmittel werden bei Wasserkühlung mit dem Rotationsverdampfer teilweise nur unvollständig kondensiert. Die Destillationsvorlage muss dann zusätzlich gekühlt werden um nicht unbeabsichtigt das Lösungsmittel in die jeweilige Pumpe zu saugen.

e) Für weitere Destillationsmethoden, wie die *Wasserdampfdestillation* oder *azeotrope Destillationen* wird insbesondere auf die Literaturstellen 1, 4 und 14 hingewiesen.

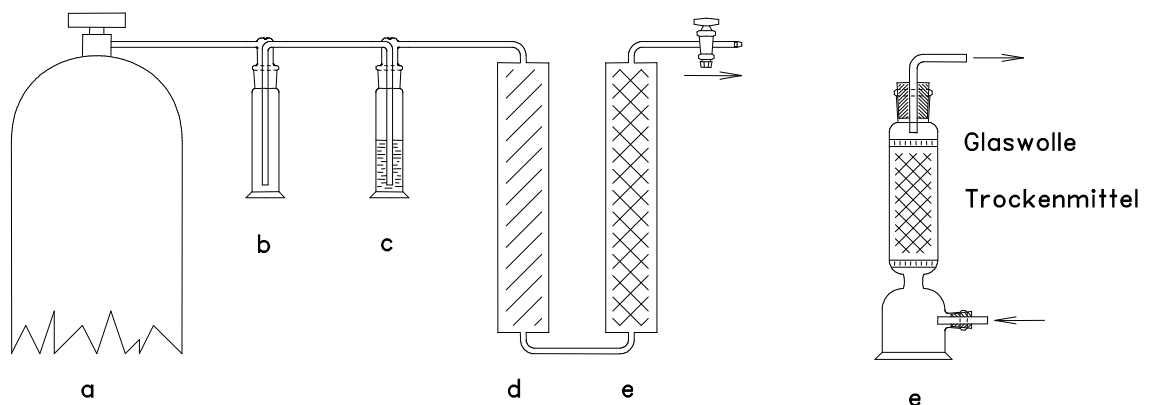
2. ARBEITEN IN GESCHLOSSENEN SYSTEMEN

Für die Synthese von Substanzen, die luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich sind, ist es häufig erforderlich, sämtliche Arbeitstechniken unter Schutzgasatmosphäre auszuführen.

2.1. SCHUTZGAS

Als Schutzgase kommen dabei in erster Linie in Frage: Stickstoff (N_2), Argon (Ar), Wasserstoff (H_2) und Kohlendioxid (CO_2). Am häufigsten wird Stickstoff verwendet, da er billig, leicht zu reinigen und universell verwendbar ist. Ausnahme: Arbeiten mit metallischem Lithium sollten wegen der leichten Nitridbildung unter Argon durchgeführt werden. Da Wasserstoff und Kohlendioxid (CO_2) nur in seltenen Fällen Anwendung finden, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

N_2 und Ar werden entweder in Stahlbomben geliefert (Druck ca. 150 bar) oder über eine zentrale Versorgung durch Verdampfung generiert. Als Verunreinigung enthalten diese Gase vor allem Sauerstoff, Wasser und Ölreste aus dem Kompressor. Vor dem Befüllen der Apparatur müssen diese Verunreinigungen aus dem Schutzgas entfernt werden. Das geschieht für Laborzwecke meist mit folgender Anordnung (Abb. 13):



- a Gasbombe
- b Sicherheitswaschflasche
- c Waschflasche gefüllt mit H_2SO_4
entfernt Ölreste und Feuchtigkeit
- d Cu-Turm entfernt O_2
- e Trockenturm entfernt H_2O

zu Abb. 13 Cu-Turm:

Technisches Schutzgas kann bis zu 0,2 Vol-% Sauerstoff enthalten. Die Entfernung dieses Restes erfolgt im Cu-Turm. Es ist dies im Prinzip ein Glasrohr (ca. 5-10 cm) gefüllt mit kleinen Stücken feinen Cu-Drahtes. Mit Hilfe einer Widerstandsheizung kann dieses Rohr auf die erforderliche Betriebstemperatur gebracht werden. Da die optimale Temperatur bei Kupfer relativ hoch liegt (500 °C, bei aktiviertem Kupfer ca. 250 °C) werden heute vorwiegend Cu-haltige Katalysatoren, meist eine Kombination verschiedener Schwermetallverbindungen in dünner Schicht auf keramischem Trägermaterial, verwendet (z.B. BASF R3/11). Die optimale Betriebstemperatur liegt hier bei 90 °C – 140 °C. Durchoxidierte Türme werden mit Wasserstoff bzw. Formiergas (5-10% H₂ in N₂) bei der jeweiligen Betriebstemperatur reduziert.

Außer dem erwähnten Cu-Turm werden auch mit Chrom(II)-Salzen gefüllte Türme verwendet.

Zum Nachweis von kleinen Sauerstoffmengen und damit zur Überprüfung der Reinigungswirkung eines Turmes gibt es verschiedene physikalische und chemische Methoden. Die physikalischen Nachweise basieren auf der Messung der magnetischen Suszeptibilität, da Sauerstoff stark paramagnetisch ist. Die Nachweisgrenze liegt hier bei 10⁻² Vol-%. Die Grenzen chemischer Nachweise liegen z.B. bei der Bestimmung mit Pyrogallol bei 10⁻², mit ammoniakalischer CuCl-Lösung bei 10⁻³, mit Phosphor bei 10⁻⁵ Vol-% Sauerstoff. Die eindeutig empfindlichste Nachweismethode ist die mit Hilfe von Leuchtbakterien. Geringste Spuren von Sauerstoff werden hier durch das Aufleuchten der Mikroorganismen im abgedunkelten Raum erkannt. Die Erfassungsgrenze liegt bei 10⁻⁸ Vol-% Sauerstoff!

2.2 Trocknen

Neben dem Schutzgas, welches absolut sauerstoff- und wasserfrei sein sollte, ist es weiters erforderlich auch bei den verwendeten Reagenzien und Lösungsmitteln hohe Anforderungen an ihre Trockenheit zu stellen. Davon in erstere Linie betroffen sind weniger feste und flüssige Chemikalien, die meist in guter Qualität verfügbar sind, als vielmehr Reaktionsgase und Lösungsmittel. Beide werden meist in großem Überschuss eingesetzt, so dass auch geringe Verunreinigungen große Auswirkungen haben können. Um einwandfreie Ergebnisse zu erhalten, sind deshalb oft Trockenoperationen erforderlich.

Diese werden meist unter Verwendung von Trockenmitteln durchgeführt. Dabei handelt es sich um Substanzen, die mit Wasser entweder eine chemische Reaktion eingehen (chemische Trockenmittel) oder dieses physikalisch zu binden vermögen (physikalische Trockenmittel). Ein gutes Trockenmittel sollte sowohl eine gute Trockenkapazität, wie auch eine gute Trockenintensität besitzen.

Die Trockenintensität eines Trockenmittels wird durch den Wasserdampfdruck über der entsprechenden Substanz bestimmt (Tabelle).

Trockenmittel	Wasserdampfdruck über der Verbindung in kPa (bei 20°C)
P_4O_{10}	$3 \cdot 10^{-6}$
$Mg(ClO_4)_2$	$7 \cdot 10^{-5}$
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3 H_2O$	$3 \cdot 10^{-4}$
KOH	$3 \cdot 10^{-4}$
H_2SO_4 konz.	$7 \cdot 10^{-4}$
Silicagel	$8 \cdot 10^{-4}$
$CaCl_2$	$3 \cdot 10^{-2}$

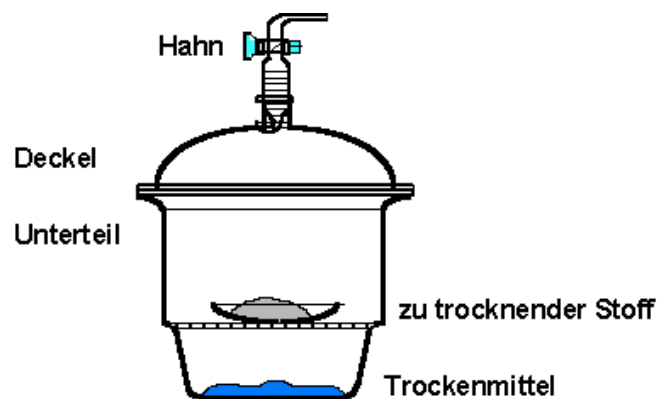
Als Trockenkapazität hingegen wird die Menge an aufnehmbarem Wasser pro Stoffmenge Trockenmittel definiert. Neben dem Trocknen von Reagenzien ist oft auch die Trocknung von Produkten, die aus wässriger Lösung oder einer wässrigen Aufarbeitung stammen von Bedeutung.

Trocknen von Feststoffen

Lässt man einen feuchten Feststoff längere Zeit offen an der Luft stehen, dann entweicht langsam das an ihm haftende Lösemittel. Man beschleunigt diesen Vorgang, indem man den Feststoff zwischen Filterpapier oder auf Tontellern abpresst und dadurch einen Teil des Lösemittels entzieht. In manchen Fällen lässt sich Wasser entfernen, wenn man die Verbindung mit einem leichtflüchtigen Lösemittel wäscht, welches zwar das Wasser löst, nicht aber die zu trocknende Verbindung (hydrophiles Lösemittel).

Exsikkator:

Ein einfaches Gerät zur Trocknung von Feststoffen bei Raumtemperatur ist der Exsikkator. Sein Boden wird mit einem wasserentziehenden Mittel bedeckt, so dass ein trockener Luftraum entsteht. Bringt man jetzt den feuchten Stoff in einer Schale in den Exsikkator, dann verdunstet das an ihm adsorbierte Wasser schneller und wird vom Trockenmittel aufgenommen. Den Wasserentzug kann man durch Evakuieren des Exsikkators beschleunigen.

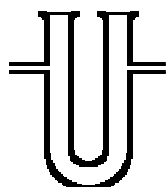


Trocknen von Gasen

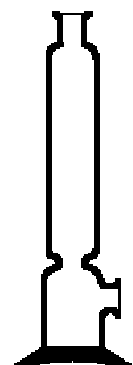
Zum Trocknen von Gasen leitet man das Gas durch ein geeignetes Trockenmittel. Werden Feststoffe als Trockenmittel eingesetzt, verwendet man Trockenrohre, U-Rohre oder Trockentürme. Flüssige Trockenmittel füllt man in Gaswaschflaschen, durch die das Gas geleitet wird. Beim Waschen von Gasen werden Verunreinigungen durch ein geeignetes Waschmittel entfernt. Ein zusätzlicher Vorteil der Gaswaschflasche ist, dass sie auch als einfacher Gasdurchflussmesser dient, indem man die Anzahl der Blasen pro Zeiteinheit beobachtet.



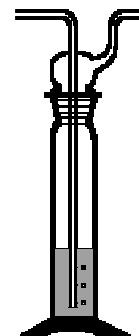
Trockenrohr



U-Rohr



Trockenturm



Gaswaschflasche

Sauer reagierende Gase dürfen nur mit sauren Trockenmitteln und basisch reagierende Gase nur mit alkalischen Trockenmitteln getrocknet werden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht, welche Trockenmittel für Gase geeignet sind:

Gas	Formel	geeignete Trockenmittel: *)	keinesfalls verwenden: *)
Luft		A, B, C, E	
Wasserstoff	H ₂	A, B, C, E	
Sauerstoff	O ₂	A, B, C, E	
Stickstoff	N ₂	A, B, C, E	
Chlor	Cl ₂	A, E	C, D
Chlorwasserstoff	HCl	B, E	C
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	A, D	C, E
Ammoniak	NH ₃	C, Calciumcarbonat	A, E (!)
Schwefeldioxid	SO ₂	A, B, D, E	C
Kohlenstoffmonoxid	CO	A, B, E	C, D
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	A, B, E	C
Stickstoffdioxid	NO ₂	B, D	C, E
Ethan	C ₂ H ₆	A, B, C, E	
Ethylen	C ₂ H ₄	A, B, C	E
Acetylen	C ₂ H ₂	B, C	A, E

*) **Trockenmittel:**

A: wasserfreies Calciumchlorid

B: Kieselgel

C: Kalium- oder Natriumhydroxid, zum Waschen auch als Lösung

D: Phosphorpentoxid

E: konz. Schwefelsäure

Trocknen von Flüssigkeiten

Beim Trocknen von Flüssigkeiten handelt es sich fast immer darum, eine Flüssigkeit wasserfrei zu machen. Es gelingt nur selten, das Wasser durch Destillation vollständig abzutrennen. Daher füllt man meist ein geeignetes Trockenmittel in die Flüssigkeit, rührt längere Zeit oder lässt das Gemisch stehen und filtriert die trockene Flüssigkeit ab. Das in der Flüssigkeit enthaltene Wasser wird entweder physikalisch durch Sorption an der Oberfläche, oder in Poren des Trockenmittels, oder chemisch durch Bildung eines neuen Stoffes, oder durch Anlagerung von Kristallwasser gebunden. Werden höhere Anforderungen an die Trockenheit einer Flüssigkeit gestellt, dann wird sie unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit über dem Trockenmittel gekocht und anschließend abdestilliert.

Als Trockenmittel haben sich bewährt: Phosphorpentoxid (P_4O_{10}), Calciumchlorid ($CaCl_2$), Schwefelsäure (H_2SO_4), Silicagel (SiO_2), wasserfreies Natriumsulfat (Na_2SO_4), metallisches Natrium (Na), Molekularsieb.

Bei der Auswahl des Trockenmittels muss man darauf achten, dass es nicht zu heftig mit der zu trocknenden Flüssigkeit reagiert. So darf man z. B. Halogenalkane nicht mit metallischem Natrium trocknen. Ether muss mit $CaCl_2$ vorgetrocknet werden, bevor man das Restwasser mit metallischem Natrium entfernt, da die große Reaktionswärme zur Entzündung des Ethers führen würde.

2.3 Vorbereiten einer Reaktion unter Schutzgas:

a) Glasapparatur zum Arbeiten unter Schutzgas

Es genügt nicht eine Apparatur, in der unter Schutzgas gearbeitet werden soll, einfach mit dem Schutzgas zu spülen, um Sauerstoff und Wasser restlos zu entfernen. Vor allem Feuchtigkeit bleibt als dünner Film innen an der Gefäßwand haften und ist mit dieser Methode nicht zu entfernen. Am besten ist es die Teile der Apparatur vorher im Trockenschrank auf ca. $150\text{ }^\circ\text{C}$ zu erhitzen (Plastikteile an Normhähnen sind natürlich vorher zu entfernen) und sie dann zügig zusammen zu bauen. Alternativ kann die

Apparatur auch bereits vorher zusammengebaut werden und man erhitzt die fertig zusammengebaute und evakuierte Apparatur mit einem Bunsenbrenner mit fächernder Flamme.

Sobald die Apparatur zusammengebaut, gesichert und von oberflächliche Feuchtigkeit befreit ist, kann sie mit Schutzgas befüllt werden. Dazu ist es erforderlich alle Öffnungen bis auf eine mit Schliffstopfen zu verschließen und die Apparatur mittels eines Durchgangshahns, der mit der Vakuumpumpe verbunden ist, zu evakuieren. Keinesfalls dürfen KPG-Rührerhülsen und -wellen bereits in die Apparatur eingebaut sein. Durch das Vakuum wird entweder die ganze Welle oder zumindest das Schmiermittel in den Kolben gesogen.

Nach Erreichen des Endvakuums wird der Hahn verschlossen, die Schutzgasleitung angelegt und die Apparatur vorsichtig mit Schutzgas belüftet. Die Arbeitsschritte: Evakuieren und Belüften werden insgesamt dreimal durchgeführt.

Anschließend wird unter Beibehaltung eines Schutzgasstroms ein Stopfen der Apparatur entfernt und durch einen mit Paraffinöl befüllten und an den Schutzgasstrom angeschlossenen Überglucker (Abb. 19) ersetzt, welcher von diesem Zeitpunkt an die Versorgung der Apparatur mit Schutzgas übernimmt und zusätzlich als Überdruckventil fungiert. Ist die Apparatur mit einem Rückflusskühler versehen, so wird der Überglucker immer (!) am Kühler angebracht, da ansonsten Lösungsmitteldämpfe mit dem Schutzgasstrom ausgeblasen werden.

Die Apparatur kann nun gegebenenfalls mit einem KPG-Rührer versehen und mit den Chemikalien und Lösungsmitteln befüllt werden. Dies geschieht ebenfalls im Schutzgasgegenstrom. Die Reaktion kann nun unter Rühren (s. Abschnitt 2.4.c) und gegebenenfalls Heizen oder Kühlen durchgeführt werden.

b) Arbeiten in einer „Glove box“

Das Umfüllen von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen sowie zahlreiche weitere Operationen lassen sich sehr bequem in einer "glove-box" (Handschuhkasten) vornehmen. Es ist dies ein gasdichter Behälter an dessen Seiten weite Gummihandschuhe gasdicht eingesetzt sind und der mit einem chemisch inerten Schutzgas (Stickstoff oder Argon) gefüllt ist. Der Austausch von Substanzen, Glasgeräten und

ähnlichem erfolgt über ebenfalls mit Schutzgas befüllbare und evakuierbare Schleusensysteme (s. Abb. 14).

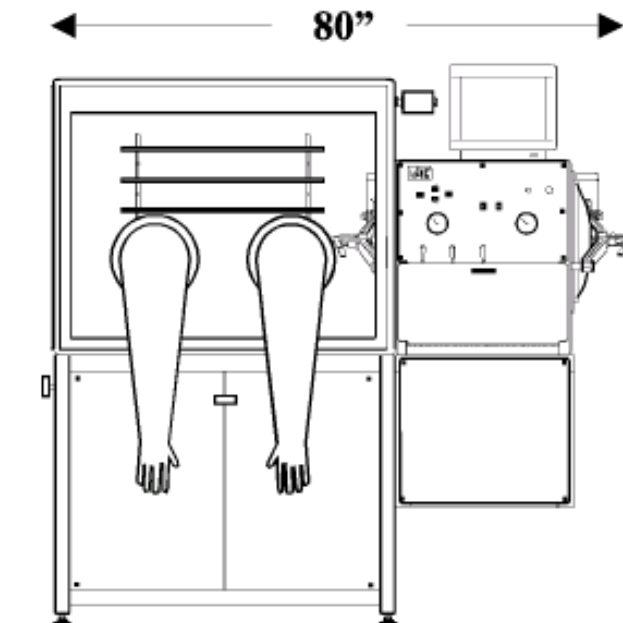


Abb. 14:
Kommerziell erhältliche
„glove box“ mit
Schleusenteil

Billiger sind mit seitlichen Handschuhen versehene Plastiksäcke (glove-bags), die mit Schutzgas aufgeblasen werden und ebenfalls die Durchführung aller gängigen Operationen erlauben.

2.4. Diverse Arbeitsoperationen unter Schutzgas

Sollen empfindliche Substanzen außerhalb der o.g. „glove box“-Systeme aufbewahrt werden, verwendet man:

- ◆ Ampullen (Substanz wird unter Schutzgasatmosphäre eingeschmolzen)
- ◆ Schlenksches Rohr (siehe unten)
- ◆ Kolben versehen mit einem Hahn, der mit Schutzgas gespült werden kann.

a) Abfüllen und Aufbewahren fester Stoffe

Soll eine pulverförmige, gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff empfindliche Substanz gewogen werden, geschieht dies am besten mit Hilfe des "Schlenkschen Rohres" (Abb. 15).

Die Belüftungshähne können so gebaut sein, dass sie unabhängig vom übrigen Gefäß mit Schutzgas gespült werden können.

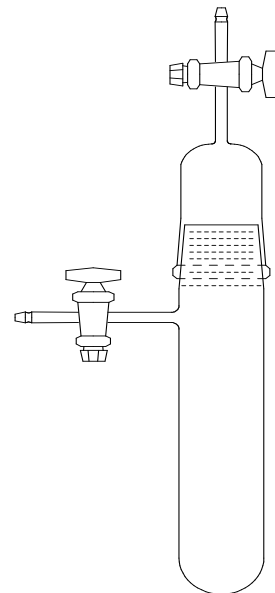


Abb. 15: Schlenksches Rohr

b) Abfüllen und Aufbewahren flüssiger Stoffe

Zum Abfüllen von empfindlichen Flüssigkeiten drückt man diese mit Hilfe eines Schutzgases von einem Gefäß in ein anderes über. Zur Aufbewahrung dienen entweder Ampullen (Abb. 16), oder Gefäße (Abb. 17), in denen stets ein Überdruck des Schutzgases aufrecht erhalten wird und die so konstruiert sind, dass die Flüssigkeit nicht unnötig mit gefetteten Hähnen in Berührung kommt.

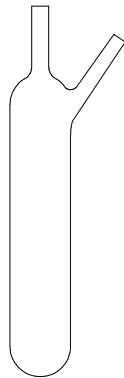


Abb. 16:
Ampulle für O_2 - empfindliche
Flüssigkeiten (vor dem Abschmelzen)

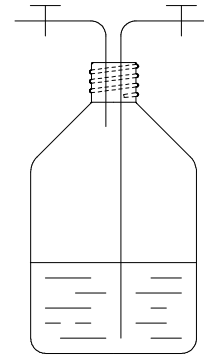


Abb. 17:
Flasche zum Aufbewahren von
 O_2 - und feuchtigkeitsempfindlichen
Flüssigkeiten

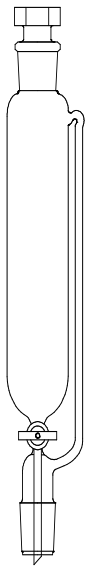


Abb. 18

Tropftrichter für Sauerstoff und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten müssen entweder mit einem Druckausgleich (Abb. 18), oder einem Überglucker (Abb. 19) versehen sein.

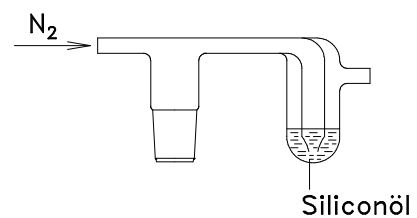


Abb. 19

c) Rühren

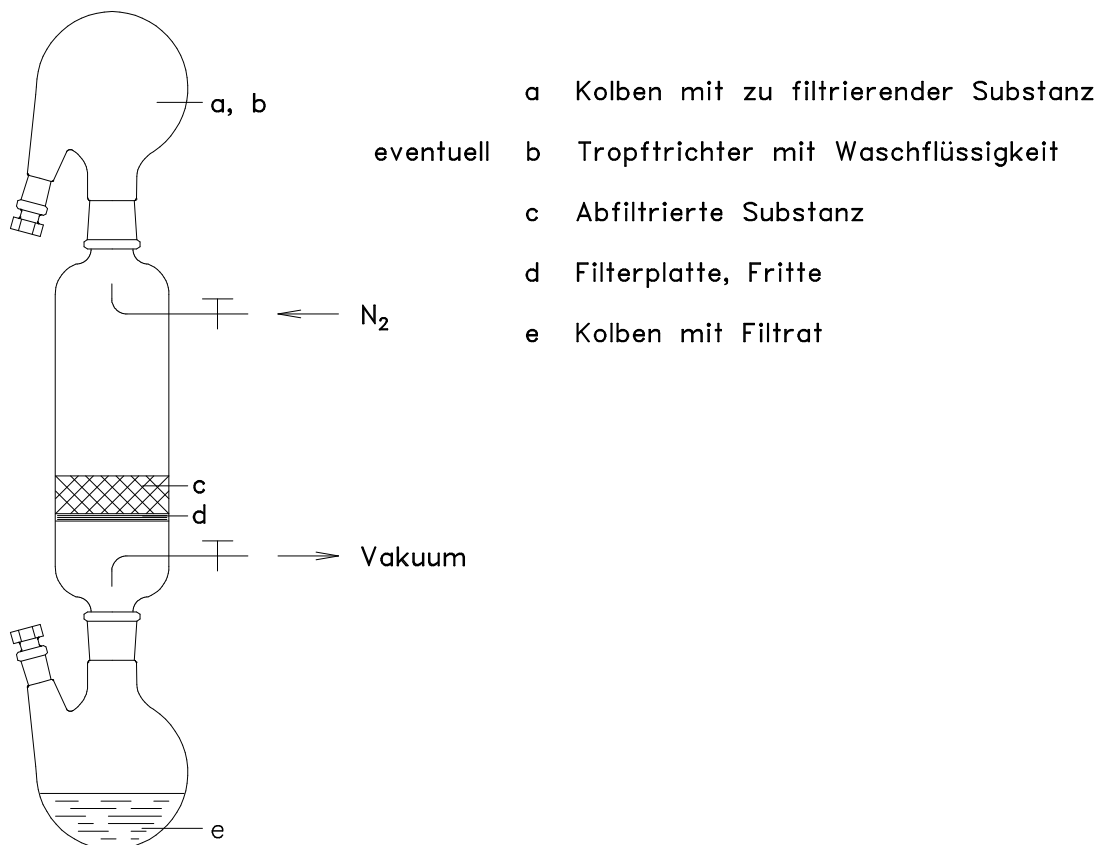
direkt: mit KPG Rührer (KPG = kerngezogenes Präzisions-Glasgerät). Beim KPG Rührer wird der Abschluss gegen die Außenluft dadurch erzielt, dass die geschliffene Glaswelle mit einer Toleranz von 0,01 mm unter Verwendung eines zähen Schmiermittels in einer Hülse läuft. Maximale Rührgeschwindigkeit 600 U/min.

Schmiermittel: Glyzerin, Siliconöl, Paraffinöl

indirekt: Magnetrührer (mit Teflon überzogenes Magnetstäbchen, bewegt sich im drehendem Feld eines durch einen Elektromotor rotierenden Magneten).

d) Filtrieren

Zum Filtrieren wird meist eine Umkehrfritte (Abb. 20) verwendet.



2.5. VAKUUM

2.5.1. Vakuumerzeugung

Die Erzeugung von Vakuum im Laboratorium ist für verschiedenste Zwecke notwendig. Die wichtigsten sind: Destillation und Sublimation unter vermindertem Druck, Trocknen (Vakuumsikkator) und Filtrieren (Absaugen). Man unterscheidet für praktische Zwecke folgende Druckbereiche:

Großvakuum (1 bis 1000 mbar)

Feinvakuum (0,001 bis 1 mbar)

Hochvakuum ($<10^{-3}$ mbar)

Im Laboratorium verwendet man zur Erzeugung eines Unterdruckes am häufigsten Wasserstrahlpumpen, Membranpumpen und Drehschieberölpumpen.

Die Wasserstrahlpumpe (Abb. 21) hat einen relativ hohen Wasserverbrauch (1,0 l Wasser/0,6 l gefördertem Gas). Das erreichbare Vakuum ist durch den Dampfdruck des Wassers begrenzt. Je nach der Wassertemperatur erreicht man bei ausreichendem Wasserdruck 10 bis 20 mbar.

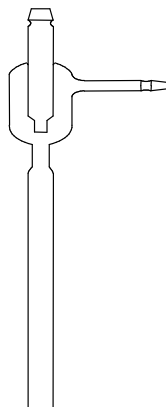


Abb. 21: Wasserstrahlpumpe

Membranpumpen sind den Kolbenpumpen ähnlich. Das Verdrängerelement ist eine elastische Membran aus Gummi oder Kunststoff, die das Kurbelgehäuse vom Pumpenraum abtrennt (Abb. 22). Beim Saughub (a) biegt sich die Membran zum

Kurbelgehäuse hin durch, dadurch wird Gas angesogen. Beim Druckhub (b) biegt sich die Membran in Richtung Pumpenraum, Gas wird auf der Druckseite der Pumpe ausgestoßen. Ventilkappen sperren in Richtung Saug- und Druckseite ab. Um ein besseres Endvakuum (5 - 10 mbar) und größere Laufruhe zu erreichen, sind Membranpumpen meist 2-stufig in 180°-Anordnung auf einer Kurbelwelle ausgeführt.

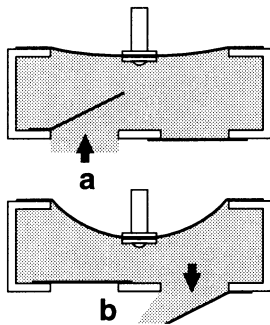


Abb. 22: Arbeitsprinzip einer Membranpumpe

Die Drehschieberölpumpe (Abb. 23) besteht aus einem zylindrischen Metallgehäuse A, in dem sich ein exzentrisch gelagerter Rotor B bewegt. Dabei bewirken zwei durch die Feder C stets fest an die Gehäusewand gepresste und durch Öl abgedichtete Drehschieber D, dass der Pumpenraum stets in zwei Räume geteilt wird. Bei der Drehung des Rotors und der Schieber wird durch den Ansaugstutzen E eine bestimmte Gasmenge in den Schöpfraum F der Pumpe gesaugt, mehr und mehr komprimiert (Druckkammer G), bis schließlich Überdruck erreicht ist und das Gas durch den Stutzen H und das Auslassventil J ins Freie gepresst wird. Leicht kondensierbare Dämpfe, die auf der Vakuumseite der Pumpe noch gasförmig sind, können auf der Druckseite kondensieren und vom Pumpenöl gelöst werden.

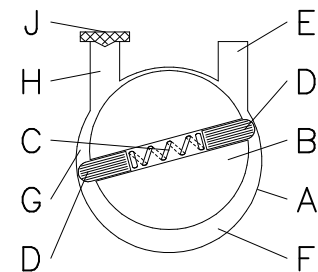


Abb. 23: Ölpumpe

Dadurch steigt dessen Dampfdruck, der das maximal erreichbare Vakuum bestimmt, das heißt, das Endvakuum wird schlechter.

Um eine derartige Kondensation von Dämpfen zu verhindern, sind moderne Pumpen mit einem Gasballastventil ausgerüstet. Durch dieses Ventil wird eine kleine Menge

Außenluft angesaugt wodurch man den Partialdruck der kondensierbaren Dämpfe verringert. Allerdings verschlechtert sich das Endvakuum beim Arbeiten mit Gasballast etwas. Man sollte deshalb leichtflüchtige Bestandteile und gelöste Gase grundsätzlich zunächst im Wasserstrahlvakuum entfernen.

Einstufige Drehschieberpumpen erreichen ein Endvakuum von etwa 0,1 bis 0,05 mbar. Die Drehschieberpumpe kann mit einer gleichartigen Pumpe gekoppelt werden, deren Vakuumseite an den Auslassstutzen der ersten angeschlossen ist (zweistufige Ölpumpe). Auf diese Weise erhält man ein Endvakuum von etwa 0,001 mbar.

Zur Erzielung von Hochvakuum ($< 10^{-3}$ mbar) werden Öl- oder Quecksilberdiffusionspumpen verwendet. Solche Pumpen benötigen ein Vorvakuum, da sie erst bei einem Druck unterhalb etwa 30 bis 1 mbar arbeiten. Über die Wirkungsweise solcher Pumpen informiert man sich beispielsweise in Literaturstelle 1.

2.5.2. Arbeiten unter Vakuum

Fein- und Hochvakuumapparaturen sind so aufzubauen, dass der Druckabfall in der Apparatur klein bleibt und somit die Leistung der Pumpen voll ausgenutzt werden kann. Man erreicht dies, indem man Stellen mit geringem Durchmesser wie lange Vakuumschläuche, Hähne mit enger Bohrung usw. möglichst vermeidet. Weiterhin ist darauf zu achten, dass bei Arbeiten unter Vakuum Rundkolben verwendet werden, da Stand- und Flachkolben implodieren können. Es lastet immerhin ein Druck von ca. 1 kg/cm^2 auf der Glasoberfläche.

Eine Wasserstrahlpumpe darf nur über eine Sicherheitsflasche (Woulf'sche Flasche, Saugflasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen) an eine Apparatur angeschlossen werden (Abb. 24), um ein Zurückschlagen des Wassers in das Manometer bzw. die Apparatur (Explosionsgefahr) zu verhindern. Vor dem Abstellen der Wasserstrahlpumpe ist in jedem Falle die Apparatur über einen Hahn zu belüften.

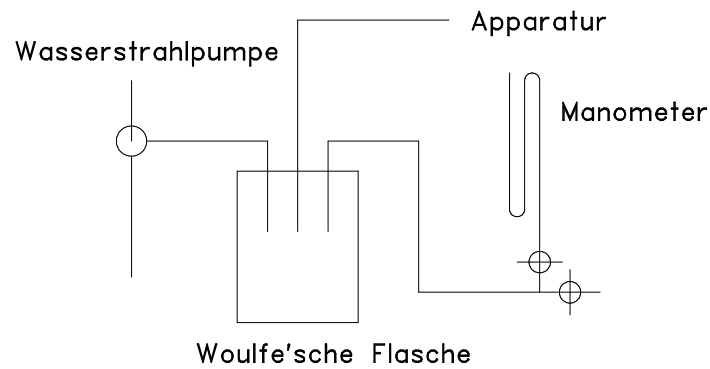


Abb. 24

Eine Membranpumpe darf nur mit einem vorgeschalteten Sicherheitskolben betrieben werden, um ein Eindringen von Flüssigkeiten in Vakuumanlage und Pumpenraum zu vermeiden (Abb. 25).

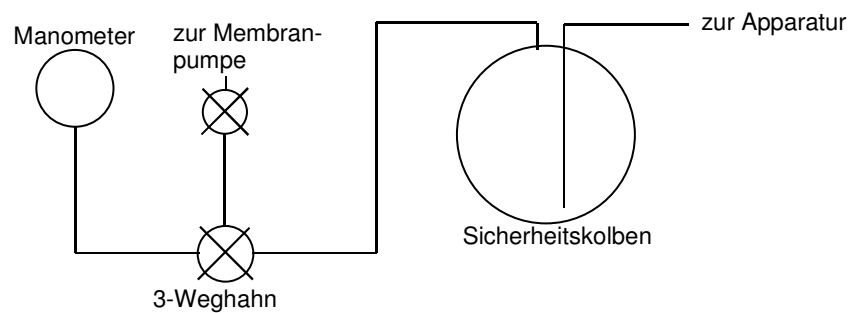


Abb. 25: Schematische Darstellung des Arbeitens mit Membranpumpen

Zum Arbeiten unter Feinvakuum wird eine besondere Apparatur benötigt (Abb. 26).

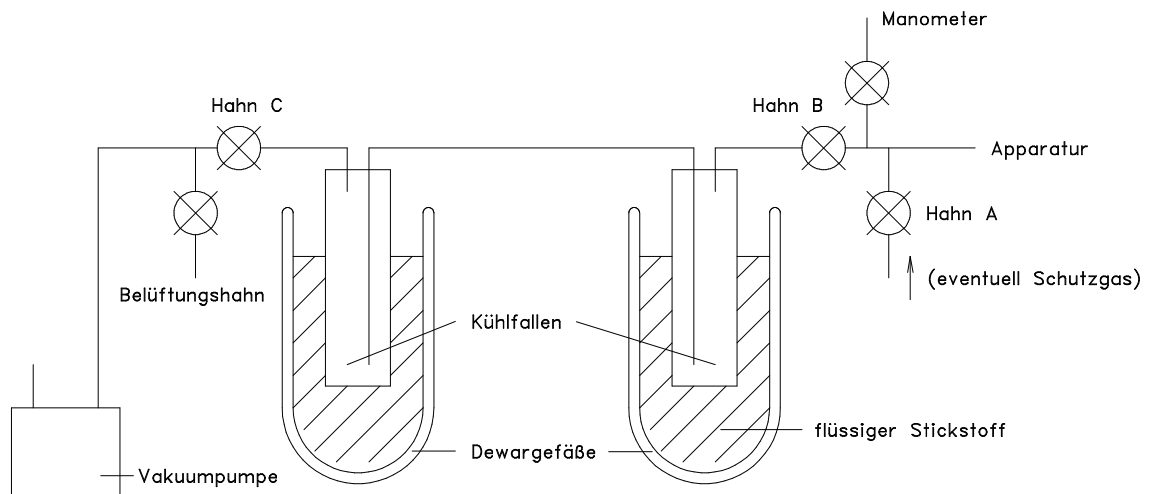


Abb. 26: Schematische Darstellung des Arbeitens im Feinvakuum

Der Arbeitsvorgang beim Evakuieren ist folgender:

1. Belüftungshahn offen, Hahn zum Manometer und Hahn B zur Apparatur, sowie Hähne A und C geschlossen.
2. Pumpe einschalten
3. Belüftungshahn schließen
4. Dewargefäße mit flüssigem Stickstoff langsam unter die Kühlfallen geben.
5. Hähne C und B langsam öffnen.

Beim Abschalten der Apparatur sind folgende Schritte einzuhalten:

1. Apparatur, wenn erhitzt, im Vakuum abkühlen lassen.
Das plötzliche Belüften der erhitzten Apparatur kann zu Explosionen des Dampf-Luft-Gemisches führen, das in der Apparatur entstanden ist.
2. Hahn B zur Apparatur sowie Hahn C schließen
3. Belüftungshahn langsam öffnen
4. Pumpe abschalten
5. Dewargefäße entfernen, Kühlfallen über Hahn C belüften
6. Apparatur über Hahn A belüften (eventuell mit Schutzgas).

Die beiden Kühlfallen dienen zum Abfangen von kondensierbaren Gasen. Man achte stets darauf, dass sie richtig geschaltet sind, da es ansonsten Verstopfungen geben kann und somit das Vakuum sinkt. Wichtig für ein gutes Endvakuum ist die gute Schmierung aller Hähne und Schliffverbindungen mit einem guten Hochvakuumfett.

Man verwende möglichst keine normalen Durchgangshähne. Für Feinvakuumapparaturen eignen sich am besten sogenannte Eckhähne mit besonders langem Schliff. Durch den konischen Aufbau haben außerdem noch den Vorteil, dass sie sich durch ein angelegtes Vakuum selbst festsaugen (Abb. 27).

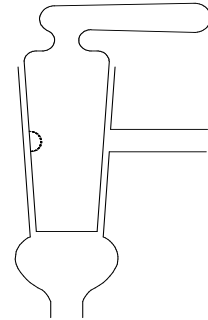


Abb. 27: Vakuumschloß

Da Schutzbrillen in Laborräumen, in denen experimentell gearbeitet wird, ohnehin ständig zu tragen sind, erübrigt sich der Hinweis, dass auch bei allen Arbeiten unter vermindertem Druck (Destillation, Sublimation, Trocknung, Absaugen) und beim Umgang mit Dewargefäßen unbedingt eine Schutzbrillen zu tragen ist. Aufgrund der teilweise unter starkem Über- oder Unterdruck stehenden Apparaturen besteht ein erhöhtes Verletzungsrisiko!

2.5.3. Vakuummessung

Zur Messung von Drücken in der Größenordnung von 1 bis 200 mbar dient das verkürzte Quecksilbermanometer nach Bennert (Abb. 28). Die Genauigkeit der Messung beträgt $\pm 0,5$ mbar, jedoch treten des öfteren größere Fehler auf, wenn während des Gebrauchs Luftblasen bzw. Dämpfe in den abgeschlossenen Schenkel des Manometers gelangen. Man mache es sich deshalb zur Regel, den Hahn des Manometers nur während der Ablesung zu öffnen. Eine einfache Möglichkeit, ein solches Manometer auf Verunreinigung zu prüfen besteht darin, es mit einer Ölpumpe auf 0,2 mbar zu evakuieren. Das Quecksilber muss dann in beiden Schenkeln gleich hoch stehen. Verunreinigungen zeigen sich durch "negativen" Druck.

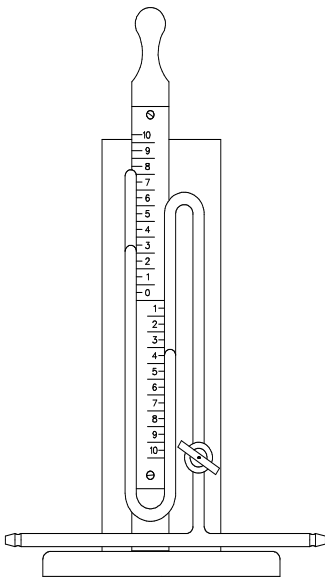


Abb. 28

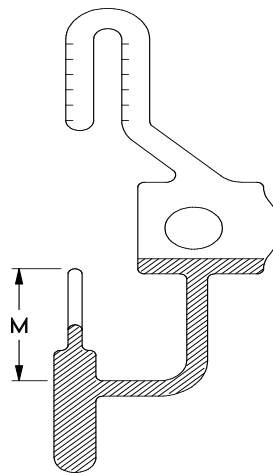


Abb. 29

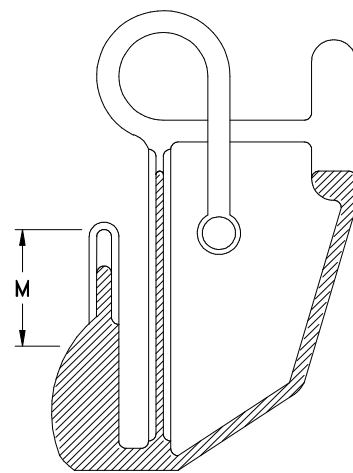


Abb. 30

Zur Druckmessung im Bereich von 1 bis 10^{-3} mbar verwendet man Kompressionsmanometer. Am bekanntesten ist die Ausführung nach McLeod. Das Prinzip soll an der für die meisten Zwecke ausreichenden Ausführungsform nach Gaede (Abb. 29) bzw. Moser (Abb. 30) erläutert werden. In waagrechter Stellung herrscht im Messraum M derselbe Druck wie in der Apparatur. Durch Drehen des Manometers um 90° in die gezeichnete Stellung komprimiert eine genau eingewogene Menge Quecksilber das im

Raum M befindliche Gas auf ein kleineres Volumen. Dessen Ablesung an der (in Druckeinheiten geeichten) Skala gestattet eine Messung des ursprünglichen Drucks. Kompressionsmanometer zeigen nur dann den wahren Druck in der Apparatur an, wenn keine bei Zimmertemperatur kondensierbaren Dämpfe vorhanden sind.

Für die Messung sehr kleiner Drucke (<10 mbar) gibt es noch physikalische Messgeräte, wie Ionisationsmanometer, Piranimanometer usw.

Undichtigkeiten

Außerordentlich zeitraubend kann das Aufsuchen undichter Stellen an der Vakuumapparatur sein. Soweit es sich um Glasapparaturen handelt, verwendet man zum Auffinden solcher Stellen einen kleinen Hochfrequenzapparat (Teslator). Man streicht mit der mit einem dünnen Drahtbüschel versehenen Elektrode des Apparates über die soweit als möglich evakuierte Apparatur (ca. 0,1 - 1 mbar), die dabei schwach aufleuchtet. An undichten Stellen sucht sich der Entladungsfunken seinen Weg längs der Undichtigkeit. Diese ist an der hell leuchtenden Strombahn leicht zu erkennen.

2.6. DRUCK

Unter Druck, also im geschlossenen System, muss man arbeiten, wenn chemische Reaktionen in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur durchgeführt werden sollen, bei welcher der Dampfdruck des Lösungsmittels den Atmosphärendruck schon wesentlich übersteigt oder wenn Gase unter höherem Druck zur Einwirkung gebracht werden sollen (z. B. um durch eine höhere Gaskonzentration Reaktionsgeschwindigkeit oder Reaktionsgleichgewicht zu beeinflussen).

Der Druck wird entweder thermisch oder mechanisch mit Flüssigkeiten oder Gasen als Drucküberträger erzeugt. Flüssigkeiten werden mittels hydraulischer Pumpen komprimiert, während Gase durch Verdrängen aus einem gasgefüllten druckfesten Verdrängungsgefäß durch hydraulisches Einpressen von Wasser, Öl oder Quecksilber verdichtet werden können. Benötigt man strömende Gase oder Flüssigkeiten bei hohen Drucken, so verwendet man Kolbenkompressoren geeigneter Bauart.

Viele gebräuchliche Gase kann man auch direkt aus einer handelsüblichen Stahlflasche in die Druckapparatur einpressen. Kondensierbare Gase lassen sich sehr leicht durch Einkondensieren in die gekühlte Druckapparatur einbringen.

2.6.1. Bombenrohr

Geringe Überdrucke bis etwa 0,4 bar werden noch von dickwandigen Glasflaschen ausgehalten. Mit einem Tuch (Splitterschutz) umwickelt, muss man wegen der im Glas auftretenden starken Spannungen sehr langsam erwärmen (Wasserbad) und ebenso vorsichtig abkühlen.

Bei kleinen Substanzmengen (einige Gramm) und Drucken bis etwa 30 bar sowie bei sehr aggressiven Stoffen bedient man sich sogenannter Bombenrohre (auch Schießröhren oder Einschlussrohre genannt). Es sind dies einseitig verschlossene dickwandige (1-3 mm) Glasrohre aus einem chemisch besonders widerstandsfähigen Spezialglas

(Duranglas, Supremaxglas, Jenaer Durobaxglas, etc.) mit etwa 2 cm Innendurchmesser und etwa 50 cm Länge.

a) Druckberechnung

Vor Beginn der praktischen Arbeit ist bei jedem Druckversuch eine Druckberechnung durchzuführen, um die maximal einsetzbaren Substanzmengen bestimmen zu können. Bei Flüssigkeiten gibt es nun zwei Möglichkeiten:

1) Die Flüssigkeit verdampft vollständig:

Es sind die Gasgesetze (ideal oder real) anzuwenden. Im Praktikum genügt in allen Fällen die Verwendung des allgemeinen Gasgesetzes (für ideale Gase):

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T$$

Bei der Berechnung für reale Gase ergeben sich niedrigere Werte; es wird durch die Vernachlässigung also ein zusätzlicher Sicherheitsfaktor eingebaut.

2) Die Flüssigkeit verdampft *n i c h t* vollständig:

Der Druck hängt vom Dampfdruck der Flüssigkeit ab und ist nach der Clausius Clapeyron'schen Gleichung II. Art zu berechnen. Für sehr viele Substanzen sind Dampfdrucktabellen vorhanden ("Dan's Lax" oder "Handbook of Chemistry and Physics"), aus denen man den Dampfdruck direkt entnehmen oder durch graphische Interpolation oder Extrapolation mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann (log p - 1/T Diagramm!).

Bei chemischen Reaktionen liegen meist Mehrstoffsysteme vor. Der Gesamtdruck setzt sich dann aus der Summe der Partialdrücke

$$P = \sum_i p_i$$

zusammen. Oftmals liegen dabei Fall 1) und 2) gleichzeitig vor.

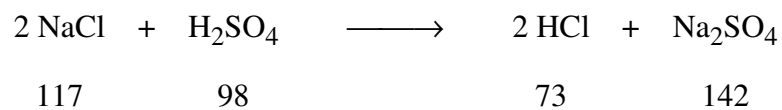
Weiterhin sind zu beachten:

1. Die Ausdehnung der Flüssigkeit (z.B. dehnt sich Wasser bei 370 °C auf das Dreifache seines Volumens bei Zimmertemperatur aus!).
2. Eingeschlossene Luft und andere Gase, sowie Gasentwicklung bei der Reaktion. Die Berechnung kann näherungsweise nach dem allgemeinen Gasgesetz erfolgen.
3. Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten (bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur).
4. Dissoziation von Gasen.
5. Chemische Widerstandsfähigkeit des Glases.

b) Beispiel zur Druckberechnung

Wie viel Liter HCl-Gas entstehen bei 20 °C und 970 mbar aus 4 g NaCl mit H₂SO₄?
Welcher Druck entsteht im Bombenrohr bei Erhöhung der Temperatur auf 40 °C?

Man stellt die Reaktionsgleichung auf und berechnet die Ausbeute :



$$117 : 73 = 4 : x ; \quad x = 2,5 \text{ g (bei 100\% Ausbeute)}$$

Mit Hilfe des allgemeinen Gasgesetzes berechnet man das Volumen:

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T ;$$

$$p \text{ [bar]}$$

$$v \text{ [l]}$$

$$R = 0,083 \text{ [l} \cdot \text{bar / mol} \cdot \text{Kelvin]}$$

$$T \text{ [K]}$$

$$v = \frac{2,5 \cdot 0,083 \cdot 293}{36,5 \cdot 0,97} = \underline{\underline{1,721}}$$

Mit derselben Gleichung berechnet man auch den Druck in der zweiten Fragestellung, wobei das Gasvolumen des geschlossenen Bombenrohres mit 83 ml = 0,083 l angenommen wird :

$$p = \frac{2,5 \cdot 0,083 \cdot 313}{36,5 \cdot 0,083} = \underline{\underline{21,4 \text{ bar}}}$$

Durch die eingeschlossene Luft erhöht sich der Gesamtdruck noch um etwa eine Atmosphäre, so dass der max. Höchstdruck 22,4 bar beträgt. Bei größeren Temperaturunterschieden berechnet man den Partialdruck der Luft mit dem Gay-Lussac'schen Gesetz (Teilgesetz des allgemeinen Gasgesetzes):

$$p_1 : p_2 = T_1 : T_2 ; \quad (n = \text{konstant}, \quad V = \text{konstant})$$

z. B. beim Erwärmen von 20 °C (970 mbar) auf 200 °C:

$$p_2 = \frac{0,97 \cdot 473}{293} = \underline{\underline{1,6 \text{ bar}}}$$

Ändert sich auch das Volumen des Gasraumes im Bombenrohr (z.B. durch die Ausdehnung einer eingefüllten Flüssigkeit), erweitert man mit dem Boyle-Mariotte Gesetz (ebenfalls ein Teilgesetz des allgemeinen Gasgesetzes)

$$p \cdot v = \text{konstant} ; \quad (n = \text{konstant}, \quad T = \text{konstant})$$

oder leitet direkt aus dem allgemeinen Gasgesetz ab und erhält :

$$(p_1 \cdot v_1) : (p_2 \cdot v_2) = T_1 : T_2 ; \quad (n = \text{konstant})$$

c) Füllen des Bombenrohres

Man verwendet nur völlig einwandfreie Rohre ohne Lufteinschlüsse, Kratzer und dgl. und zieht bei größeren Substanzmengen längere Rohre mit geringerem Durchmesser vor. In der Regel werden die Bombenrohre zu $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ gefüllt, falls keine Gasentwicklung zu erwarten ist; hat man mit einer solchen zu rechnen, so richtet sich der Füllungsgrad nach der Menge des Gases (Druckberechnung!).

Zum Füllen verwendet man einen langen, möglichst weithalsigen Trichter, für Flüssigkeiten besser eine Kunststoffspritze mit langer Nadel. Wichtig ist, dass die Wandstellen, die später mit der Gebläseflamme erhitzt werden, tadellos sauber bleiben (notfalls gut reinigen), da es sonst zur Entglasung kommt und ein Verschließen des Rohres unmöglich wird.

Wenn zwei Substanzen erst nach dem Schließen des Rohres miteinander vermischt werden sollen, füllt man nur eine Substanz direkt in das Bombenrohr und gibt die andere in ein dünnes, unten verschlossenes Glasrohr, welches man in das Bombenrohr stellt. Das Glasrohr muss natürlich so lang sein, dass ein ungewolltes Vermischen der Substanzen verhindert wird. Flüssigkeiten können auch in einer Ampulle (dünne Spitze!) eingeführt werden, die dann durch Schütteln zertrümmert wird. Stark alkalische Lösungen, die das Glas angreifen, bringt man in einen eingesetzten langen Silberbecher (dann kann man natürlich nur senkrecht arbeiten).

d) Schließen des Bombenrohres

Bei der Verarbeitung des Glases, die in der Regel mit einem Sauerstoff-Pressluft-Gebläse vorgenommen werden muss, ist sorgfältig auf die Einhaltung einer gleichmäßig dicken Wandung zu achten.

Dazu schmilzt man zunächst am offenen Ende des gefüllten Bombenrohres ein Rohr oder einen Glasstab passender Glassorte oder besser ein Stück altes Bombenrohr als "Handgriff" an und entspannt kurz. Dann erwärmt man das Ende des Bombenrohres gleich unterhalb dieser Schmelzstelle. Unter gleichmäßigem Drehen lässt man nun das Rohrende in der Sauerstoff-Pressluft-Flamme einfallen. Durch ganz, ganz vorsichtiges Ziehen und Drücken in der Längsachse und fallweises kurzes aus der Flamme nehmen des Rohres, verschließt man das Rohr unter Beibehaltung der ursprünglichen Wandstärke (Aufpassen, dass nicht eine kleine kapillare Öffnung bleibt!). Besonders wichtig ist es, dass alle beim Glasblasen höher erhitzten Teile sehr sorgfältig in der Pressluft-Flamme entspannt werden. Die normale leuchtende Flamme ist für diese

Glassorte zum Entspannen zu kalt. Für den Anfänger ist es unbedingt notwendig, das Verschließen vor Beginn des eigentlichen Versuches ausreichend zu üben !

Sollte es notwendig sein, das Rohr vor dem Verschließen zu evakuieren, um etwa ein Gas in das evakuierte und gekühlte Rohr einzukondensieren oder mit einer Hochvakuumpumpe alle Spuren von Sauerstoff und dgl. auch aus eingefüllten Flüssigkeiten zu entfernen, so muss man das Bombenrohr zunächst zu einem dickwandigen Rohr (4 - 6 mm lichte Weite) ausziehen, lässt nach Entspannen abkühlen und schneidet passend ab. Man kann bei Bedarf jetzt ein Glasrohr (auch mit Schliff) mit geeignetem, geringeren Durchmesser aber passender Glassorte und Wandstärke anschmelzen und damit an eine entsprechende Vakuumapparatur anschließen. Nach Beendigung der gewünschten Arbeitsoperationen wird das Bombenrohr schließlich durch zuschmelzen des verjüngten Rohrteiles z.B. mit einem Handgebläse endgültig verschlossen.

e) Durchführung der Reaktion

Es versteht sich von selbst, dass bei Hochdruckversuchen alle nur möglichen Vorsichtsmaßnahmen angewandt werden müssen, da eine absolute Sicherheit nicht zu erreichen ist. Man geht daher mit dem Druck nicht höher als notwendig; wässrige Lösungen, die keine größeren Mengen Gas entwickeln, lassen sich ohne besondere Gefahr bis auf etwa 200 °C erhitzen (212 °C entspricht 20 bar). Bei nichtwässrigen Substanzen kann man bis etwa 30 bar, in besonderen Fällen auch höher gehen. Das hängt jeweils von der Art der eingesetzten und entstehenden Substanzen ab. Bei höherem Druck als etwa 50 bar ist es notwendig, den im Inneren des Einschlussrohres entstehenden Druck von außen dadurch zu kompensieren, dass man das Rohr mit einem dicht verschließbaren Stahlgefäß umgibt und den Zwischenraum mit einer Flüssigkeit von möglichst gleichem oder etwas höherem Dampfdruck beschickt. Wasser ist jedoch wegen seiner bei höheren Temperaturen stark angreifenden Wirkung möglichst zu meiden. Das Mantelgefäß wird so weit mit Flüssigkeit gefüllt, dass das Bombenrohr vollständig bedeckt ist, da dieses sonst leicht springt. Die Anordnung kann bis etwa

400 °C erhitzt werden. Bei wässrigen Lösungen ist jedoch dieses Verfahren nur mit Vorsicht und unter Verwendung ganz spezieller Glassorten anwendbar, da die meisten Gläser durch Wasser schon bei 300 °C in kurzer Zeit völlig zersetzt werden.

Ein Kugelbombenrohr aus Spezialglas, bei dem eine Anzahl gleichartiger Glaskugeln durch möglichst kurze Zylinderrohre gleicher Wandstärke verbunden sind, gestattet den Druck auch ohne Kompensation wesentlich über 50 bar zu steigern.

Das Erhitzen von Bombenrohren geschieht entweder in nahezu waagerechter oder auch in senkrechter Lage in einem Wasserbad oder Ölbad, wobei die Röhren mit Tuch umwickelt und an Schnüren aufgehängt werden, oder in einem elektrisch beheizten sog. Schießofen (Röhrenofen), der mit einem Splitterschutz umgeben ist.

Gut geeignet ist auch ein Aluminiumblock mit entsprechenden Dimensionen, da damit eine sehr gleichmäßige Temperaturverteilung gegeben ist. Das Bombenrohr wird zunächst mit Papier oder temperaturbeständiger Folie umwickelt, damit keine Anschnitte durch Sandkörner oder dgl. entstehen können und dann in leicht schräger Lage in ein stählernes Schutzrohr so weit hineingeschoben, dass das ein wenig höher liegende Ende etwa 2 cm hervorsieht; den Zwischenraum füllt man mit ausgeglühtem Kieselgur (nicht etwa mit Sand!). In anderen Fällen, wenn z.B. der Druck bei der zur Reaktion erforderlichen Temperatur zu hoch werden würde, steckt man nur die höher liegende Hälfte des Rohres in den Ofen, während der andere, mit der Flüssigkeit gefüllte Teil auf einer geeigneten niedrigeren Temperatur gehalten wird. Versuche dieser Art erfordern, besonders wenn sich auch Gase entwickeln, ein gewisses Maß an Erfahrung und Erprobung.

Sehr vorteilhaft ist es, wenn man die Heizung vom Nebenraum aus bedienen kann und den Versuchsraum daher während der Heizperiode nicht betreten muss. Die Aufheizzeit ist so zu regeln, dass für 100 °C Erwärmung mindestens 1,5 Stunden gebraucht werden. Die Temperatur bestimmt man entweder mit einem Thermoelement oder durch Verwendung einer Eichkurve (Spannung/Temperatur) oder noch besser durch Kombination beider Methoden. Schließlich ist auch das Abkühlen entsprechend langsam durchzuführen.

Soweit Operationen mit dem unter Druck stehenden Rohr nicht zu umgehen sind, nimmt man sie hinter einer starken Scheibe aus Sicherheitsglas mit Schutzbrille und Drahtmaske vor, wobei die Hände durch starke Lederhandschuhe mit Stulpen, notfalls auch durch Umwickeln mit Handtüchern geschützt werden. In geschlossenen Glasrohren unter hohem Druck lassen sich auch Messungen verschiedener Art durchführen, so z.B. Wägungen. Auf die Möglichkeit, Versuche dieser Art wesentlich gefahrloser im Halbmikromaßstab z.B. mit Glas- oder Quarzrohren von 1 mm innerem und 3 mm äußerem Durchmesser auszuführen, sei besonders hingewiesen.

f) Öffnen des Bombenrohres

Das Öffnen von Einschlussrohren wird grundsätzlich erst nach völligem Erkalten vorgenommen. Falls man sicher ist, dass kein Überdruck im Rohr ist, kann man es in der üblichen Weise anritzen (mindestens den halben Umfang) und durch Berühren (etwa 3 Sekunden) mit einer glühend-heißen Glasspitze absprengen. In der Regel vertreibt man aber zunächst alle Flüssigkeit aus dem Endbereich durch vorsichtiges Befächeln mit einer leuchtenden Flamme, stellt dann einen Brenner mit einer spitzen, nicht zu kleinen Sauerstoff-Flamme unmittelbar unter das Ende des Rohres und wartet in sicherer Entfernung, bis der Druck einen Ausweg gefunden hat. Wenn sich bei einer Umsetzung sehr große Gasmengen entwickeln, kann man das Rohr auf diese Weise nötigenfalls wiederholt öffnen und schließen.

Diese Methode versagt aber naturgemäß, wenn sich brennbare oder giftige Gase entwickelt haben, oder wenn das entwickelte Gas weiter verarbeitet werden soll. In diesem Fall kondensiert man das Gas durch Tiefkühlung des Bombenrohres (z.B. mit flüssigem Stickstoff) und öffnet dann erst durch Anritzen und Absprengen. Anschließend lässt man im Abzug auftauen, bzw. fängt das austretende Gas in geeigneter Weise auf. Beim Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen darf man nur so weit abkühlen, dass kein Unterdruck entsteht (Berechnung!), da sonst beim Öffnen Luft in das Bombenrohr gesaugt wird.

2.6.2. Autoklaven

Einzelheiten zur Verwendung von Autoklaven sind angegeben in (Durcharbeiten!) Literaturstelle 1, S. 594 - 598.

2.6.3. Stahlflaschen

Eine große Anzahl von Gasen kann heute Stahlflaschen entnommen werden. Im Laboratorium wird ein Gas meist nur mehr dann hergestellt, wenn es im Handel nicht beschafft werden kann oder wenn ganz besondere Ansprüche an die Reinheit des Gases gestellt werden. Die meisten Stahlflaschengase sind jedoch von ausreichender Reinheit. So enthält z. B. gewöhnlicher Linde - Stickstoff (aus der Luftverflüssigung) weniger und vor allem harmlosere Verunreinigungen als Stickstoff, den man durch Zersetzung von NH_4NO_2 herstellt.

Stahlflaschengase enthalten meist Spuren von Öldämpfen und -nebeln. Es empfiehlt sich daher, das Gas zunächst durch ein Filter aus festgestopfter Watte oder durch ein Glasfilter G 1 strömen zu lassen. Zur Beseitigung von Öldämpfen kann ein Rohr mit Aktivkohle oder Silicagel dienen. Mit der Anwesenheit von Spuren Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O) oder Luft ist fast stets zu rechnen.

Um Verwechslungen möglichst auszuschließen, sind die am häufigsten benutzten Stahlflaschen durch farbigen Anstrich (oder Farbring) gekennzeichnet. Alle Stahlflaschen mit nicht brennbaren Gasen, für die keine besondere Kennfarbe angegeben ist, sind grau (CO_2 , NH_3 , SO_2 usw.), jene mit brennbaren Gasen dagegen rot angestrichen. Besondere Kennfarben haben Sauerstoff (blau), Stickstoff (grün) und Acetylen (weiß).

Seit 1. Jänner 1998 werden Gasflaschen auch mit neuen, informativeren Kennfarben ausgeliefert, ersichtlich an der Markierung der Flaschenschulter mit 2 großen,

gegenüberliegenden "N" (siehe Informationsdatenblatt des Österreichischen Industriegasverbandes ÖIGV). *Achtung!* Die Umstellungsphase läuft derzeit bis 30. Juni 2006.

Um Unfälle zu verhindern, sind alle Flaschen, die brennbare Gase enthalten, mit einem Linksgewindestutzen versehen, die übrigen mit Rechtsgewinde. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass auch diese Vorsichtsmaßnahme nicht ausreicht; durch Überschneiden der Gewinde sind schwerste Unglücksfälle vorgekommen. Die gesetzlichen Vorschriften verlangen daher überdies Gewinde von verschiedenem Durchmesser. Beim Acetylen verwendet man einen gewindelosen Bügelverschluss. Unfälle könnten z. B. leicht eintreten, wenn ein noch mit O₂ gefülltes Druckminderventil an eine H₂ - Flasche angesetzt und auf Druck gebracht wird.

Die Größe der genormten Stahlflaschen ist sehr verschieden. Die viel benutzten großen Flaschen haben ein Leergewicht von etwa 75 kg und einen Rauminhalt von 50 l. Das Gewicht der Füllung beträgt bei 200 bar für O₂ etwa 11 kg, für H₂ nur ca. 0,7 kg. Kleine Flaschen haben bei 21 kg Leergewicht ein Fassungsvermögen von 10,7 l. Die CO₂-Füllung hat hier ein Gewicht von 8 kg; mehr ist unter keinen Umständen zulässig, weil dann die Gefahr besteht, dass die Flasche gesprengt wird, wenn sich die flüssige Phase beim Erwärmen ausdehnt. Flaschen für H₂, CO, CH₄, CO₂, NH₃ und Edelgase haben Gewindestutzen mit Whitworth - Gewinde. Für jedes der anderen Gase SO₂, N₂, O₂, N₂O, Cl₂ oder Pressluft ist Gewindedurchmesser verschieden.

Der verfügbare Gasvorrat lässt sich nur bei H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ und Edelgasen ("nicht kondensierbare Gase"), sowie bei C₂H₂ nach dem am Manometer ablesbaren Druck beurteilen. Bei Stahlflaschen, deren Füllung flüssig ist, zeigt das Manometer nur den Dampfdruck an, einerlei ob viel oder nur noch wenig Flüssigkeit vorhanden ist. Wenn das Leergewicht der Flasche genau bekannt ist, kann man den Grad der Füllung hier durch Wägung ermitteln. Ein ungefährender Anhaltspunkt ergibt sich auch, wenn man die Flasche so legt, dass der Kopfteil etwas tiefer liegt als der Fußteil und dann den Kopfteil mehrmals leicht anhebt. Die dabei auftretende Bewegung der Flüssigkeit verursacht je nach der vorhandenen Menge eine fühlbare Gewichtsverlagerung und ein deutlich hörbares Rauschen.

Gase wie NH_3 , SO_2 oder CO_2 können auch unmittelbar in verflüssigtem Zustand der Stahlflasche entnommen werden. Man legt dazu die Stahlflasche schwach mit dem Kopf nach unten geneigt - am bestem im Abzug - auf ein passendes Holzgestell, öffnet das Hauptventil und fängt die lebhaft auf siedende Flüssigkeit in einem Dewargefäß auf. CO_2 kann man auch fest entnehmen, wenn man das Hauptventil weit öffnet. Durch die momentane Entspannung wird ein Teil des CO_2 beim Austreten fest und kann mit einem Leinensack aufgefangen werden.

Beim Hantieren mit Stahlflaschen muss man einige Sorgfalt walten lassen. Die Flaschen sind vor übermäßiger thermischer und mechanischer Beanspruchung zu schützen, die zu einem Undichtwerden oder gar Abbrechen (Umfallen!) des Hauptventils führen könnte. Explosionen die dadurch oder durch Materialfehler und Korrosionsschäden ausgelöst werden, können beträchtliches Unheil anrichten. Wegen der Möglichkeit von Korrosionsschäden sind Stahlflaschen auch in regelmäßigen Zeitabständen zu prüfen (staatliche Kontrolle durch den TÜV). Man sollte eine Flasche nur mit Hilfe einer dafür vorgesehenen Karre transportieren, sie während des Gebrauchs unbedingt mit einer Schraubklammer oder Sperrkette am Arbeitsplatz befestigen und nie in unmittelbarer Nähe der Heizung oder einer Heizquelle aufstellen.

Mit dem am Kopf jeder Stahlflasche fest eingeschraubten Hauptventil, in dem eine starke, runde Dichtungsscheibe mit Hilfe einer Spindel gegen die zum Flascheninneren führende Öffnung gepresst wird, kann man den Gasstrom auf- oder abdrehen, aber praktisch nicht regulieren. Es geht daher der gesamte, sich in der Flasche befindliche Druck fast plötzlich in eine Apparatur, die man direkt an das Hauptventil anschließen würde. Daher wird außer dem Hauptventil noch ein Druckminder- oder Reduzierventil benötigt. Häufig findet dafür ein sogenanntes Nadelventil Verwendung, bei dem am Ende der Spindel eine kegelförmige Spitze angebracht wird, die in eine ebenfalls kegelförmige Erweiterung der Gaszuführung passt. Der Winkel des Ventilkegels ist ein wenig kleiner als jener der Hülse. Dieses Feinregelventil (Abb. 31) ermöglicht eine Drosselung des Gasstromes, verhindert jedoch nicht ein Platzen der Apparatur, wenn der Druck wegen einer Unterbrechung in der Gasabfuhr (Verstopfung) unzulässig hoch ansteigt. In diesem Fall geht, wenn auch langsam, wieder der volle Flaschendruck in die

Apparatur. Daher soll man dieses Ventil stets nur mit einem einfachen Überdruckventil (Tauchrohr) benutzen. Man beachte, dass oft auch bei geschlossenem Stahlflaschenventil noch langsam Gas in die Apparatur strömen kann.

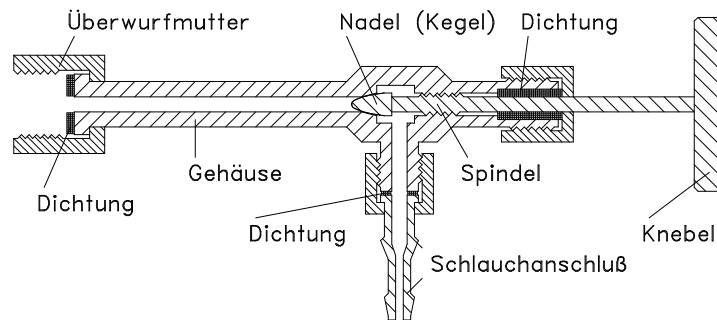


Abb. 31: Schnitt durch ein Feinregelventil

Wesentlich angenehmer zu verwenden, allerdings auch wesentlich komplizierter im Aufbau und daher für viele Gase nicht brauchbar (Korrosion) ist das in Abb. 32 gezeigte Druckminderventil. Es kann zur Regelung von Drucken bis zu etwa 6 bar und mehr verwendet werden. Man bedient sich hier der Federkraft als regelndes Element. Um Gas zu entnehmen, schließt man zunächst das am Gasauslass sitzende kleine Absperrventil, überzeugt sich, dass die Stellschraube so weit herausgedreht ist, dass sie locker sitzt und öffnet erst dann vorsichtig das Hauptventil der Flasche, so dass der in der Flasche herrschende Druck am ersten Manometer abgelesen werden kann. Darauf wird die Stellschraube langsam rechtsherum gedreht, bis sich der am zweiten Manometer ablesbare, gewünschte Gebrauchsdruck eingestellt hat. Durch das Hineindreihen der Stellschraube drückt die Feder jetzt auf den Ventilkegel und Gas strömt in die Druckminderkammer. Der Gasdruck drückt aber mit Hilfe der Membran die Feder wieder etwas zusammen und das Ventil schließt sich wieder. Strömt nun Gas nach Öffnen des kleinen Absperrventils aus, so sinkt damit der Druck in der Druckminderkammer und der Ventilkegel öffnet sich wieder. Dadurch stellt sich ein Gleichgewicht ein und es kann Gas unter konstantem Druck entnommen werden. Auch bei einer Verstopfung der Apparatur kann nun der Druck in dieser nicht über den Gebrauchsdruck steigen.

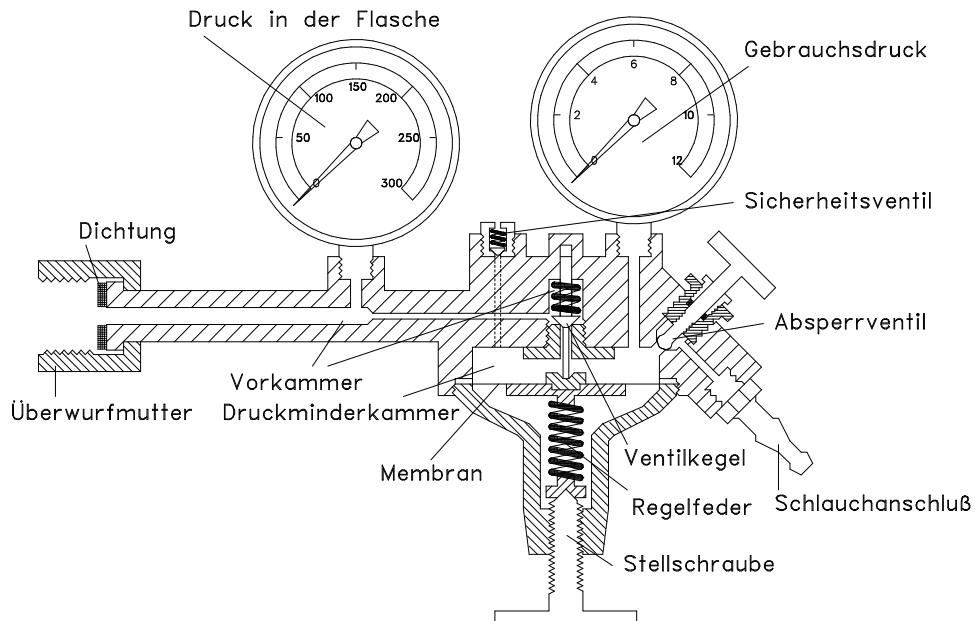


Abb. 32: Schnitt durch ein Druckminderventil

Bei der Verwendung von Sauerstoff ist zu beachten, dass dieser unter Druck ebenso wie Pressluft mit Fett oder Öl bei Zimmertemperatur explodieren kann. Daher dürfen die Ventile keinesfalls geölt oder gefettet werden. Nicht ganz ungefährlich ist überhaupt der Gebrauch von Druckminderventilen für Sauerstoff, da diese gewöhnlich eine Schließbolzendichtung aus Hartgummi und eine Membran aus Weichgummi enthalten. Dieses organische Material kann sich, besonders bei ungünstiger Konstruktion (ältere Ausführungen!), entzünden und damit eine Explosion verursachen. Man verwendet daher für Sauerstoff auf jeden Fall nur Druckminderventile neuerer Konstruktion mit der Kennzeichnung "Sauerstoff".

2.6.4. Messung höherer Drucke

Wenn es bei der Messung höherer Drucke auf große Genauigkeit ankommt, kann man sich eines Quecksilbermanometers von entsprechender Höhe bedienen. Derartige, nur für Eichzwecke in Betracht kommende Geräte wurden für Drucke bis etwa 30 bar gebaut, wobei man lange Stahlröhren in Brunenschächten aufstellte. Durch hintereinanderschalten solcher Manometer unter Übertragung des Druckes durch leichte Flüssigkeiten, wie Wasser, Toluol oder auch Gase (Kaskadenmanometer) ist eine wesentliche

Verkürzung zu erreichen. Instrumente dieser Art wurden für Drucke bis etwa 200 bar gebaut. Für genaue Messungen und Eichungen bis zu den höchsten Drucken kommt die Druckwaage in Betracht, bei welcher ein sehr genau mit nur 2 - 3 μ Zwischenraum eingeschliffener Kolben den Druck aufnimmt. Der Kolben wird mit entsprechenden Gewichten belastet und während der Messung in Drehung versetzt, um Reibungsfehler auszuschalten.

Im allgemeinen benutzt man jedoch die üblichen Plattenfedermanometer (bis etwa 40 bar) und Röhrenfedermanometer (bis 4000 bar). Instrumente dieser Art müssen öfters mit der Druckwaage nachgeprüft werden, wenn es auf größere Genauigkeit ankommt. Mäßig hohe Drucke lassen sich auch mit Hilfe eines "umgekehrten MacLeod-Manometers" oder mit einem Quarzmembranmanometer messen. Für sehr hohe Drucke wird in der Regel die Widerstandsänderung herangezogen, welche gewisse Legierungen mit möglichst kleinem Temperaturkoeffizienten wie Manganin bei Änderung des Druckes erfahren (etwa 2,3 % für je 10.000 bar). Zur Messung von Explosionsdrucken eignet sich der piezoelektrische Effekt.

2.7. REINIGUNG VON GASEN

Bei Verwendung handelsüblicher Gase sind meist Verunreinigungen enthalten, die stören können. Zur Entfernung des O₂ aus Schutzgasen wie N₂ siehe unter "Schutzgas". Eine Zusammenstellung weiterer Reinigungsmöglichkeiten siehe Literaturstelle 1.

3. HOHE UND TIEFE TEMPERATUREN

Erhitzen und Kühlen sind in der präparativen Chemie zwei sehr wichtige Arbeitsoperationen, wobei es im wesentlichen drei Gründe für die Anwendung hoher bzw. tiefer Temperaturen bei der Durchführung chemischer Reaktionen gibt:

1.) Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes:

Durch einfach thermodynamische Betrachtungen lässt sich zeigen, dass sich mit Änderung der Temperatur die Gleichgewichtskonstante K einer beliebigen chemischen Reaktion ebenfalls ändern muss. Bei Temperaturerhöhung (-erniedrigung) verschiebt sich ein chemisches Gleichgewicht nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges (Le Chatelier) nach der unter Wärmeverbrauch (-entwicklung) entstehenden Seite hin. Ganz allgemein sind demnach bei hohen Temperaturen die endothermen, bei tiefen Temperaturen die exothermen Vorgänge begünstigt.

2.) Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit

Durch Erhöhung der Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls erhöht. Nach einer Faustregel steigert eine Temperaturerhöhung um je $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen auf das zwei- bis vierfache, so dass Reaktionen, die bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Stunde ablaufen, bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ einige Tage erfordern würden. Das gleiche gilt allerdings auch für Zersetzungsreaktionen instabiler Produkte, die sich oft durch die Verwendung mäßiger oder tiefer Reaktionstemperaturen verhindern lassen

3.) Änderung des Aggregatzustandes

Schließlich kann eine Temperaturänderung erforderlich werden, wenn eine Änderung des Aggregatzustands notwendig ist, z.B. bei Arbeiten in verflüssigten Gasen, Salzschmelzen oder zur Stofftrennung (Destillation, Sublimation etc.).

In den folgenden Kapiteln finden Sie einen kurzen Überblick über die Möglichkeiten zur Erzeugung hoher und tiefer Temperaturen, sowie deren Messung. Für ein genaueres Studium sei auf die Originalliteratur verwiesen.

3.1. ERZEUGUNG MITTLERER UND HOHER TEMPERATUREN

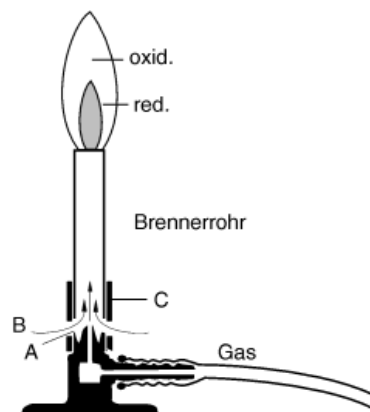
Die Herstellung und Konstanthaltung von hohen Temperaturen ist das vom Chemiker meist angewandte Mittel, um chemischen Systemen Energie zuzuführen. Die meisten im Laboratorium anfallenden Arbeiten werden dabei im mittleren Temperaturbereich bis etwa 500 °C durchgeführt, das Erhitzen von Stoffen gehört daher zu den häufigsten Standardoperationen. Darüber hinaus ist aber auch die Anwendung höherer Temperaturen bis zu mehreren 1000°C und somit der Einsatz speziell konstruierter Öfen oft unumgänglich.

3.1.1. Energiezufuhr durch Verbrennungswärme

Obwohl Gasöfen gegenüber elektrisch beheizten Modellen einige Nachteile (Explosionsgefahr, schlechtere Temperaturkonstanz, Gehalt der Ofenatmosphäre an CO₂, H₂O und eventuell SO₂) aufweisen, sind sie doch für viele präparative Zwecke brauchbar und oft einfach und relativ billig zu betreiben.

Achtung! Niemals brennbare Flüssigkeiten direkt mit gasbetriebenen Brennern erhitzen. Brandgefahr!

Man verwendet fast immer besondere Brenner, in denen meist Erdgas zunächst mit Luft oder Sauerstoff in geeignetem Verhältnis vermischt und dann zur Entzündung gebracht wird (Bunsen-, Teklu-, Mekerbrenner). Zum Erhitzen von langen Reaktionsrohren setzt man Reihenbrenner ein, die aus mehreren hintereinander angeordneten Brennern bestehen.



Schematischer Aufbau eines Bunsenbrenners:

- (A) Düse für Lufttritt
- (B) Luftlöcher
- (C) Regulierhülse

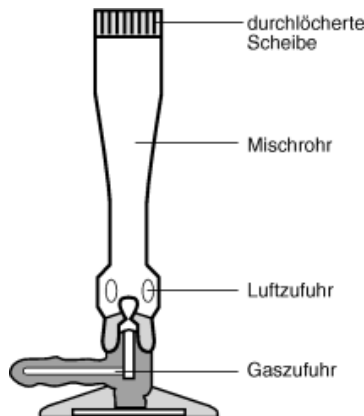


Abb.33: Mekerbrenner

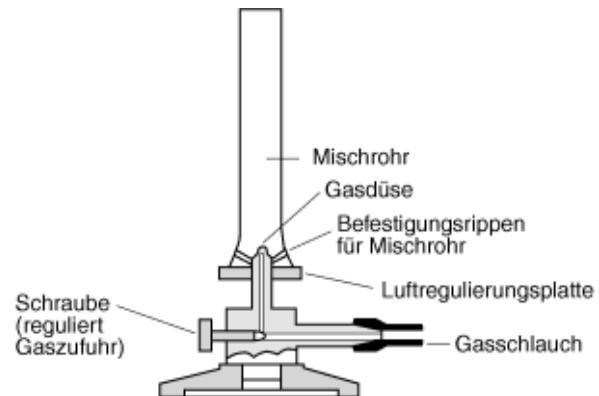
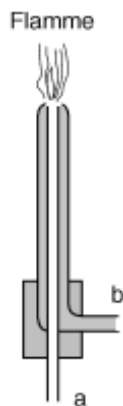


Abb.34: Teclubrenner

Bei der Verbrennung von Erdgas kann man in der Flamme des Bunsenbrenners kleine Tiegel und dergleichen auf ca. 700 °C, mit dem Teclu- oder Mekerbrenner auf 800 °C erhitzen.

In Gebläsebrennern wird Luft oder Sauerstoff in die leuchtende Gasflamme eingeblasen, wobei mit Erdgas und Sauerstoff Flammtemperaturen von 1700–1800°C erreicht werden



können. Bei Verwendung von Wasserstoff bzw. Acetylen und Sauerstoff lässt sich die Temperatur auf 3100–3300°C steigern. Für noch höhere Temperaturen existiert eine Reihe weiterer spezieller Gasgemische. Bei Verwendung von Luft sind die erreichbaren Temperaturen in der Regel niedriger, da der gesamte Stickstoff als Ballast miterwärmt werden muss.

Abb.35: Gebläsebrenner (schematisch)

3.1.2. Energiezufuhr durch elektrische Energie

Neben Gasbrennern hat die elektrische Widerstandsheizung im Laboratorium die größte Bedeutung. Als Widerstandsmaterialien werden verschiedene Metalle sowie Siliziumcarbid verwendet. Widerstandsheizungen findet man in Heizplatten, Trockenschränken, Tiegelöfen, Muffelöfen, Röhrenöfen etc. Zum verlustfreien, raschen

Eindampfen durch Wärmestrahlung auf die Oberfläche der zu verdampfenden Flüssigkeit dienen Infrarotstrahler aus Quarz oder Glas, sogenannte Oberflächenverdampfer. Aus Glasgewebe mit Heizleitereinlagen werden kissenförmige, haubenförmige oder bandförmige Hezelemente hergestellt (Heizpilze bzw. -hauben und Heizbänder), die zum Erwärmen von Kolben oder Rohrleitungen besonders geeignet sind, wenn mit feuergefährlichen Flüssigkeiten gearbeitet wird.

Bei den elektrischen Öfen unterscheidet man nach dem Material des Heizleiters und der Konstruktion verschieden Typen. Die im Labor gebräuchlichsten Modelle sollen nachfolgend kurz besprochen werden:

Drahtöfen

Drahtöfen sind Widerstandsöfen mit Wicklungen aus verschiedenen Metallen oder Legierungen als Heizleiter. Für Temperaturen bis 1.000 °C verwendet man Wicklungen aus Chromnickeldraht oder einen Draht aus einer Cr-Fe-Al-Legierung. Dauertemperaturen bis 1.300 °C werden mit Platin erreicht, welches jedoch teuer und gegen reduzierende Gase jeder Art äußerst empfindlich ist. Für Temperaturen oberhalb 1.300 °C verwendet man Molybdän- (Fp. 2.611 °C) bzw. Wolframdrähte (Fp. 3.380 °C), die aber nur in reduzierender Atmosphäre oder im Vakuum erhitzt werden dürfen.

Silitstab- oder -rohröfen

Sehr viel robuster, wenn auch weniger gut regelbar, sind Öfen mit Heizleitern aus Silit (Siliciumcarbid). Zur Beheizung eines Rohres verwendet man mehrere Silitstäbe, die parallel zur Rohrachse gelagert sind. Silitstaböfen können dauernd auf Temperaturen bis 1.400 °C gehalten werden. Man beachte beim Betrieb von Silitöfen, dass Silit als nichtmetallischer Leiter in der Wärme einen kleineren Widerstand als in der Kälte hat; man muss daher langsam erhitzen und mit steigender Temperatur die Heizspannung verringern.

Kohlerohröfen (Tamannöfen)

Bei diesen bildet ein Rohr aus Graphit (Dampfdruck bei 3.600 °C 1 bar) den Heizkörper. Wegen ihres geringen Widerstandes werden diese Öfen auch Kurzschlussöfen genannt.

Im Heizkreis benötigen sie bei etwa 10 Volt, je nach Größe, mehrere 100 bis 1.000 Ampere. Ihr sorgfältig konstruierter Aufbau erlaubt rasches Auswechseln des Kohlerohrs, dessen Lebensdauer bei hohen Temperaturen nicht sehr groß ist. Man erreicht mit ihnen leicht Temperaturen von 2.500 °C.

Induktionsöfen

Die Energie von Wechselstrom hoher Frequenz kann mittels einer Spule auf einen sich im Inneren der Spule befindlichen elektrischen Leiter, z. B. einem Tiegel aus Metall oder aus Graphit übertragen werden, der sich dadurch erhitzt. Der Vorteil dieser Öfen ist die saubere Arbeitsweise. Sie gestatten es auch, sehr rasch hohe Temperaturen bis zu 3.000 °C zu erreichen. Nachteil: Hohe Kosten.

Lichtbogenöfen

Die Lichtbogenheizung wird nur verwendet, wenn größere Substanzmengen auf sehr hohe Temperaturen bis zu 4.000 °C erhitzt werden sollen, ohne dass es auf genauer definierte Versuchsbedingungen ankommt.

3.1.3. Heizbäder

In vielen Fällen verbietet es sich, mit Brennern, Heizplatten oder auch Heizpilzen direkt zu erwärmen, da die Wärme ungleichmäßig übertragen wird (lokale Überhitzung) und die Gefahr von Entflammung hinzukommt. Man benutzt deshalb Flüssigkeits-, Luft oder Sandbäder. Für Flüssigkeitsbäder sind in nachfolgender Tabelle gebräuchliche Badflüssigkeiten zusammengestellt.

Flüssigkeit	max. Temperatur	Bemerkungen
Wasser	95°C	} Verdampfungsverluste beachten rauchen bei hoher Temperatur, brennbar
Paraffinöle	150°C	
Polyglycole	200°C	
Siliconöle	350°C	teuer, chem. inert und gefahrlos

Die Badflüssigkeit darf bei einem eventuellen Bruch des Reaktionsgefäßes nicht mit dem Inhalt reagieren. **Wasserbäder dürfen daher nicht mit Alkalimetallen verwendet werden.**

Tropft Wasser in Bäder mit Temperaturen $>100^{\circ}\text{C}$, so verspritzt es zusammen mit der Badflüssigkeit (**Verletzungs- und Brandgefahr**).

3.2. ERZEUGUNG TIEFER TEMPERATUREN

Für tiefe Temperaturen werden meist flüssige oder feste Kühlmittel verwendet, die auf Grund ihrer definierten Siede-, Schmelz- oder Sublimationstemperaturen eine konstante Temperatur gewährleisten. Gleichgewichtstemperaturen für einige gebräuchliche Kühlmittel können folgender Tabelle entnommen werden.

Kühlmittel	Gleichgewichtstemperatur	Bemerkungen
Eis	$0,00^{\circ}\text{C}$	Schmelztemperatur
Trockeneis (festes CO_2)	$-78,49^{\circ}\text{C}$	Sublimationstemperatur
flüssiger Stickstoff	$-196,81^{\circ}\text{C}$	Siedetemperatur
flüssiger Wasserstoff	$-252,33^{\circ}\text{C}$	Siedetemperatur
flüssiges Helium	$-268,93^{\circ}\text{C}$	Siedetemperatur

Um beliebige Temperaturen einstellen zu können, wird zwischen das zu kühlende Objekt und das Kühlmittel ein flüssiger Wärmeüberträger geschaltet. **Auch bei Verwendung von Eis oder Trockeneis als Kühlmedium sollte stets eine Flüssigkeit als Wärmeüberträger benutzt werden, da sonst auf Grund der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Luft nur geringe Kühlleistungen erzielbar sind.** Weiters sollte das zu thermostatisierende Gefäß vollständig vom Kältebad umgeben sein.

3.2.1. Eis-Kältemischungen

Zur Kühlung auf 0 °C verwendet man Eis, das, wenn nötig zerkleinert und mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei vermischt wird. Durch Zugabe bestimmter Salze zu fein zerkleinertem Eis kann die Temperatur bis auf –55°C gesenkt werden. Einige gebräuchliche Eis- Kältemischungen können folgender Tabelle entnommen werden.

Salz	%Salz in der Mischung	niedrigste Temperatur
KCl	25	–11°C
NH ₄ Cl	20	–16°C
NaCl	30	–21°C
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	40	–30°C
CaCl ₂ · 6 H ₂ O	60	–55°C

Die genannten Temperaturen erreicht man nur, wenn das Eis sowie die Salze gut zerkleinert vorliegen und gut durchgemischt wird. Bei Fehlen von Eis kann man auch mit Mischungen von NH₄NO₃ und Wasser (1 : 1, von +10 °C auf –20 °C) oder KSCN und Wasser (2 : 1, von +10 °C auf –25 °C) arbeiten.

3.2.2. Kältemischungen mit Trockeneis

Die weiteste Verbreitung als Kühlmittel hat Trockeneis, das in Form großer Blöcke in den Handel kommt, die in breiten Dewargefäßen aufbewahrt werden. Notfalls kann das Kühlmittel in Gestalt von CO₂ - Schnee einer Kohlendioxid-Stahlflasche entnommen werden. Man legt dazu die Flasche auf eine schräge Unterlage mit dem Kopf nach unten, bindet am Gewindestutzen einen Leinensack fest an und öffnet das Ventil weit, so dass das flüssige CO₂ unter sofortigem Übergang in gasförmige und feste Bestandteile zischend entweicht. 1 kg flüssiges CO₂ liefert allerdings nur 250-300 g CO₂ - Schnee.

Um Trockeneis als Kühlmittel zu verwenden, zerschlägt man einen größeren Brocken davon in einem Leinensack und trägt das gut zerkleinerte Produkt in kleinen Anteilen unter stetem Rühren in ein Dewargefäß mit Methanol oder Aceton ein. Erst wenn beim

Eintragen und Durchrühren kein Aufschäumen mehr zu beobachten ist, gibt man CO_2 in größeren Mengen zu, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Die tiefste erreichbare Temperatur einer solchen Mischung stimmt nicht immer mit der Sublimationstemperatur von festem CO_2 ($-78,49\text{ °C}$) überein (Einfluss von Lösungs- und Sublimationswärme). So kann beim Vermischen von CO_2 und Aceton die Temperatur auf -92 °C sinken.

3.2.3. Kältemischungen mit flüssigem Stickstoff

Mit flüssigem Stickstoff lässt sich eine Temperatur von $-196,81\text{ °C}$ erzeugen. **Mit flüssigem Stickstoff können aber nur geschlossene Systeme gekühlt werden, da in offenen Gefäßen reiner Sauerstoff kondensiert. Explosionsgefahr!**

Mit Hilfe von organischen Flüssigkeiten, in die man flüssigen Stickstoff einbringt können beliebige Temperaturen bis zu $-196,81\text{ °C}$ erzeugt werden. Der Schmelzpunkt der Flüssigkeit muss dabei unterhalb der geforderten Temperatur liegen. Bis zu etwa -96 °C verwendet man dazu hauptsächlich Methanol, Ethanol oder Aceton. Für tiefere Temperaturen sind Isopentan (bis -160 °C) oder spezielle Mischungen wie Ether/Ethanol 1:1 (bis -125 °C) oder Propylalkohol/Propan/Propylen 1:4,5:4,5 (bis -200 °C) geeignet.

3.2.4. Dewar-Gefäße

Um Kältebäder längere Zeit verwenden zu können, muss man die Wärmeeinstrahlung und -leitung in den Aufbewahrungsgefäßen auf ein Minimum reduzieren. Man verwendet daher doppelwandige, innen verspiegelte, möglichst hochevakuierte (10^{-5} mbar) Glasgefäße aus Duran- oder Pyrexglas, die zum Schutz vor Implosionen mit einem Blechmantel umgeben sind.

Beim Arbeiten mit Dewar Gefäßen sind unbedingt Schutzbrillen zu tragen.

Flüssiger Stickstoff darf nur in völlig saubere und trockene Dewar Gefäße eingefüllt werden, sonst besteht Implosionsgefahr.

Größere Transportgefäße sind aus Metall. Zum kurzzeitigen Kühlen eignen sich aber auch einfache Gefäße aus Polystyrolschaum (Styropor), die durchaus eine ausreichende Wärmeisolation bieten und aus Verpackungsmaterial leicht selbst hergestellt werden können.

3.3. TEMPERATURMESSUNG

3.3.1. Flüssigkeitsthermometer

Flüssigkeitsthermometer sind die meistbenutzten Thermometer und von etwa -200 °C bis 1200 °C verwendbar. Bei allen Flüssigkeitsthermometern wird der Unterschied zwischen der thermischen Ausdehnung der Thermometerflüssigkeit und des Thermometerwerkstoffes, meist Glas, zur Temperaturmessung benutzt. Die untenstehende Abbildung zeigt den Aufbau typischer Flüssigkeitsthermometer.

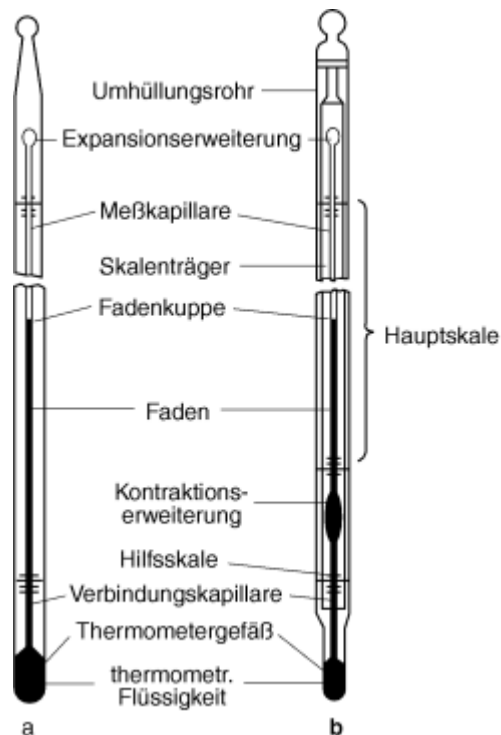


Abb. 36: Stab- und Einschlussthermometer

a) Stabthermometer: hergestellt aus einem starkwandigen Kapillarrohr mit außen aufgeätzter Teilung. Die Skala ist aber sehr bald abgegriffen und erschwert die Ablesung

b) Einschlussthermometer: eine Milchglasskala ist zusammen mit der Thermometerkapillare in ein dünnwandiges Glasrohr eingeschlossen und am oberen Ende fest mit diesem verbunden

Die Schmelz- bzw. Siedetemperatur der Flüssigkeit begrenzt den Einsatzbereich eines Flüssigkeitsthermometers. Die folgende Tabelle zeigt die Arbeitsbereiche einiger Thermometerflüssigkeiten:

Flüssigkeit	Arbeitsbereich
Propan/Propylenmischung	-200°C - Raumtemperatur
Isopentan	-180°C - Raumtemperatur
n-Pentan	-130°C - Raumtemperatur
Amylalkohol	-110°C - Raumtemperatur
Toluol	-110°C - Raumtemperatur
Quecksilber	-39°C - 800°C

Unter den Thermometerflüssigkeiten nimmt Quecksilber eine Sonderstellung ein, da es die Glaswand nicht benetzt, einen großen Temperatureinsatzbereich und eine geringe Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Der Siedepunkt von Hg bei 1 bar liegt bei 356,7°C; durch Druckverschiebung des Siedepunktes kann das Quecksilber-Thermometer aber auch bei höheren Temperaturen verwendet werden. Für $T > 150^\circ\text{C}$ ist in der Kapillare oberhalb der Hg-Kuppe ein inertes Gas mit Druckfüllungen bis 100 bar enthalten. Die Temperaturbegrenzung dieser Thermometer ist durch die Explosionsgefahr bzw. die Haltbarkeit des Glases gegeben. Für hohe Temperaturen kann man als Thermometerflüssigkeit Gallium (Fp. $+29,5^\circ\text{C}$, Kp. 2.664°C) oder Galliumlegierungen verwenden. Quarzthermometer dieser Art können bis 1.200°C , kurzzeitig sogar bis 1.400°C verwendet werden. Für Temperaturen unter 0°C sind eingefärbte organische Flüssigkeiten geeignet. Da diese Flüssigkeiten die Glaswand benetzen, darf man das Thermometer nur langsam abkühlen, andernfalls können sich große Nachlauffehler ergeben. **Achtung! Tieftemperaturthermometer nicht plötzlich abkühlen, da sonst der Faden abreißen kann und das Thermometer somit unbrauchbar ist.**

3.3.2. Widerstandsthermometer

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Festkörpern wird ebenfalls zur Temperaturmessung genutzt. Bei den Drahtwiderstandsthermometern wird der mit steigender Temperatur ebenfalls steigende Widerstand eines Metalldrahtes, meist aus Pt, als Messgröße benutzt. Der als Messfühler dienende elektrische Widerstand wird in guten thermischen Kontakt mit der Messstelle gebracht. Durch eine Eichmessung wird jeweils die zum Widerstand des Thermometers zugehörige Temperatur bestimmt. Vorteile dieser Meßmethode sind unter anderem die geringe Trägheit der Messfühler und die hohe Messgenauigkeit in einem weiten Temperaturbereich. So sind Platindrahtwiderstandsthermometer von -250°C bis 600°C ohne weiteres einsetzbar. Zur Temperaturmessung können aber auch Halbleiterelemente verwendet werden, in denen der negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes von Halbleiterwerkstoffen ausgenutzt wird. Verwendung finden unter anderem Mischungen von Schwermetalloxiden, aber auch Graphit oder Germanium. Halbleiterthermometer besitzen eine sehr hohe Messgenauigkeit (Auflösung $< 10^{-4}$ K).

3.3.3. Thermoelemente

Thermoelemente sind die am häufigsten benutzten elektrischen Thermometer im Temperaturbereich von 1 K bis 3000 K. Die Messunsicherheit ist zwar größer als die von Widerstandsthermometern, Thermoelemente sind aber einfacher herzustellen, räumlich sehr klein, haben kürzere Ansprechzeiten und zur Messung benötigt man nur ein hochohmiges Voltmeter. Thermoelemente sind zur Erzeugung von elektrischen Spannungen geeignete Leiterkreise, die jeweils aus wenigstens zwei verschiedenen Metallen bestehen. Wenn deren Lötstellen auf unterschiedliche Temperaturen gebracht werden, entsteht im Leiterkreis ein Thermostrom (Thermoelektrizität), dessen Größe von den verwendeten Metallen und der Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen abhängig ist, weshalb Thermoelemente zur Temperaturmessung geeignet sind. Die

Metallkombinationen bezeichnet man als Thermopaare. Am häufigsten werden verwendet:

für tiefe Temperaturen: Au-Fe/Chromel u. Kupfer/Wolfram-Rhenium

für Raumtemperatur: Kupfer/Konstantan

für Temperaturen bis 800°C: Eisen/Konstantan

für Temperaturen bis 1600°C: Platin/Platin-Rhodium

für Temperaturen bis 2000° Iridium/Iridium-Rhodium

für Temperaturen bis 3100° Wolfram/Wolfram-Molybdän.

3.3.4. Gasthermometer

Das Gasthermometer ist das wichtigste Gerät zur Messung thermodynamischer Temperaturen von -270°C bis 1100 C . Gemäß der allgemeinen Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ kann bei konstantem Volumen die Druckänderung (häufiger Einsatz) oder bei konstantem Druck die Volumenänderung (seltener) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Gasthermometer bilden in den Eichämtern den Standard, mit dem andere Thermometer geeicht werden.

3.3.5. Dampfdruckthermometer

Hier wird der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit mit einem Quecksilbermanometer gemessen und aus der bekannten Temperatur-Dampfdruck-Abhängigkeit die Temperatur des untersuchten Objektes ermittelt. Dampfdruckthermometer haben sich im Laboratorium vor allem zur Messung tiefer Temperaturen im Bereich von ca. -215°C bis 0°C bewährt.

3.3.6. Temperaturmessfarben

Als Temperaturmessfarben bezeichnet man Stoffe, die auf die Oberfläche eines Körpers aufgebracht bei einer bestimmten Temperatur ihre Farbe ändern. Der Einsatzbereich liegt zwischen 40 °C bis 650 °C. $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ schlägt z.B. bei 45 °C von gelb nach hellrot um. Temperaturmessfarben erlauben Temperaturmessungen mit einer Genauigkeit von ± 5 K.

3.3.7. Strahlungspyrometer

In Strahlungspyrometern wird die von einem glühenden Körper ausgesandte Strahlung über ein Linsensystem gesammelt und ihre Intensität gemessen. Da die Intensität und die Helligkeit des von einem erhitzten, festen Körper ausgestrahlten Lichts mit dessen Temperatur steigt, kann so die Temperatur des Objektes gemessen werden. Strahlungspyrometer werden für Temperaturen zwischen 700 °C und 3.500 °C verwendet.

4. ANHANG: GLAS

Glas: Amorpher Körper, d.h. nur mehr Reste eines regelmäßigen Aufbaues sind zu erkennen. In Hohlräume sind Metallionen eingelagert, die die jeweiligen Eigenschaften des Glases bedingen.

Geforderte Eigenschaften von Glas:

- * Leichtigkeit der Verarbeitung
- * Verwendbarkeit bei hoher Temperatur
- * Verschmelzbarkeit mit anderen Werkstoffen
- * Temperaturwechselbeständigkeit
- * Mechanische Festigkeit
- * Chemische Widerstandsfähigkeit
- * Chemische Reinheit
- * Bestimmte optische Eigenschaften
- * Elektrisches Isolationsvermögen
- * Preis

4.1. EINTEILUNG DER GLÄSER

Einteilung nach der Verarbeitbarkeit:

- * lange Gläser
- * kurze Gläser

Einteilung nach der Zusammensetzung:

- * Quarzglas bzw. Quarzglas
- * Borsilicatgläser (75 – 80 % SiO_2 , 7 – 16 % B_2O_3)
- * Alumosilicatgläser (20 – 22 % Al_2O_3)
- * Alkali-Erdalkaligläser
- * Bleisilicatgläser (bis 50 Gew.-% PbO)

Einteilung nach der Härte:

	Ausdehnungskoeff. [grad^{-1}]
* weiche Gläser	$80 - 100 \cdot 10^{-7}$
* harte Gläser	$30 - 50 \cdot 10^{-7}$
* Spezialgläser	verschiedene
* Quarzglas	$6 - 7 \cdot 10^{-7}$

Beispiele für harte und weiche Gläser:

weiche Gläser	Firma (Kennung)	verschmelzbar mit
AR - Glas	Glaswerke Ruhr (graugrün)	} GW 16/III Thüringer {
GW - Glas	Glaswerke Wertheim	
Normalglas 16/III	Schott & Gen. (weinroter Kennstreifen)	
Thüringer Glas		

harte Gläser	Firma (Kennung)	verschmelzbar mit
Geräteglas 20	Schott & Gen. (blauer, beim Erhitzen schwarzer Kennstreifen)	} untereinander
Jenaertherm	Schott (roter Streifen)	
Duran 50	Schott (schwach gelbgrün)	
Pyrex	Corning Glass Corp. (gelbgrün)	

Im Labor werden meist Duran 50 und Pyrex-Gläser verwendet (hart, relativ lang, gut temperaturwechselbeständig).

4.2. VERARBEITUNG VON GLAS

Gleichartige Glasrohre, etc. miteinander verschmelzen:

Glas muss staubfrei und fettfrei sein, weil es sonst beim Erhitzen entglast, d. h. das Glas wird trüb (teilweises Auskristallisieren, Cristoballit entsteht). Glas darf keinerlei auch noch so kleine Sprünge enthalten, da diese beim Erhitzen weiter springen. Schmelzstellen sorgfältig entspannen.

Prakt. Tipp: Bombenrohr: Beim Entspannen zuerst O₂ abschalten, dann langsam Pressluft weg und zuletzt mit leuchtender Gasflamme mindestens 3 Minuten entspannen.

Zwei verschiedene Glassorten zusammenschmelzen:

Zwischen zwei verschiedenen Glasarten Übergangsstücke verwenden - sog. Schachtelhalme (dünne Ringe verschiedener Glassorten, die sich jeweils in ihren physikalischen Eigenschaften wie Ausdehnungskoeffizient, etc. nur geringfügig unterscheiden).

4.3. MECHANISCHE FESTIGKEIT (WIDERSTANDSFÄHIGKEIT)

Hängt sehr stark von der Formgebung ab (wenig auf Zugfestigkeit beanspruchbar, viel besser ist die Druckfestigkeit). Dünnwandige Erlenmeyer- oder Standkolben darf man aus diesem Grund nie evakuieren - sie können implodieren (auch im Wasserstrahlvakuum!). Ausnahmen sind Saugflaschen mit genügend großer Wandstärke. Für Apparaturen die evakuiert werden, sollen nur Rundkolben verwendet werden, da der Druck der auf 1 cm² Oberfläche lastet ca. 1 kg ist.

Die Verwendbarkeit bei hohen Temperaturen: Pyrex bis 670 °C, Quarz bis 1.000 °C.

Wenn Apparaturen evakuiert sind, dürfen sie wegen der Plastizität des heißen Glases nicht so hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

4.4. CHEMISCHE WIDERSTANDSFÄHIGKEIT

Durch genormte Angaben, die sogenannten hydrolytischen Klassen, die Säure- und die Laugenklassen charakterisiert:

5 Hydrolytische Klassen:

1	Wasserbeständiges Glas	Duran, Pyrex, Supremax, Geräteglas 20
2	Resistentes Glas	
3	Härteres Apparateglas	AR
4	Weicheres Apparateglas	
5	nicht resistentes Glas	

3 Säureklassen:

1	säurefest	Pyrex, Duran, AR
2	schwach säurelöslich	
3	mäßig säurelöslich	Supremax

3 Laugenklassen:

1	schwach laugenlöslich	
2	mäßig laugenlöslich	AR, Duran
3	stark laugenlöslich	Pyrex, Supremax

Allgemeine Aufstellung:

	H ₂ O	Säure	Lauge
Duran	1	1	2
Supremax	1	3	3
Pyrex	1	1	3
AR	3	1	2

Quarz: Am widerstandsfähigsten gegenüber Wasser und Säuren, es wird aber von alkalisch reagierenden Lösungen stark angegriffen.

4.5. GLASVERBINDUNGEN - SCHLIFFE

Möglichkeiten Glasverbindungen herzustellen:

1. Verschmelzen
2. Schläuche
3. Verkitten
4. Schliffe
5. Stopfen

Arten von Schliffen:

- * Planschliffe
- * Zylinderschliffe
- * Kegelschliffe = Normalschliff NS
- * Kugelschliffe KS
- * Klare Präzisionsverbindungen KPV (völlig glatte, feuerpolierte Oberfläche)

Größe der Schliffe wird durch Kurzzeichen angegeben:

Kugelschliffe: z. B. KS 29/15, KS 40/25.

Die gängigsten Normschliffe werden in 4 Hauptreihen eingeteilt:

Reihe 0: Sog. Langschliffe für Hochvakuumarbeiten

Reihe 1: Gängige Schliffe für Laborarbeiten (die häufigsten sind NS 14,5/23 und NS 29/32, für große Apparaturen auch NS 40/45. Sie existieren von NS 5/9 bis NS 100/80).

Schliffe der Reihen 2 und 3 werden für Maßkolben verwendet.

Schliffverbindungen aus verschiedenen Materialien:

Schliffhülse soll aus dem Material mit dem größeren Ausdehnungskoeffizienten sein !

4.6. SCHMIERMITTEL FÜR SCHLIFFE UND HÄHNE

Ramsayfett:

Preiswert, für Arbeiten im Hochvakuum bedingt geeignet.

Apiezonfett:

Bedeutend teurer, bedeutend resistenter gegen aggressive Chemikalien.

Lithelen:

Keine Temperaturabhängigkeit seiner Konsistenz (bei relativ hohen und niedrigen Temperaturen verwendbar), gegen Lösungsmittel und aggressive Gase empfindlich.

Siliconfett:

Schmierfähigkeit bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen nicht besonders gut, relativ resistent.

Teflonfett:

Relativ schlechte Schmierfähigkeit, wird kaum angegriffen.

Fettfreie Schmiermittel:

Kapsenberg Schmiere: Aus geschmolzenem Zucker und Glycerin.

Graphit

Spezielle Kitte:

Picein: Gegen Säuren, Basen und wässrige Lösungen beständig, nicht aber gegen organische Lösungsmittel.

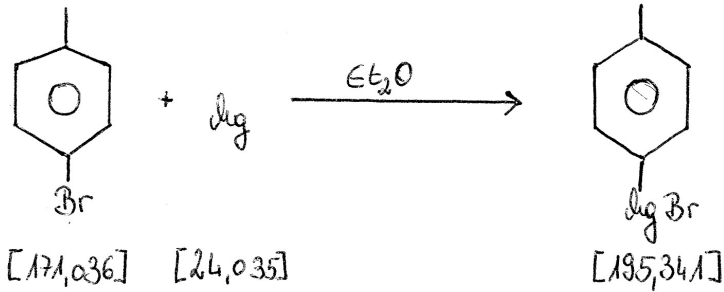
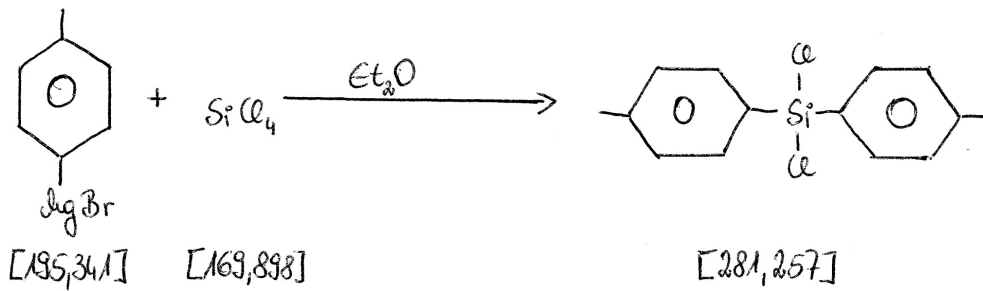
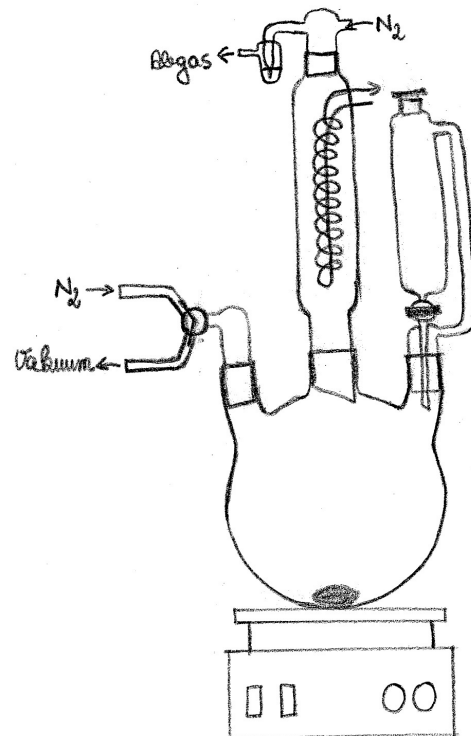
5. LITERATURVERZEICHNIS

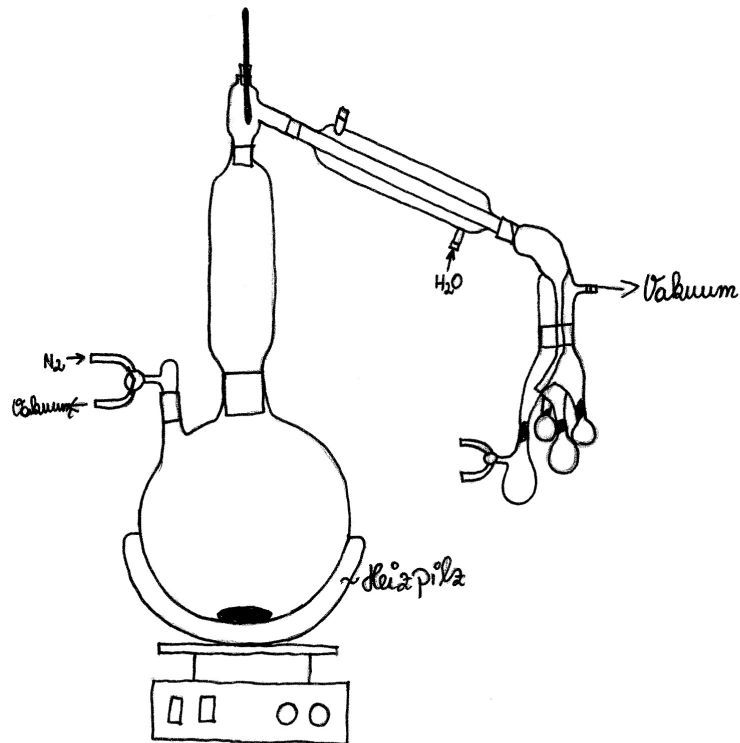
1. H. Lux, Anorgan.-chem. Experimentierkunst, J. A. Barth-Verlag, Leipzig, 1970.
2. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, (Zweite, umgearbeitete Auflage: Band I) 1960, (Band II) 1962; (Dritte, umgearbeitete Auflage: Band I) 1975, (Band II) 1978, (Band III) 1981.
3. W. A. Herrmann and G. Brauer, Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 1 - 8, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1996 - 1997
(Fortsetzung der "Brauer" - Bände, Lit. 2)
4. H. Hecht, Präparative Anorganische Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 1951.
5. F. Umland und K. Adam, Übungsbeispiele aus der Anorganischen Experimentalchemie, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1968.
6. R. Arendt und L. Dörmer, Technik der Experimentalchemie, Quelle u. Meyer-Verlag, Heidelberg, 1962.
7. J. Friedrichs, Das Glas im chem. Laboratorium, Springer-Verlag, Berlin, 1960.
8. B. L. Karger, L. R. Snyder and C. Horvath,
An Introduction to Separation Science, John Wiley and Sons, New York, 1973.
9. D. F. Shriver, The Manipulation of Air-sensitive Compounds, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
10. D. F. Shriver and M. A. Drezdhan, The Manipulation of Air-sensitive Compounds, John Wiley and Sons, New York, 1986.
11. A. Golloch, H. M. Kuß und P. Sartori, Anorganisch Chemische Präparate, Walter de Gruyter, Berlin - New York, 1985.

12. B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer und D. Walther, Anorganische Synthesechemie, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
13. E. Riedel, Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin, New York, 1994.
14. Organikum, verschiedene Auflagen und Verlage.

1.) Reaktionsgleichungen:

12.02.2003 - 18.02.2003

1. Reaktion:2. Reaktion:2.) Apparaturskizzen:



3.) Ansatzmenge:

	Menge [g]	mol	Äqu	Dichte [g/l]	Menge [ml]
4-Bromdibutyl	300,0	1,7540	1	1,390	216
Ag-Späne	56,68	2,4556	1,4	-	-
SiCl ₄	149,0	0,8770	0,5	1,483	100

Annahme: Vollständiger Umsatz zur Grignardverbindung!

1) Berechnung:1₁ Reaktion:

$$\frac{300}{171,036} = 1,7540 \text{ mol 2-Bromolucyl}$$

$$1,7540 \cdot 1,4 = 2,4556 \text{ mol Ag-Späne}$$

$$2,4556 \cdot 24,036 = \underline{\underline{59,68 \text{ g Ag-Späne}}}$$

$$\frac{300}{1,390} = \underline{\underline{216 \text{ ml 4-Bromolucyl}}}$$

1₂ Reaktion:

$$\frac{17560}{2} = 0,877 \text{ mol SiCl}_4$$

$$0,877 \cdot 168,898 = 149 \text{ g SiCl}_4$$

$$\frac{149}{1483} = \underline{\underline{100 \text{ ml SiCl}_4}}$$

2) Durchführung:

Die Apparatur (Skizze A) wurde ausgeheizt. Anschließend noch zweimal evakuiert und mit N_2 gefüllt. Under N_2 -Gegenstrom wurden die Ag-Späne und 1,5 l Cl_2O in den 2l-Dreifachhalskolben gefüllt. Das 4-Bromolucyl wurde in einem warmen H_2O -Bad verflüssigt ($T_f = 26-29^\circ C$), mit 100 ml Cl_2O verdünnt und ebenfalls under N_2 -Gegenstrom in den Tropftrichter überführt. Ein Cl_2 -Bad wurde bereitgestellt.

Um die Reaktion zu starten wurde langsam gerührt, 10 ml des 4-Bromolucyls auf einmal zugegeben und mit der Deadgew. leicht erwärmt. Nach dem Anspringen (Ag. wurde nicht durch) wurde so langsam zugegeben, dass sich ein konstanter Rückfluss einstellte. Nach vollständiger Zugabe (Ag. verfärbt sich grün-braun) das 4-Bromolucyls wurde über Nacht auf Rückfluss erhitzt.

Am nächsten Tag wurde die Lsg. in den Tropftrichter der ebenfalls ausgeleitet und mit N_2 gefluteten Apparatur (Skizze 2) mit Hilfe einer Kapillare übergedrückt. Das Tetraäthylstan wurde im Bleizug (HCl!) in eine Messur gefüllt und mit 500 ml Et_2O im 3l-Dreihalskolben vorgelegt. Es wurde ein Eisbad unter dem Kolben gestellt und gerührt. Die Grignardverbindung wurde anschließend langsam zugegeben (Lsg. verfärbte sich gelb und ein weißes Salz fiel aus). Nach vollständiger Zugabe wurde über Nacht auf Rückfluss erhitzt.

Am nächsten Tag wurde der Reaktionsfortschritt mittels GC (da-Programm) überprüft.

Die Lsg. wurde mit Hilfe einer Kapillare in einen ausgeleiteten und mit N_2 gefluteten 3l-Zweihalskolben übergedrückt. Das zurückgebliebene Salz wurde zweimal im N_2 -Gegenstrom mit je 100 ml Et_2O gewaschen. Das Lösungsmittel wurde in Apparatur 3 abdestilliert (Varmeldruck, N_2 -Atmosphäre) und die zurückgebliebene Lösung verfärbte sich rot-bräun. Die Vorlage wurde im N_2 -Gegenstrom abgeleitet und gegen eine Destillationsspinne mit vier Fraktionen (zwei 250 ml Siloxankolben und zwei 100 ml Dreihalskolben) gewechselt. Der Destillationsübergichter wurde entfernt, der Rückfluss eingeschaltet und unter Rühren die Apparatur langsam evakuiert (Ölpumpe).

Destillationsprotokoll:

Zeit [min]	Kopftemp. [°C]	T [mbar]	Fraktion	Bemerkungen
0	21	5	1	Lsg. schäumt über den 2. mit Luft
5	22	5	1	
10	22	5	1	
14	22-67	7	1	Ts steigt schnell, erster Tropfen (farblos, klar)
21	75	5	1	es tropft keine Lsg. mehr
25	76	5	1	

Zeit [min]	Kapillare [cm]	p [mbar]	Temperatur [°C]	Bemerkungen
30	74	5	1	
32	74-188	8	2	Vorlage auf Silikonkollben gedreht, erster Tropfen (farblos, klar)
33	189	8	2	Produkt kristallisiert im Kähler aus; Kühlung wurde abgelehrt; mit Heißgun erwärmt, bis alles geschmolzen war; mit Luftkühlung fertig dargestellt
35	190	8	2	
40	192	7	2	
43	182-168	5	3	T sinkt rasch; auf Kollben 3 gedreht; kein Produkt mehr; Dest. abgebrochen

Der Reisepflanz wurde auf fern und die Apparatur langsam mit N_2 geflutet. Nach dem Abkühlen der Apparatur in N_2 -Atmosphäre wurde das Produkt in Kollben 2 (farblos, klar) mittels GC (de-Programm und $StxO$ als Lösungsmittel) auf seine Reinheit überprüft. Dieses zeigte, dass nach der Destillation das Nebenprodukt vom Dichlordi-p-tolylsilylan (Kollben 2) vollständig abgetrennt war. Der Kollben wurde in Blaufolie (UV-Schutz) im Kühlschrank gelagert.

6. Ausbeute:

• Theoretische Ausbeute: $0,877 \text{ mol } Te_2SiCl_6 \hat{=} 246,7 \text{ g } Te_2SiCl_6$

• Praktische Ausbeute: Kollben 2 (rot) $286,53 \text{ g}$

Kollben 2 (klar) $167,25 \text{ g}$

$119,28 \text{ g} \hat{=} 0,424 \text{ mol } Te_2SiCl_6 \hat{=} 48,35\% \text{ d. Th.}$

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einfache Reinigungs- und Trennoperationen	1
1.1. Filtrieren, Absaugen, Zentrifugieren	1
1.1.1. Filtrieren	1
1.1.2. Absaugen	2
1.1.3. Zentrifugieren	4
1.2. Kristallisieren, Umkristallisieren, Festlegen der Bedingungen	6
1.2.1. Umkristallisieren	7
1.2.2. Fraktionierte Kristallisation	10
1.2.3. Kristallzüchtung	11
1.3. Sublimation	13
1.4. Destillation	14
2. Arbeiten in geschlossenen Systemen	21
2.1. Schutzgas	21
2.2. Trocknen	23
2.3. Vorbereiten einer Reaktion unter Schutzgas	26
2.4. Diverse Arbeitsoperationen unter Schutzgas	28
2.5. Vakuum	32
2.5.1. Vakuumerzeugung	32
2.5.2. Arbeiten unter Vakuum	34
2.5.3. Vakuummessung	38
2.6. Druck	40
2.6.1. Bombenrohr	40
2.6.2. Autoklaven	48
2.6.3. Stahlflaschen	48
2.6.4. Messung höherer Drucke	52
2.7. Reinigung von Gasen	53

3. Hohe und tiefe Temperaturen	54
3.1. Erzeugung hoher Temperaturen	55
3.1.1. Verbrennung	55
3.1.2. Elektrische Heizung	56
3.1.3. Heizbäder	58
3.2. Erzeugung tiefer Temperaturen	59
3.2.1. Eis-Kältemischungen	60
3.2.2. Kältemischungen mit Trockeneis	60
3.2.3. Kältemischungen mit flüssigem Stickstoff	61
3.2.4. Dewar - Gefäße	61
3.3. Temperaturmessung	62
3.3.1. Flüssigkeitsthermometer	62
3.3.2. Widerstandsthermometer	64
3.3.3. Thermolemente	64
3.3.4. Gasthermometer	65
3.3.5. Dampfdruckthermometer	65
3.3.6. Temperaturmessfarben	66
3.3.7. Strahlungspyrometer	66
4. Anhang: Glas	67
4.1. Einteilung der Gläser	67
4.2. Verarbeitung von Glas	69
4.3. Mechanische Festigkeit (Widerstandsfähigkeit)	69
4.4. Chemische Widerstandsfähigkeit	70
4.5. Glasverbindungen - Schliffe	71
4.6. Schmiermittel für Schliffe und Hähne	72
5. Literaturverzeichnis	73
6. Musterprotokoll	75