

Ein neuer Sublimationsapparat mit Glasfrittenmasse.

Von **Arnulf Soltys**.

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz.

(Eingelangt am 1. April 1930.)

Obwohl die Literatur über Sublimationsapparate sehr umfangreich ist, so hat sich dieses elegante Verfahren im Laboratorium doch nicht so durchgesetzt, wie man es erwarten sollte. Die Ursache dafür mag wohl darin gelegen sein, daß man in vielen Fällen gar nicht erwartet, daß die betreffende Substanz überhaupt dieser Reinigungsmethode zugänglich ist, und andererseits darin, daß die Sublimation von sehr schwer flüchtigen Verbindungen in den meisten Apparaten sehr lange Zeit beansprucht. Unter sehr schwer flüchtigen Substanzen sind solche gemeint, welche man gewöhnlich als nicht flüchtig betrachtet, obwohl R. KEMPF¹⁾ erstaunlich tiefe Temperaturen für die untere Verdampfungsgrenze gefunden hat. Er bestimmte z. B. die Sublimationstemperatur von Strychnin zu 103°, Alizarin 45°, Stearinsäure 38°.

Der einfachste Apparat zur Sublimation von Substanzmengen der Größenordnung 5 bis 30 mg, wie man sie etwa zur organischen Mikroelementaranalyse benötigt, besteht aus einem geraden Glasrohr, in das die Substanz in einem Schiffchen eingeführt wird. Diese Vorrichtung, die an Einfachheit nichts zu wünschen übrig läßt und sich als recht brauchbar erwies, weist vor allem den Mangel auf, daß die durchgeführte Luft nur über die Oberfläche des Sublimationsgutes im Schiffchen hinwegstreicht und sich nicht

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem., **62**, 284 (1923).

vollständig mit seinen Dämpfen sättigt, so daß die maximale Sublimationsgeschwindigkeit nicht erreicht werden kann.

Dieser Umstand veranlaßte mich, nach einem Mittel zu suchen, diesen Mangel zu beheben. Ein solches bot sich in der Anwendung von Glasfrittenmasse als Trennungsschicht zwischen Sublimationsgut und Sublimat. Das Sublimationsgut wird auf die Glasfrittenplatte aufgetragen und so der durchgeführten Luft Gelegenheit geboten, die Substanz im Bereiche des ganzen Rohrquerschnittes zu durchstreichen, wodurch die größte Sublimationsgeschwindigkeit erreicht wird.

Der Apparat²⁾ (Abb. 1) besteht aus einem 14 cm langen und 12 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasrohr, das in der Mitte die Glasfrittenmasse eingeschmolzen trägt. Das eine Ende hat einen Ansatz, der zum Evakuieren mit der Pumpe dient. In den Teil, der den Ansatz trägt, wird ein Kühler eingeschoben, der die in der Abbildung angedeutete Form haben muß, damit sich das Sublimat nur an dem verzüngten Teile des Kühlers ansetzen kann. Damit erreicht man, daß beim Herausziehen des Kühlers das Sublimat am verzüngten Teile des Kühlrohres mit der inneren Rohrwandung nicht in Berührung kommt und dort keine Substanz hängen bleiben kann. Vom anderen Ende her wird die fein gepulverte Substanz auf die Frittenmasse aufgetragen und mit einem Asbestscheibchen in ihrer Lage festgehalten; das Sublimationsrohr wird mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den eine Kapillare führt. Der Herstellung dieser Kapillare ist einige Sorgfalt zu widmen. Wenn die Kapillare zu weit ist, wird das Sublimat zu weit fortgetragen; wenn sie zu eng ist, sublimiert leicht etwas Substanz zurück. Man prüft die Kapillare am einfachsten so, daß man, die ausgezogene Spitze unter Wasser haltend, vom weiten Ende stark in sie hineinbläst. Es sollen mohnkorngroße Blasen in rascher Aufeinanderfolge aufsteigen.

Der Apparat liegt so im Erhitzungsblock, daß sich die Frittenmasse gerade in seiner Mitte befindet. Gewöhnlich genügt die größte Frittenmasse G 1 vollauf; es wäre jedoch möglich, daß man für ganz fein pulverige Substanzen eine solche von kleinerer Korngröße (G 2) verwenden müssen. Die hier angegebenen

²⁾ Die Apparate wurden geliefert von Schott & Gen., Jena.

Maße sind so gehalten, daß man sich zum Erhitzen des Sublimationsrohres des PREGL'schen Regenerierungsblockes bedienen kann. Es ist vorteilhaft, den Kupferblock mit einer Asbestscheibe zu bedecken, weil es sonst leicht vorkommen kann, daß der obere Teil des Sublimationsrohres weniger erhitzt wird als der untere

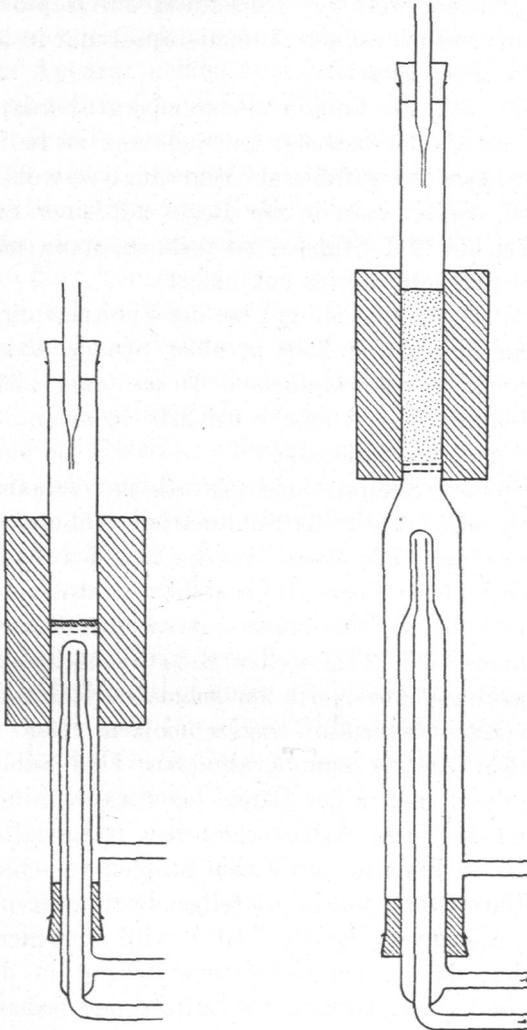


Abb. 1.

Abb. 2.

($\frac{1}{2}$ der nat. Größe.)

und die Substanz dann von der Unterseite viel rascher wegsублимиert als von der darüberliegenden Schicht.

Wenn man auf den Sublimationsrückstand noch Wert legt oder bei höherer Temperatur nach Entfernen des ersten Sublimats noch weiter sublimieren will, so darf man das Vakuum nur sehr vorsichtig aufheben, weil der Rückstand durch plötzliches Einlassen von Luft zurück an den Gummistöpsel und in die Kapillare geschleudert werden kann.

Es empfiehlt sich, die Sublimationstemperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Substanz zu halten. Da man für die anschließend auszuführende Mikroanalyse wohl 5 bis 10 mg brauchen wird, so hat man in der Regel mit einer Sublimationsdauer von drei bis fünf Stunden zu rechnen, wenn man etwa 10° unterhalb des Schmelzpunktes sublimiert.

Als Beispiel sei angegeben, daß bei der Sublimation von Strychnin bei 20 mm Druck und 230° in einer Stunde 13 mg Sublimat erhalten wurden. Bei gewöhnlichem Druck und 230° in einer Stunde nur 4 mg. Alizarin lieferte bei 220° in einer Stunde 70 mg leuchtend rot gefärbte Kristalle.

Das Prinzip des Sublimationsapparats mit Glasfrittenschicht läßt sich auch mit Vorteil zur Sublimation größerer Mengen von Substanz verwenden. Für diese Zwecke hat der Apparat die in Abb. 2 wiedergegebene Form. Er besteht aus einem 12 cm langen und 12 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasrohr, an das ein ebenso langes, aber 2 cm weites Rohr angeschmolzen ist. An der Übergangsstelle, aber noch im schmalen Rohranteil, ist die Platte aus Glasfrittenmasse eingeschmolzen. Der weite Rohranteil hat einen Ansatz zum Evakuieren. Das Sublimationsgut wird fein gepulvert und in der Länge bis etwa 4 cm in den Teil A eingeführt und mit dem Asbestscheibchen festgehalten, ohne es zu pressen. Dieses Ende ist mit einem Stopfen verschlossen, durch den die Kapillare führt, welche dieselben Bedingungen zu erfüllen hat, wie oben angegeben. In den Teil B wird entweder ein Kühler eingeführt oder, da die Querschnittserweiterung in diesem Rohr eine wesentliche Verlangsamung des Luftstromes bedeutet, nur von außen mit feuchtem Filtrierpapier gekühlt, in welchem Falle man das offene Ende statt mit dem Innenkühler mit einem soliden Kautschukpfropfen verschließt.

Die eingeschmolzene Glasfrittenplatte darf nicht aus dem Kupferblock herausragen, weil sich sonst in ihr Sublimat ansetzen und sie dadurch verstopfen kann. Auch hier sind die Maße für die Verwendung des PREGL'schen Regenerierungsblockes berechnet. Um eine gleichmäßige Sublimation zu erreichen, ist hier das Bedecken des Regenerierungsblockes mit einer Asbestscheibe aus den oben angegebenen Gründen unbedingt erforderlich.

Mit diesem Apparat gelang beispielsweise die Sublimation von 2 g Berylliumazetat ($\text{Be}_4\text{O}[\text{CH}_3\text{COO}]_6$) bei 250° und 20 mm in 30 Minuten. Dabei wurde so vorgegangen, daß aus käuflichem Berylliumoxyd durch öfteres Abdampfen mit Eisessig erhaltene amorphe Berylliumazetat im Exsikkator getrocknet und nach dem Pulvern in den Apparat eingeführt wurde. Bei 250° geht die Sublimation recht flott vonstatten und gibt ohne weiteres ein weißes Sublimat, das sich bei der Analyse als vollkommen rein erwies.

Die Anwendung des Vakuums ist durchaus nicht unbedingt erforderlich; man kann die beiden angegebenen Apparate auch zur Sublimation bei gewöhnlichem Druck benützen, wenn man statt der Kapillaren ein Glasrohr einsetzt und durch dieses einen Strom von Luft oder eines indifferenten Gases mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 ccm pro Sekunde durchleitet. Die Sublimationsgeschwindigkeit ist bei 20 mm Druck etwa dreimal so groß als bei gewöhnlichem Druck und derselben Temperatur. Bei der Sublimation im Vakuum erhält man kompakte Sublimate, während die Sublimation bei gewöhnlichem Druck flaumige Kristallaggregate ergibt. Bei der Sublimation unter gewöhnlichem Druck und Durchleiten eines Gases muß für gute Kühlung ganz besonders gesorgt werden, weil die Substanz sonst zu weit mitgerissen wird und dadurch Verluste entstehen können.