Destillieren im Vakuum

Wenn Sie keine Splitter ins Gesicht bekommen wollen...

Grundsätzlich besteht beim Arbeiten mit Vakuum die Gefahr einer Implosion, die zu Verletzungen durch Glassplitter oder Kontakt mit freigesetzten Chemikalien führen kann. Dabei ist die Wirkung praktisch unabhängig davon, ob eine Wasserstrahlpumpe oder eine Hochvakuumpumpe verwendet wird.

- Verwenden Sie keine angeschlagenen Glasgeräte, z.B. Kolben mit „Sternchen“
- Bauen Sie die Apparatur spannungsfrei auf! Dazu gehört, dass Sie nicht mehr Klemmen installieren, als zum zuverlässigen Festhalten der Apparatur notwendig sind. Wie Sie wissen, trägt nur die unterste Klammer, wird also fest angezogen, alle übrigen stützen nur ab!
- Verwenden Sie ausschließlich Heizbäder! Nur diese gewährleisten einen milden gleichmäßigen Wärmefluss wohingegen mit Heizpilzen leicht extreme thermische Spannungen erzeugt werden können.
- Arbeiten Sie hinter einer Schutzscheibe! (Geschlossener Frontschieber des Abzuges.)
- Eine Schutzbrille muss getragen werden.

Merke: Spannungen im Kolben sieht man nicht - egal ob sie thermisch oder durch falsches Klammern bedingt sind. Gefährliche thermische Spannungen entstehen auch, wenn bei hoher Destillationstemperatur weiterhin mit fließendem Leitungswasser gekühlt wird. Ab 120 °C Siedetemperatur kühlt man deshalb mit stehendem Wasser, ab 160 °C wird das Wasser sogar ganz abgelassen und mit Luft gekühlt. Nehmen Sie keinen Anstoß daran, dass das Destillat in diesem Fall heiß ist - die Destillationsdämpfe werden dennoch zuverlässig kondensiert.

Maßnahmen gegen Siedeverzüge

sind unerlässlich! Dabei sind „normale Siedesteine“ völlig unbrauchbar, weil sie im Vakuum rasch ihre Wirkung verlieren. Es stehen spezielle Steine zur Verfügung, die auch im Vakuum funktionieren. Einfacher ist es, den Kolbeninhalt kräftig mit dem Magnetrührer durchzurühren. Das Magnetrührstäbchen muss dazu groß genug sein. Eine häufige Ursache für Siedeverzüge liegt darin, dass zu schnell und zu hoch geheizt wird (Badtemperatur übersteigt z.B. die Regeltemperatur, weil die Heizplatte zu heiß eingestellt ist) oder zuerst geheizt und

dann das Vakuum angelegt wird. **Merke: Zuerst Vakuum anlegen, dann heizen, und zwar zumindest in der Nähe des Siedepunktes langsam aufheizen.**

Was vor Beginn einer Vakuumdestillation zu tun ist:

Da es sich bei den in den Praktika darzustellenden Substanzen in der Regel um bekannte Verbindungen handelt, existieren hierfür Literaturwerte. Suchen Sie diese Werte vor dem Beginn der Destillation heraus! (Zum Anfertigen des Protokolls müssen Sie das sowieso nachschlagen, es handelt sich also um keine zusätzliche Arbeit.) Nur so können Sie beurteilen, ob das, was da gerade destilliert, schon ihr Produkt oder noch irgendein Vorlauf ist! In Praktikumslehrbüchern finden Sie Diagramme, mit denen sich die Literaturangabe auf den in Ihrer Apparatur aktuell herrschenden Druck extrapolieren lässt. Es versteht sich von selbst, dass dazu in Ihrer Apparatur ein Manometer installiert sein muss. Es ist dabei nicht besonders tragisch, dass der am Manometer abgelesene Druck oft nicht sehr genau ist. (Man kann nämlich davon ausgehen, dass der in der Apparatur vorliegende Druck höher ist, als der vom Manometer angezeigte. Schlaue Praktikanten erinnern sich hier an Begriffe aus der physikalischen Chemie wie „mittlere freie Weglänge“ und wissen, dass sie diesen Fehler durch möglichst kurze und weite (nicht lange) Schlauch- und Glasverbindungen minimieren können.) Eine Abweichung von 10 °C vom erwarteten Siedepunkt ist daher im allgemeinen noch kein Anlass zur Beunruhigung. Generell gilt: Je kleiner der Druck, desto größer die mögliche Abweichung. Wer jetzt glaubt, dass man dann ja doch auf das Manometer verzichten kann, ist auf dem Holzweg!! Das leidige Übel jeder Vakuumdestillation sind nämlich Druckschwankungen, die, wie wir ja wissen, auch den Siedepunkt schwanken lassen. Eine Entscheidung, ob ein erhöhter Siedepunkt nun auf das Überdestillieren einer neuen Fraktion oder aber nur auf einen erhöhten Druck zurückzuführen ist, ist also nur bei gleichzeitiger Verfolgung des Druckes möglich. Im übrigen verrät sich das Vakuum leider weder durch Farbe noch durch Geruch. Gerade bei dem Anfänger ist daher die arglose Überzeugung, dass nach dem Anschalten der Pumpe sich da wohl schon ein wenig Vakuum in der Apparatur ansammeln wird, oft ein pures Wunschdenken (doch davon mehr im übernächsten Kapitel).

Welche Apparatur für welches Vakuum?

Membranpumpen und Wasserstrahlpumpen bringen ungefähr dasselbe Vakuum. Wegen der Umweltbelastung sollte nur noch in Ausnahmefällen Wasserstrahlvakuum verwendet werden. Im Praktikum ist eine zentrales Vakuum vorgesehen, das von Membranpumpen erzeugt wird. Für Hochvakuum stehen Ölpumpen zur Verfügung. Es gibt kleine Pumpen mit einem

Enddruck von ca. 0,1 mbar und große Pumpen mit einem Enddruck von ca. 0,01 – 0.001 mbar, die auf einem Pumpenstand montiert sind.

Was ist bei Ölpumpen zu beachten

Beim Einsatz einer Ölpumpe muss die zu jeder Pumpe beigelegte Betriebsanweisung beachtet werden.

Vom Gebrauch der Manometer:

Im Praktikum steht für das Wasserstrahlvakuum (15-20 mbar) ein grob messendes Vakuummeter zur Verfügung, das auf eine Woulffe`sche Flasche aufgesetzt (Glaslager) wird. Für das zentrale Vakuum (ca. 10 mbar) steht eine Anzeige am Abzug zur Verfügung. Für das Hochvakuum stehen Pumpstände zur Verfügung, die mit digitalen Manometern ausgestattet sind.

Was tun, wenn das Vakuum schlecht ist?

Die Mehrheit der Praktikanten bekommen ihre erste Vakuumdestillationsapparatur nicht dicht, so dass von Vakuum zunächst keine Rede sein kann. In dieser Situation lassen sich die Praktikanten in zwei Gruppen unterteilen. Die einen stehen hilflos vor ihrem Gewirr an Kabeln, Schläuchen und Kolben, während die anderen wesentlich pfiffiger sind und versuchen, das Leck zunächst einmal wie folgt einzukreisen:

- Der von der Pumpe zur Destillationsapparatur führende Schlauch wird abgeklemmt (mit der Hand umknicken und fest zusammendrücken). Dabei wird für eine Dauer von etwa 10 Sekunden das Manometer beobachtet. Verbessert sich der Druck, so ist das Leck in dem von der Pumpe abgetrennten Teil der Apparatur zu suchen. Wenn nicht, dann befindet sich der Fehler auf dem Weg von der abgeklemmten Stelle bis zur Pumpe. Soweit möglich, kann man das Abklemmen an den verschiedenen zur Pumpe führenden Schläuchen wiederholen und damit das Leck weiter eingrenzen.

Folgende typische Leckagen treten meistens auf:

- Die Schliffe sind nicht fest verbunden. Häufig rutscht beim Aufbau der Apparatur vorn der Kühler ungewollt aus dem Destillationsaufsatz, wenn hinten die Vorlagekolben angeschlossen werden. Seltener: Die Schliffe schließen nicht dicht, weil ein Feststoff eingefüllt wurde, der an den Schliffwänden haften geblieben ist. Manchmal wird auch ungenügend oder gar nicht gefettet.

Abhilfe: Nach dem Zusammenbau alle Schliffe nochmals kontrollieren, ob sie fest zusammenstecken und die Schliffe so gefettet sind dass sie im oberen Bereich rundum klar und durchsichtig sind! Gegen ungewolltes Aufspringen von Schliffen helfen Schliffklemmen.

- Die Schlauchverbindungen sind undicht. Häufige Ursachen: Es werden rissige oder zu weite Schläuche verwendet. Rissige Stellen sitzen meist am Schlauchende und können daher manchmal abgeschnitten werden. Ansonsten muss der Schlauch ausgetauscht werden. Ein zu weiter Schlauch dichtet auch dann nicht, wenn man Draht herumwickelt oder grammweise Schlifffett zwischen die Verbindung schmiert. Man kann einen weiten Schlauch mit einem engen Schlauch verbinden mit geeigneten Verbindern, die zur Verfügung stehen. Die Schläuche müssen stramm auf den Oliven sitzen! Schlauchleckagen verraten sich meist dadurch, dass das Vakuum stark schwankt, wenn man die Schläuche anfasst und bewegt. **Verschraubte Oliven aus Kunststoff sind oft ein Problem und müssen immer überprüft werden.**

  Sehr kleine Leckagen an den Schlauchverbindungen kann man mit etwas Glycerin abdichten, welches man aus einem zweckmäßigerweise vorrätig zu haltenden Tropffläschchen in die Verbindung träufelt. Dies betrifft auch schlecht dichtende Gummistopfen, z.B. bei Woulfe`schen Flaschen. Das Beträufeln mit Glycerin ist eine Standardmaßnahme.

- Im Ölpumpenvakuum: Die Kühlfalle ist verstopft. Dies passiert meistens, wenn vor Beginn der Destillation noch größere Mengen niedrig siedender Lösungsmittel vorhanden waren. Abhilfe: Heizung absenken, Vakuum aufheben und die Kühlfalle auftauen und entleeren. Achtung: Wenn Sie das Manometer zwischen Kühlfalle und Pumpe geschaltet haben, anstatt direkt an der Apparatur zu messen, können Sie diesen Fehler nicht sehen, weil das Manometer weiterhin das Pumpenvakuum anzeigt!

- Die Pumpe ist defekt. Auf die Pumpe sollte der Verdacht zuletzt fallen (Ein Defekt ist nicht so häufig, außerdem ist die Überprüfung mit teilweisem Ab- und Umbau verbunden.) Fällt der Verdacht doch auf die Pumpe, so muss diese direkt an das Manometer angeschlossen werden. Bei Ölpumpen ist meist das Öl durch ein niedrig siedendes Lösungsmittel verunreinigt und muss ausgetauscht werden. Membranpumpen benötigen gelegentlich neue Ventile für die Pumpenkammer. Bei Wasserstrahlpumpen ist der Defekt oft nicht so leicht zu erkennen. Manchmal erreichen diese nämlich noch ein gutes Endvakuum, haben jedoch eine derart verminderte Saugleistung, dass kleinste Leckagen das Vakuum erheblich verschlechtern. Es kommt also hier bei der Überprüfung mehr darauf an, wie schnell die Pumpe ihr Endvakuum erreicht. Gut ziehende Wasserstrahlpumpen erkennt

man auch am Klang, sie haben „Biss“ (An einer intakten Pumpe ausprobieren!) Schlecht ziehende Wasserstrahlpumpen können fast immer leicht repariert werden. Meist ist die Ursache eine durch die Lösungsmitteldämpfe aufgequollene Rückschlagsicherung, die für ein paar Pfennige ausgewechselt werden kann (Assistent). Manchmal ist auch die Düse durch ein Kalkkörnchen verstopft, und es genügt einfaches Zerlegen und Reinigen.

Es blubbert schon beim Evakuieren, obwohl noch gar nicht geheizt wird.

Meist werden Reaktionen in einem niedrig siedenden Lösungsmittel durchgeführt, welches vor der Vakuumdestillation am Rotationsverdampfer abzuziehen ist. Manchmal sind hinterher noch Spuren vorhanden, welche dann beim Evakuieren aufsieden. Ist das Aufsieden zu stürmisch bzw. beruhigt sich nicht nach wenigen Augenblicken, so hilft nichts, als die Lösungsmittelreste nochmals ausgiebig am Rotationsverdampfer abzuziehen. **Vorsicht im Ölpumpenvakuum**: Die Kühlfalle wird in diesem Falle stark belastet, da die abdestillierten Lösungsmitteldämpfe dort ausgefroren werden. Ergänzen Sie ständig den verflüchtigten Stickstoff! Taut die Kühlfalle auf, weil der Stickstoff verbraucht ist, landet der Kühlfalleninhalt mit großer Geschwindigkeit in der Pumpe, wo er die Pumpleistung drastisch minimieren oder sogar einen Pumpenschaden anrichten kann! **Diese kann besonders dramatische Folgen haben, wenn in die Kühlfalle Luft (Sauerstoff) gesogen worden ist. Beim Kontakt des flüssigen Sauerstoffs mit dem Pumpenöl kann es zu einer heftigen Explosion kommen**.

Achten Sie darauf, dass die Kühlfalle nicht verstopft!

ACHTUNG: Auch wenn eine Kühlfalle korrekt zwischengeschaltet ist, können leicht flüchtige Anteile zu Beginn der Destillation in die Pumpe gezogen werden. Man kann dies gut erkennen anhand des feinen Nebels, der in Leitungen zur Pumpe gezogen werden. Besonders problematisch ist des bei aggressiven Dämpfen wie $SOCl_2$, weil diese die Pumpe schädigen. Es kann von Vorteil sein, die Pumpe nur ganz kurz durch Umlegen des Sperrventilhebels, der oberhalb jeder Pumpe montiert ist, an der Apparatur saugen zu lassen und dies mehrfach zu wiederholen, damit die leicht flüchtigen Anteile in den Kühlfallen verbleiben.

„Ich destilliere schon seit 5 Stunden, ohne dass etwas passiert!“

Dies passiert nicht nur bei Anfängern des öfteren. Die Zeit ist nicht etwa nur sinnlos vertan, sondern wahrscheinlich haben Sie dabei auch einen Teil Ihres Produkts thermisch zersetzt („totgebraten“) was sich unschwer an der dunkler werdenden Farbe der Mischung erkennen lässt.

- Minimieren Sie die Dauer der thermische Belastung so weit wie möglich! Trotzdem müssen Sie bei fraktionierenden Destillationen **langsam** destillieren. (Zu schnelles Destillieren nennt man im Laborjargon: „Umgießen am Siedepunkt oder thermisches Umfüllen.“ Überlegen Sie selbst, warum!)
- Heizen Sie erst dann an, wenn das Vakuum befriedigend ist!
- Die Anheizphase dauert je nach Arbeitstemperatur und Destillationsvolumen einige Minuten bis maximal eine Stunde. Destilliert danach immer noch nichts, unternehmen Sie etwas! Lethargisches Zuwarten hilft jetzt nichts! Wenn Sie keine Idee haben, fragen Sie Ihren Assistenten!
- Ist der zu erwartende Siedepunkt auch im Vakuum noch sehr hoch, so kann es sein, dass die Heizleistung des Bades nicht ausreicht oder der Dampf schon im aufsteigenden Teil der Apparatur bereits wieder vollständig kondensiert. Sie erkennen das am sichtbaren Rücklauf! Außerdem ist die Apparatur dann meist nur bis zu der Höhe heiß, die der Dampf maximal erreicht. Sie können also eine relativ scharfe heiß/kalt-Grenze fühlen. Abhilfe besteht in der Verminderung der Wärmeabstrahlung, zum Beispiel durch Umwickeln des Destillationsaufsatzes mit Alufolie. **Wenn Sie eine Kolonne verwenden, muss diese von vornherein gut isoliert werden, weil sie sonst funktionslos ist und lediglich wie ein Rückflusskühler wirkt**. (Siehe Lehrbücher!) Auch die Temperaturverluste des Heizbades kann man minimieren, indem man das Bad rund um den eintauchenden Kolben mit Alufolie abdeckt. Beachten Sie aber die maximale Betriebstemperatur Ihres Heizbades! (Pluriol max. 200 ^{o}C, Silikonbäder 250 ^{o}C und mehr)

<u>Richtiges Belüften der Apparatur</u>:

Evakuierte Apparaturen sind grundsätzlich erst nach Abkühlen und dann ganz langsam zu belüften. Mögliche Gefahren bei zu schnellem Belüften sind:

- Es kommt zu einer Verpuffung, indem sich die einströmende Luft mit den noch heißen Dämpfen der Apparatur zu einer explosiven Mixtur vermischt. Die Zündung der Mischung kann allein durch die schnelle Gasbewegung erfolgen, die bekanntlich zu elektrostatischen Aufladungen führen kann.
- Es kommt zu einem heftigen Verspritzen von Apparaturinhalten
- Das Belüften hat durch eine **separate Belüftungsmöglichkeit** (bei den Pumpständen und bei den Rotationsverdampfern zeigen lassen) und nicht etwa durch das Abschalten der Pumpe zu geschehen. Bei Verwendung einer Membranpumpe ist dieser Fehler noch relativ harmlos, da es meist nur einfach zu lange dauert, bis das Vakuum aufgehoben ist.

Bei Ölpumpen droht allmähliches Zurücksteigen des Pumpenöls in die Apparatur. Dreht man das Wasser an einer Wasserstrahlpumpen ab, ohne zuvor zu belüften, so können rasch erhebliche Mengen Wasser in die Apparatur gelangen.