

# **Einführung in die apparativen Methoden in der Organischen Chemie**

Ein Tutorial zum Organischen Praktikum als Hypertextsystem

Erstellt von P. Kreitmeier, Universität Regensburg, März 2001

basierend auf einem Skript von

S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, Universitäten Regensburg, Würzburg

## **Kapitel 3      Destillation**

- 3.1. [Physikalische Grundlagen](#)
- 3.2. [Einstufendestillation](#)
- 3.3. [Mehrstufendestillation \(Rektifikation\)](#)
- 3.4. [Destillation azeotroper Mischungen](#)

Die Destillation ist die vielseitigste Methode zur Reinigung von Flüssigkeiten und zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen. Voraussetzung ist, daß sich die Substanzen ohne Zersetzung bei Normaldruck oder im Vakuum verdampfen lassen.

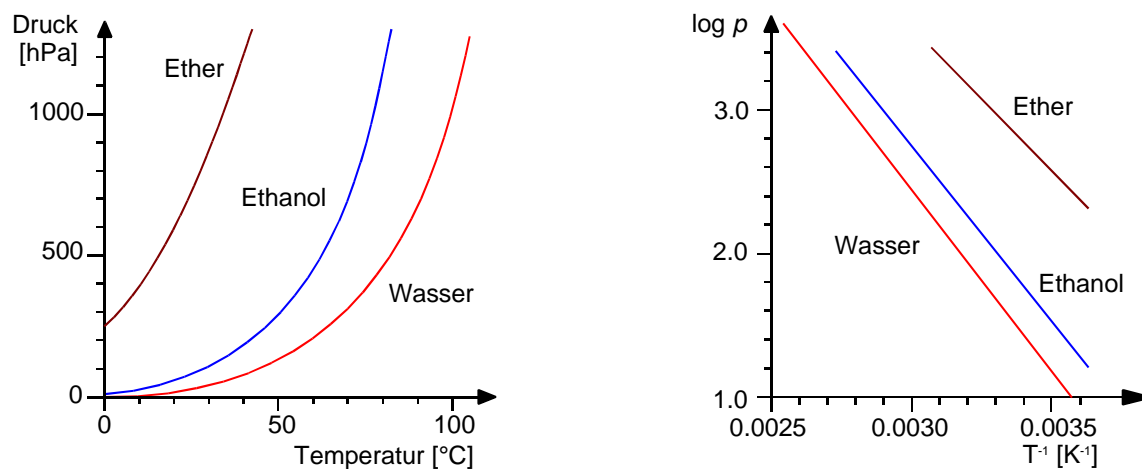
### 3.1. Physikalische Grundlagen

Die wesentlichen physikalischen Zusammenhänge wurden bereits im Abschnitt 2.2 bei der Diskussion des Siedepunkts besprochen:

Die Moleküle einer Flüssigkeit sind beweglich, ständig entweichen Moleküle durch die Flüssigkeitsoberfläche in den umgebenden Gasraum (*Verdampfung*) und kehren wieder in die Flüssigkeit zurück (*Kondensation*).

In einem *abgeschlossenen System* stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Kondensation ein; jede Flüssigkeit besitzt einen charakteristischen, von der Temperatur abhängigen Dampfdruck. Mit steigender Temperatur steigt auch der Dampfdruck einer Verbindung (Abb. 3.1 und Tab. 3.1). Erreicht der Dampfdruck einer Substanz den äußeren Druck des Systems geht sie vollständig in die Gasphase über.

Abb. 3.1: Dampfdruckkurven von Diethylether, Ethanol und Wasser



In einem offenen System kann sich bei einer konstanten Temperatur der entsprechende Dampfdruck nicht einstellen, da die Gasphase "unendlich groß" ist: Es wird ständig Substanz von der flüssigen Phase in die Gasphase gebracht. Die dazu nötige Energie heißt *Verdampfungsenthalpie* ( $\Delta H_{\text{verd}}$ ).

Die Destillation benutzt die Störung des thermodynamischen Gleichgewichts um Flüssigkeiten zu trennen oder zu reinigen: Durch die apparative Anordnung ist es möglich, die kondensierende Flüssigkeit aus dem System abzutrennen, dadurch wird der Destillationskolben zum offenen System. Die Verdampfungsenthalpie wird durch die Heizung des Destillationskolbens aufgebracht.

Tabelle 3.1: Dampfdrucke verschiedener Substanzen. Im Bereich der grau unterlegten Bereiche sind die Substanzen bei Normaldruck gasförmig.

Temperatur T (°C)	Dampfdruck (hPa [Torr])									
	Wasser		Diethylether		Ethanol		n-Pentan		n-Heptan	
0	6.10	[4.58]	246.6	[185]	16.0	[12]	244	[183]	14.6	[11]
10	12.28	[9.21]	389.2	[292]	32.0	[24]	376	[282]	28	[21]
20	23.3	[17.5]	589	[442]	58.6	[44]	560	[420]	48	[36]
30	42.4	[31.8]	862	[647]	105	[79]	814	[611]	77	[58]
40	73.7	[55.3]	1228	[921]	180	[135]	1164	[873]	123	[92]
50	123.3	[92.5]	1702	[1277]	296	[222]	1590	[1193]	188	[141]
60	199.1	[149.4]			470	[353]	2139	[1605]	279	[209]
70	311.5	[233.7]			722	[542]	2824	[2119]	403	[302]
80	473.3	[355.1]			1084	[813]	3645	[2735]	569	[427]
90	700.8	[525.8]			1582	[1187]	4662	[3498]	785	[589]
100	1013	[760.0]					5878	[4410]	1060	[795]
110	1433	[1075]							1398	[1049]
120	1986	[1490]							1026	[1367]
Sdp. bei (1013 hPa / 760 Torr)	100 °C		34.6 °C		78.3 °C		36.2 °C		98.4 °C	

## 3.2. Einstufen-Destillation

Bei der Destillation wird die zu destillierende Flüssigkeit, das *Destillationsgut*, in einer geeigneten Destillationsapparatur zum Sieden erhitzt. Der entweichende Dampf wird so kondensiert, daß das *Destillat* nicht in den Destillationskolben zurückfließt, sondern in einer *Vorlage* aufgefangen wird.

Einstufen-Destillation: Einmaliges Verdampfen und Kondensieren der zu destillierenden Flüssigkeit.

Für die Destillation sollte die Siedetemperatur im Bereich von 30-150 °C liegen; bei höherer Temperatur besteht häufig die Gefahr der Zersetzung des Destillationsgutes, bei tieferer Temperatur ist die Kondensation der Dämpfe recht aufwändig.

Eine Verbindung mit hohem Siedepunkt z.B. 300 °C bei Normaldruck (1013 hPa bzw. 760 Torr), wird man deshalb zweckmäßig bei vermindertem Druck, z.B. 0.01 hPa, Siedepunkt 150 °C, destillieren (siehe auch Abschnitt 3.2.3).

Zur Verminderung des Drucks in der Destillationsapparatur verwendet man je nach angestrebten Druckbereich verschiedene Vakuumpumpen ([siehe 3.2.3](#)):

- Wasserstrahlpumpenvakuum (Grobvakuum): 16-19 hPa (12-14 Torr)
- Ölpumpenvakuum (Feinvakuum):  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  hPa (Torr)
- Öldiffusionspumpenvakuum (Hochvakuum):  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  hPa (Torr)

In Abbildung 3.2 und 3.3 werden die einfachen Standard-Destillationsapparaturen und abgebildet und beschrieben; diese Apparaturen können sowohl für die Destillationen bei Normaldruck als auch bei verminderten Drucken verwendet werden.

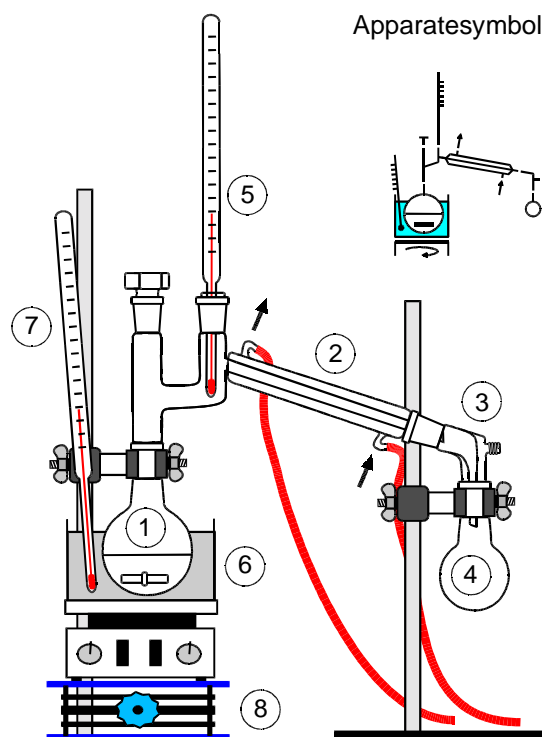
### 3.2.1. Aufbau und Inbetriebnahme einfacher Destillationsapparaturen

Eine einfache Destillation ist nur bei Flüssigkeiten mit sehr hoch siedenden Verunreinigungen oder zum Abdestillieren von Lösungsmittel aus Lösungen mit hoch siedenden Stoffen sinnvoll.

Während der Destillation müssen Siedeverzüge im Destillationskolben unbedingt vermieden werden! Deshalb gibt man von Anfang an entweder Siedesteine oder einen Magnetrührstab in den Destillationskolben. Um eine Massenbilanz erstellen zu können müssen Vorlagekolben und Destillationskolben (am besten mit Magnetrührstab oder Siedesteine) vor dem Einbau gewogen (tariert) werden.

Man beginnt beim Aufbau mit dem Anklammern des *Destillationskolbens* (1); er muß in einer solchen Höhe eingespannt werden, daß Heizquelle und Heizbad rasch und mühelos nach unten entfernt werden können. Dazu verwendet man zweckmäßig eine Laborhebebühne (8), mit der sich die Heizquelle zusammen mit dem Heizbad (6) einfache in der Höhe verstellen und vollständig von der Apparatur entfernen läßt. Anschließend wird der *Vorlagekolben* (4) an einer zweiten Stativstange geklammert und die Destillationsbrücke (2) mit dem geraden Vorstoß (3) aufgesetzt (s. Abb. 3.2). Die gesamte Destillationsapparatur muß spannungsfrei (Bruchgefahr!) sein.

Abb. 3.2: Einfache Destillationsapparatur



Die Kühlwasserschläuche werden so angeschlossen, dass das frische Kühlwasser von unten in den *Liebigkühler* einströmt (*Gegenstromprinzip*) und mit Schlauchklemmen gesichert. Danach auf Dichtigkeit überprüft. Dabei darf das Heizbad nicht unter der Apparatur stehen, um bei einer möglichen Undichtigkeit Wasserspritzer im Ölbad zu verhindern.

Erst jetzt wird das abgewogene Destillationsgut mit Hilfe eines Trichters in den Vorlagekolben gefüllt. Zuletzt wird die gerade Schlifföffnung mit einem Glasstopfen verschlossen, das Thermometer (5) aufgesetzt (die Quecksilberkugel muss knapp unterhalb des Ansatzrohrs sitzen, nur dann kann sie vom Dampf vollständig umspült werden, Thermometer mit einer Schliffklammer sichern) und ein Heizbadthermometer (7) zur Messung der Badtemperatur befestigt.

Da in jeder Destillationsapparatur eine der Größe der Apparatur entsprechende Menge Destillationsgut zurückgehalten wird (*Retentionsvolumen*), muß die Größe der Apparatur an die Menge des Destillationsguts angepaßt werden: der Destillationskolben sollte mindestens zur Hälfte, maximal zu zwei Drittel gefüllt sein, der Vorlagekolben muss an die zu erwartende Destillatmenge angepasst werden.

Die seitliche Oliven- bzw. Schrauböffnung am Vorstoß (3) darf nicht verschlossen werden. Sie dient dem Druckausgleich bzw. dem Anschluss an eine Vakuumleitung (vgl. Kap. 3.2.3). Nie im völlig abgeschlossenen System destillieren! Explosions- und Feuergefahr durch Überdruck in der Apparatur.

### Vor Beginn der Destillation:

Der Kühlwasserfluss wird vorsichtig eingestellt: bei zu starkem Wasserdurchfluss durch den Kühler besteht die Gefahr, daß die Wasserschläuche abplatzen. Bei der Verwendung von Ölbädern als Heizbad kann Wasser in das heiße Öl gelangen, das durch das verdampfende Wasser explosionsartig herausgeschleudert werden kann (Brand- und Verletzungsgefahr!).

Der Destillationskolben wird bis zum Schliffansatz in das noch kalte Heizbad eingetaucht. So wird ein maximaler Wärmekontakt gewährleistet. Bei höhersiedenden Flüssigkeiten sollte der Destillationsaufsatz durch Umwickeln mit Aluminiumfolie gegen Wärmeverluste geschützt werden. Dadurch vermeidet man die Kondensation des Destillationsgutes bereits im oberen Teil des Destillationskolbens bzw. im Destillationsaufsatz.

Bei der Destillation von hochentzündlichen, giftigen oder aggressiven Substanzen unter Normaldruck wird auf die Olive am Vorstoß ein Schlauch aufgezogen, der hinter die Abzugsprallwand geführt wird. Die Entzündung von nichtkondensierten Dämpfen durch offene Flammen oder heiße Oberflächen wird so vermieden.

Bei umweltschädlichen oder reaktiven Substanzen ist die Adsorption der freiwerdenden Stoffe mit jeweils geeigneten Methoden vorzuziehen.

### Durchführung der Destillation:

Das Heizbad wird langsam bis zum Sieden des Destillationsgutes aufgeheizt, dabei muss die Apparatur und die Temperatur des Heizbades ständig überwacht werden. Wenn der erste Tropfen Destillat in den Vorlagekolben fällt beginnt der Destillationsvorgang. Man protokolliert die Ölbadtemperatur, Siedetemperatur und die Zeit.

Ab diesem Zeitpunkt sollte die Heizbadtemperatur konstant bis leicht steigend sein und etwa 30-50 °C oberhalb des Siedepunktes liegen, die Destillationsgeschwindigkeit sollte ca. 2-4 Tropfen/Sekunde betragen und der Siedepunkt während der gesamten Destillation innerhalb eines Intervalls von ca. 2 °C konstant bleiben. Eine zu niedrige Badtemperatur führt zu falschen Siedetemperaturen, da der Dampf die Thermometerkugel nicht ausreichend umspült. Eine zu hohe Badtemperatur verfälscht den Siedepunkt ebenfalls, da der Dampf überhitzt wird. Bei starker Überhitzung (fehlende Kontrolle der Badtemperatur) besteht die Gefahr des Überschleuderns oder Überschäumens des Destillationsgutes (Brandgefahr!).

Der Kühlwasserfluß muss während der Destillation immer wieder kontrolliert werden. Eine unvollständige Kondensation brennbarer Dämpfe (z.B. Diethylether, Petrolether) kann zu schweren Bränden führen.

Das Ende der Destillation erkennt man an der abfallenden Siedetemperatur. Jetzt wird nochmals die Siedetemperatur, Badtemperatur und die Zeit protokolliert. Im Normalfall destilliert man aus Sicherheitsgründen nie bis zur Trockne des Destillationskolbens! Es könnten sich im Destillationsrückstand (Sumpf) Substanzen befinden, die sich bei

Überhitzung explosionsartig zersetzen. Vor allem Ether bilden beim längeren Stehen durch Autoxidation Peroxide, die thermisch sehr labil sind.

Man entfernt das Heizbad und lässt die Apparatur abkühlen. Danach wird die Apparatur abgebaut (von oben nach unten, Thermometer zuerst!). Abschließend wird durch Rückwiegen des Vorlagekolbens bzw. des Destillationskolbens die Masse des Destillats und den Brechungsindex, sowie die Masse des Rückstands bestimmt und protokolliert. Aus der Differenz der Einwaage und der Summe des Destillats und Rückstands wird der Massenverlust der Destillation errechnet. Abschließend werden die Literaturwerte von Siedepunkt und Brechungsindex der destillierten Substanz angegeben. Zu einem vollständigen Protokoll gehören auch Angaben über die verwendete Apparatur (auch die Größe) und Beobachtungen zum Destillationgut und Destillat:

Beispiel eines Destillationsprotokolls:

Destillation von Ethanol unter Normaldruck in einer NS 14-Destillationsapparatur mit 100 ml Destillations- und Vorlagekolben:

Einwaage: 65.2 g verunreinigtes Ethanol, schwach gelblich.

Zeit	Ölbadtemperatur	Siedetemperatur	Masse Destillat	$n_D^{20}$
13.05-13.25	108-115 °C	77-78 °C	59,8 g	1.3620

Destillationsrückstand: 4.10 g

Verlust bei der Destillation: 1.30 g

Ausbeute: 59,8 g Ethanol, farblose Flüssigkeit, Sdp. 77-78 °C,  $n_D^{20} = 1.3620$

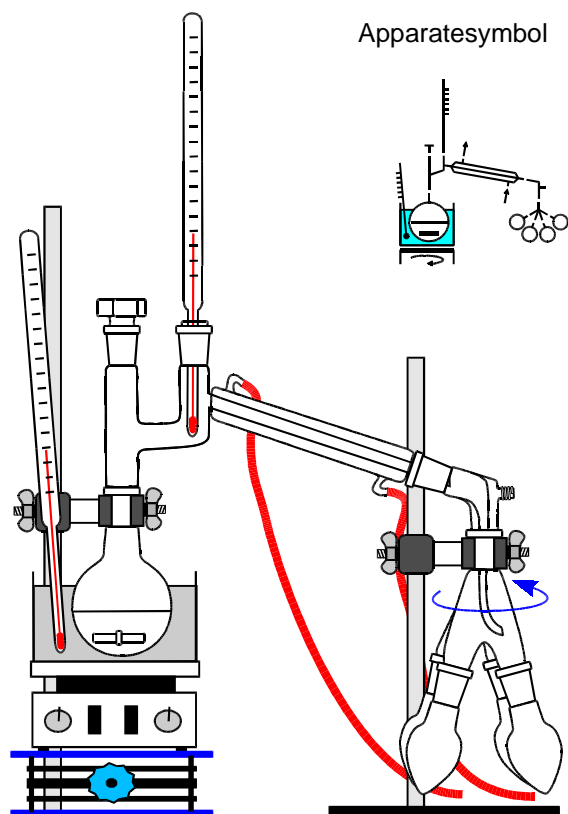
Lit: Sdp. 78 °C,  $n_D^{20} = 1.3621$ .

### 3.2.2. Fraktionierende Einstufendestillation

Eine einfache Destillation ist nur in wenigen Fällen sinnvoll. In der Praxis steht man meist vor dem Problem, dass die zu destillierende Substanz mit Stoffen verunreinigt ist, die selbst destillieren können. Weiterhin kommt es vor, dass der Siedepunkt im Verlauf der Destillation nicht konstant bleibt. In diesen Fällen ist es notwendig, die Vorlagekolben während der Destillation zu wechseln, um die einzelnen Fraktionen getrennt zu sammeln und evtl. später weiter zu untersuchen. Sehr einfach gelingt dies durch Verwendung einer sogenannten *Spinne* zusammen mit einem Vorstoß mit gebogenem Auslauf (*Vorstoß nach Bredt*): Durch einfaches Drehen können mehrere *Vorlagekolben* (meist vier) in den Auslauf des Vorstoßes gedreht und so getrennt aufgefangen werden (Abb. 3.4).

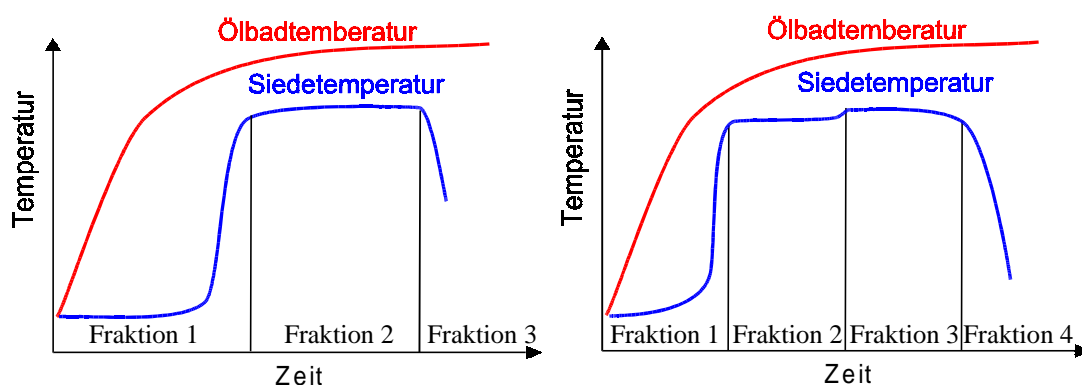
Der Aufbau der Apparatur erfolgt analog zur einfachen Destillationsapparatur. Statt des Vorlagekolbens wird die Spinne so geklammert, dass sie zwar fest, aber noch drehbar ist. Die tarisierten und nummerierten Destillationskolben werden mit Federn oder Schliffklammern an der Spinne befestigt.

Abb. 3.4: Destillationsapparat zur fraktionierenden Destillation



Die Durchführung der Destillation ist ebenfalls analog zur einfachen Destillation. Im ersten Vorlagekolben sammelt man alles Destillat bis der Siedepunkt konstant ist, dann dreht man auf den 2. Kolben. Ändert sich die Siedetemperatur signifikant (mehr als 2 °C), dreht man den nächsten Kolben in den Auslauf und so weiter. Abb. 3.5 zeigt schematisch die beiden häufigsten Destillationsverläufe:

Abb. 3.5: Typische Destillationsverläufe.



Das Destillationsprotokoll für eine fraktionierende Destillation entspricht dem der einfachen Destillation, für jede Fraktion wird eine neue Zeile angefügt, die Fraktionen werden durchgehend nummeriert. Die Einteilung der Fraktionen in *Vorlauf*, *Hauptlauf*, *Nachlauf* sind eine Interpretation der erhaltenen Ergebnisse, sie erfolgt erst am Schluss unter Berücksichtigung der Mengen und der sich aus den Brechungsindizes ergebenden Reinheit.

Es kann durchaus vorkommen, dass sich zwei Fraktionen, die sich im Siedepunkt etwas unterscheiden, einen identischen Brechungsindex besitzen und als ein Hauptlauf wieder zusammengegeben werden können. Im Zweifelsfall können weitere analytische Methoden wie z.B. [IR-Spektroskopie](#) zur Entscheidung herangezogen werden.

Beispiel eines Destillationsprotokolls:

Fraktionierende Destillation von Ethanol unter Normaldruck in einer NS 14-Destillationsapparatur mit 100 ml Destillations- und Vorlagekolben:

Einwaage: 63.2 g verunreinigtes Toluol, schwach gelblich.

Fraktion	Zeit	Ölbadtemperatur	Siedetemperatur	Masse Destillat	$n_D^{20}$
1	13.25-13.30	130-135 °C	-109 °C	2.42 g	1.4930
2	13.30-13.45	135-140 °C	109-111 °C	40.50	1.4959
3	13.45-13.55	140-143 °C	111-112 °C	15.04	1.4960
4	13.55-13.58	143-145 °C	112-103 °C	1.02 g	1.4965
Summe				58.98 g	

Destillationsrückstand: 3.10 g

Verlust bei der Destillation: 1.12 g

Wegen der fast identischen Brechungsindizes und der sehr ähnlichen Siedepunkte können Fraktion 2 und 3 als Hauptlauf vereinigt werden.

Ausbeute: 59,8 g Toluol, farblose Flüssigkeit, Sdp. 109-112 °C,  $n_D^{20} = 1.4959$

Lit: Sdp. 110.6 °C,  $n_D^{20} = 1.4956$ .

### 3.2.3. Einstufen-Destillation bei vermindertem Druck

Siedepunkte sind - wie im Abschnitt 3.1 ausgeführt - stark abhängig vom Druck. Destillationen sollte man nur bei Siedetemperaturen zwischen 35 °C und maximal 170 °C durchführen. So wird eine zu hohe thermische Belastung der Substanz, die möglicherweise zu Zersetzung führen könnte, vermieden. Höhsiedende Flüssigkeiten werden deshalb im Normalfall bei vermindertem Druck durchgeführt. Dabei wird der Druck soweit reduziert, dass der Siedepunkt auf etwa 60-120 °C herabgesetzt wird.

Als Faustregel für die Verminderung des Siedepunktes durch Reduzierung des Druckes gilt:

**Die Reduzierung des Druckes um die Hälfte erniedrigt den Siedepunkt um etwa 15°C!**



Sehr einfach kann man im erreichbaren Endvakuum verschiedener Pumpen arbeiten:

*Wasserstrahlpumpen* erreichen einen Enddruck von 16-20 hPa, im selben Druckbereich liegen zweistufige *Membranpumpen*. Die Wasserstrahlpumpe ist eine sehr einfache und billige Vakuumpumpe, ihr Nachteil ist, dass mitgesaugte Substanzreste (Lösungsmittel) unweigerlich in das Abwasser gelangen. Deshalb werden sie in den letzten Jahren durch die sehr robusten Membranpumpen ersetzt. Nichtsdestotrotz wird der Vakuumbereich um die 20 hPa immer noch als "Wasserstrahlvakuum" bezeichnet. Im Wasserstrahlvakuum kann man mit einer Siedepunktniedrigung von ca. 100 °C rechnen.

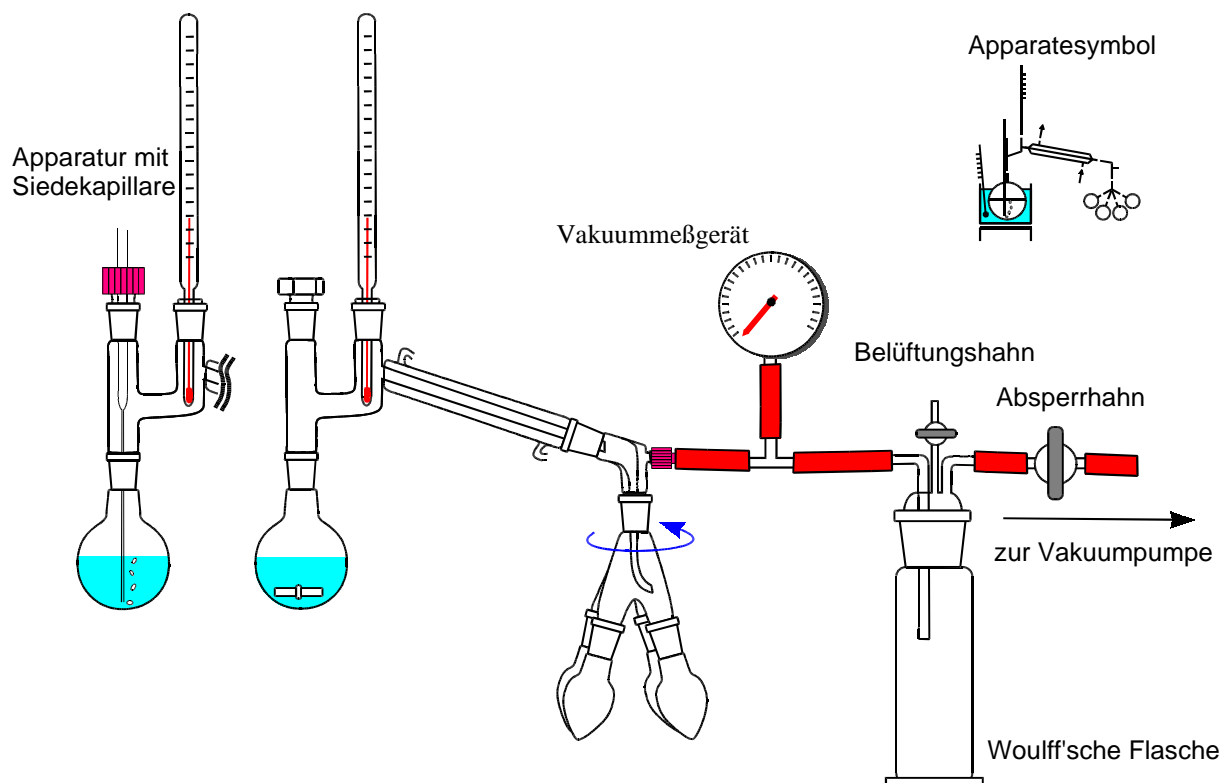
*Ölpumpen* (Drehschieberpumpen) decken den Druckbereich von  $10^{-1}$  -  $10^{-3}$  hPa ab. In diesem Bereich sind alle gängigen Lösungsmittel gasförmig und müssen zum Schutz der Pumpe vorher kondensiert werden. Dazu werden sogenannte Kühlfallen verwendet, die mit Trockeneis/Aceton (ca. -78 °C) oder flüssigem Stickstoff (ca. -196 °C) gekühlt werden ([Siehe Vorsichtsmaßnahmen beim Arbeiten mit tiefkalten Lösungen oder Flüssigkeiten!](#)). Bei einem Vakuum von  $10^{-1}$  -  $10^{-3}$  hPa ist eine Siedepunktniedrigung von ca. 150-170 °C zu erwarten.

## Apparatur für die Destillation bei vermindertem Drucken

Es kann prinzipiell die Destillationsapparatur für fraktionierende Destillation verwendet werden:

Die Apparatur (Abb. 3.5) wird über einen dickwandigen Vakuumschlauch (Innendurchmesser 6 - 8 mm) an die Vakuumpumpe angeschlossen. Durch zu lange Leitungen bzw. zu kleine lichte Weiten der Schläuche wird das Vakuum in der Apparatur drastisch verschlechtert!

Abb. 3.5: Apparaturen zur einfachen Destillation unter vermindertem Druck.



Zur Vermeidung von Siedeverzügen (plötzliches, explosionsartiges Verdampfen des überhitzten Destillationsgutes) muß man mit einem Magnetrührstab und Magnetrührer arbeiten. Alternativ kann auch eine *Siedekapillare* eingesetzt werden, die im Vakuum eine Kette kleiner Luftperlen durchläßt (Abb. 3.5 links). Prinzipiell ist auch die Verwendung hochaktiver, poröser Siedesteinchen möglich, erfahrungsgemäß läßt jedoch die Wirksamkeit der Siedesteinchen bei Vakuumdestillationen sehr rasch nach - besonders wenn das Destillationsgut polymere Bestandteile enthält oder sehr viskos ist.

Bei der Destillation sinkt die über die Gasphase transportierte Stoffmenge (und Wärmemenge) mit fallendem Druck stark ab; der Abstand zwischen Oberfläche, Heizbad und absteigendem Kühler muß daher möglichst klein sein. Deshalb sollte dieser Teil der Apparatur gegen Wärmeverluste durch Isolierung mit Alufolie geschützt werden.

## Vakuumananschluß der Apparatur

Die Destillationsapparatur wird über eine sogenannte *Sicherheitsflasche* (*Woulff'sche Flasche*) an die Vakuumpumpe angeschlossen, um zu verhindern, dass bei einem eventuellen Überschäumen die Pumpe verunreinigt wird. Beim Einsatz einer Wasserstrahlpumpe verhindert die Woulff'sche Flasche auch, dass bei einem evtl. "Zurückschlagen" der Wasserstrahlpumpe Wasser in die Destillationsapparatur gelangt, was zum Bruch der Apparatur führen kann. Das "Belüften" der Apparatur (Druckausgleich am Ende der Destillation oder bei einer Unterbrechung) erfolgt durch langsames Öffnen des Hahns der Sicherheitsflasche. Zwischen Vakuumpumpe und Woulff'scher Flasche muss sich ein Absperrventil befinden.

Bei jeder Destillation unter vermindertem Druck muss der Druck gemessen und mitprotokolliert werden. Druckschwankungen führen zu Änderungen des Siedepunkts während der Destillation! Das Manometer wird dazu über ein T-Stück im Nebenschluß geschaltet.

**Achtung: Vor dem Anlegen von Vakuum muss die Apparatur auf Sprünge oder schadhafte Glasteile untersucht werden. Schadhafte Glasgeräte können beim evakuieren implodieren!**

## Destillation bei vermindertem Druck

Bevor die zu destillierende Substanz in die Destillationsapparatur gefüllt wird sollte auf Dichtigkeit überprüft werden. Dazu wird der Belüftungshahn der Woulff'schen Flasche geschlossen und der Absperrhahn zur Vakuumpumpe langsam geöffnet. Am Manometer kann der Druckabfall in der Apparatur beobachtet werden. Stellt sich der erwartete Druck nicht ein muss die Leckstelle gesucht werden, meistens handelt es sich um lose oder schlecht gefettete Schliffverbindungen. Ist der Enddruck erreicht wird der Absperrhahn zur Pumpe geschlossen. Der Druck in der Apparatur darf danach nicht nennenswert ansteigen. Anschließend wird die Apparatur mit dem Hahn der Sicherheitsflasche vorsichtig belüftet.

Nach dem Einfüllen des Destillationsgut kann die Destillation beginnen: Dazu wird das kalte Ölbad an den Destillationskolben gefahren, falls mit Magnetrührstab gearbeitet wird, wird der Rührmotor jetzt eingeschaltet. Anschließend wird die Apparatur vorsichtig evakuiert. Es ist

empfehlenswert, die Apparatur hier genau zu beobachten, da beim Evakuieren möglicherweise im Destillationsgut gelöste Luft oder leichtflüchtige Bestandteile (Lösungsmittelreste) entweichen, was sich durch mitunter starkes Aufschäumen bemerkbar macht. In diesem Fall ist der Absperrhahn zur Vakuumpumpe sofort wieder zu schließen! Erst wenn der gewünschte Druck anliegt und das Destillationsgut nicht mehr schäumt wird die Heizung eingeschaltet und langsam hochgeregelt.

Die weitere Destillation verläuft wie bei der fraktionierenden Destillation unter Normaldruck. Zusätzlich wird bei den Fraktionen der Druck protokolliert.

Nach dem Ende der Destillation wird zuerst das Heizbad entfernt. Erst nach Abkühlen der Apparatur wird der Absperrhahn zur Vakuumpumpe geschlossen und die Apparatur langsam belüftet.



Weitere Hinweise zur Vakuumdestillation:

[Siedekapillaren für die Vakuumdestillation](#)  
[Vakuumpumpen und Messgeräte](#)

## Anwendungsbereiche der Einstufendestillation

Beim Vorliegen von Gemischen destillierbarer Verbindungen ist der Dampfdruck der Mischung gleich der Summe der Partialdrucke beider Verbindungen (*Gesetz von Raoult*). Eine Trennung mehrerer Komponenten mit der einfachen Destillationsapparatur ist nur in folgenden Fällen möglich:

- Die Flüssigkeit enthält nichtflüchtige oder schwerflüchtige Verunreinigungen, z.B. gelöste Salze, fein verteilte (nichtfiltrierbare) feste Partikel, dunkle Zersetzungs- oder Polymerisationsprodukte.
- Die Flüssigkeit ist ein leichtflüchtiges Lösungsmittel, in dem das schwerflüchtige bzw. nichtflüchtige Reaktionsprodukt gelöst ist (z.B. nach dem Ausschütteln aus einem Reaktionsansatz).
- Die Flüssigkeit enthält mehrere Komponenten, die sich im Siedepunkt um mindestens 70-80 °C unterscheiden. In diesem Fall lassen sich die Komponenten destillativ trennen. Zwischen den Hauptfraktionen der reinen Produkte liegen Zwischenfraktionen mit entsprechenden Produktgemischen.

## Destillation unbekannter Produktgemische

Bei unbekannten Produktgemischen destilliert man zunächst fraktionierend bei Atmosphärendruck bis zu einer Badtemperatur von etwa 100-150 °C.

Der erkaltete Destillationsrückstand wird nun im Wasserstrahlvakuum weiterdestilliert; wenn nötig muß das Destillationsgut zuvor in ein kleineres Kölbchen überführt werden. Man destilliert auch hier bis zu Badtemperaturen von etwa 150 °C.

Der erkaltete Destillationsrückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert

Wenn Produktgemische bei längerer thermischer Belastung Veränderungen oder Zersetzungen erfahren (z.B. durch katalytisch wirksame, nichtflüchtige Verunreinigungen), wird das gesamte Gemisch in einer einfachen Destillationsapparatur im Vakuum zunächst vollständig - ohne auf eine Trennung zu achten - überdestilliert. Die Vorlage muß mit Aceton/Trockeneis oder mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, damit die leichtflüchtigen Komponenten nicht verlorengehen. Das Destillat kann anschließend normal destillativ aufgereinigt werden.

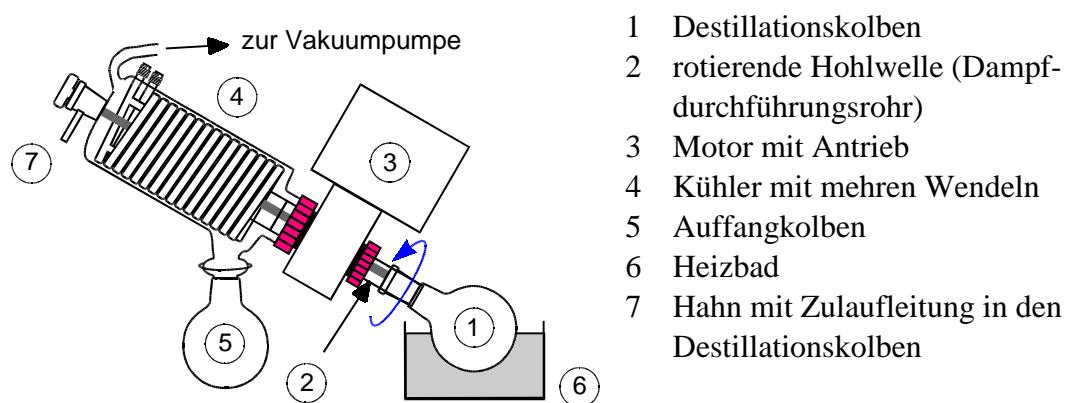
### 3.2.4. Spezielle Apparaturen zur Einstufendestillation

#### Rotationsverdampfer

Der Rotationsverdampfer ist besonders geeignet für rasche und schonende Destillation größerer Lösungsmittelmengen (50 ml bis mehrere Liter). In der Regel wird dabei unter vermindertem Druck gearbeitet. Es empfiehlt sich auch hier zwischen Rotationsverdampfer und Vakuumpumpe eine Woulff'sche Flasche zu schalten, um einer Verschmutzung der Pumpe vorzubeugen.

Der Destillationskolben rotiert im Heizbad, dadurch bildet sich auf der gesamten Oberfläche des Kolbens ein dünner Flüssigkeitsfilm, der laufend erneuert wird. Diese große Oberfläche erlaubt eine rasche Destillation. Der Dampf steigt durch die Hohlwelle in den Kühler, wo er kondensiert wird und in den Auffangkolben tropft (Abb. 3.6).

Abb. 3.6: Schematischer Aufbau eines Rotationsverdampfers.



Die Destillation im Rotationsverdampfer wird in der Regel bei vermindertem Druck durchgeführt, das Heizbad wird konstant auf etwa 60 °C gehalten. Über den Druck muss nun ein Siedepunkt von ca. 40 °C für die zu destillierende eingestellt werden. Deshalb ist ein Arbeiten am Rotationsverdampfer nur mit geregelterm Vakuum sinnvoll. In Tabelle 3.2 sind die Parameter für die gebräuchlichsten Lösungsmittel aufgeführt.

Folgende Punkte sind zu beachten:

Durch die hohe Destillationsgeschwindigkeit kann das Lösungsmittel im Kühler möglicherweise nicht mehr vollständig kondensiert werden. Deshalb ist als Vakuumpumpe eine "chemiefeste" Membranpumpe vorzuziehen: Auf der Auspuffseite der Pumpe können Lösungsmittelreste bequem über einen Kühler unter Normaldruck aufgefangen werden.

Wenn die Siedepunktdifferenz vom Lösungsmittel zum Produkt kleiner als 60-80 °C ist kann das Produkt bereits mitverdampfen (Ausbeuteverluste!).

Der Destillationskolben darf maximal zur Hälfte gefüllt werden, ansonsten kann durch starkes Aufschäumen Lösung überspritzen.

Manche Lösungen oder Flüssigkeiten neigen prinzipiell zu starkem Schäumen. In diesen Fällen destilliert man nur kleinere Mengen und füllt den Destillationskolben portionsweise (oder kontinuierlich über den Einlass aus einem Vorratsgefäß) nach. Alternativ kann auch sog. Tropfenfänger zwischen Rotationsverdampfer und Destillationskolben angebracht werden. Sollen niedrig siedende Flüssigkeiten (z.B. *n*-Pentan oder Diethylether) abdestilliert werden, kann unter Normaldruck gearbeitet werden. Dabei muss unbedingt beachtet werden, dass bei ausgeschalteter Druckregelung das Saugleitungsventil zur Vakuumpumpe geschlossen ist, d.h. die Apparatur ist abgeschlossen. Beim Eintauchen des Destillationskolbens in das Heizbad baut sich in der Apparatur ein unzulässiger Überdruck auf. Deshalb ist über ein Belüftungsventil (an der Woulff'schen Flasche oder separates Überdruckventil) unbedingt für Druckausgleich zu sorgen.

Tabelle 3.2: Parameter häufig verwendeter Lösungsmittel am Rotationsverdampfer:

Lösungsmittel	Druck [hPa] für Sdp. bei 40 °C
Aceton	555
tert-Butylmethylether	300
Cyclohexan	235
Diethylether	Normaldruck!
Essigsäureethylester (Ethylacetat)	240
Ethanol	175
2-Propanol (Isopropanol)	135
Tetrahydrofuran (THF)	355
Toluol	75
Wasser	70

## Feststoffdestillation

Selbstverständlich können auch Feststoffe über ihre Schmelze destilliert werden. Das Problem dabei ist, dass das Destillat im Kühler einer normalen Destillationsbrücke bereits wieder erstarrt und den Kühler verstopfen kann. Man verzichtet deshalb auf einen Kühler und schließt den Auffangkolben direkt an den *Claisen*-Aufsatz. an. Als Auffangkolben ist hier ein *Schlenck-Kolben* mit seitlichem Kapillarahn geeignet, der in einem Eisbad gekühlt wird (Abb. 3.7a).

Um Siedeverzüge zu vermeiden arbeitet man mit Magnetrührstab oder Siedekapillare (in diesem Fall sollte als Destillationskolben ein Spitzkolben gewählt werden).

Kann auf eine Messung der Siedetemperatur verzichtet werden eignet sich auch eine Apparatur mit *Krümmmer* (gebogenes Glasrohr mit 2 Kernschliffen, Abb. 3.7b). Der Vorteil dieser Apparatur ist der kürzere Destillationsweg.

Bei allen Feststoffdestillationen besteht die Gefahr, dass das Destillat bereits im Claisenaufsatz bzw. Krümmer erstarrt, deshalb ist für eine gute Isolierung zu sorgen (umwickeln mit Aluminiumfolie). Notfalls kann mit einem Heißluftgebläse zusätzlich erwärmt werden.

Abb. 3.7a: Feststoffdestille mit Claisen-Aufsatz.

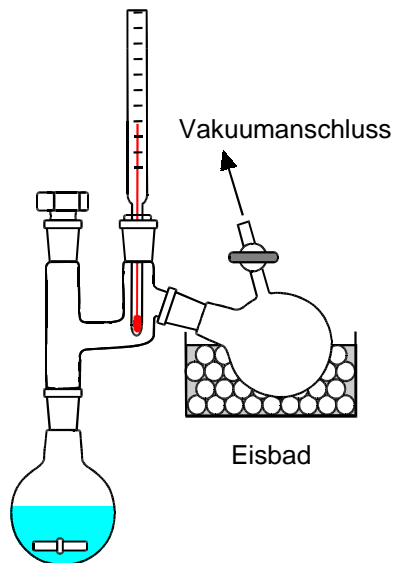
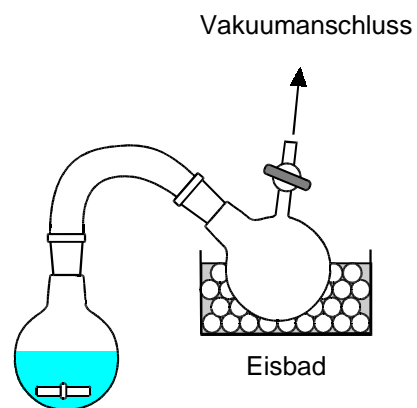


Abb. 3.7b: Feststoffdestille mit Krümmer



Beide Apparaturen sind ebenso zur Destillation hochviskoser Flüssigkeiten geeignet.



[Weitere Apparaturen zur Einstufendestillation](#)

### 3.3. Mehrstufendestillation - Rektifikation

Bei Siedepunktunterschieden von weniger als 60 - 80 °C führt eine einfache Destillation nicht mehr zur Auftrennung eines Gemisches in die reinen Komponenten. Durch Mehrstufendestillation (*Rektifikation*) gelingt meist eine Trennung oder wenigstens eine Anreicherung der Komponenten.

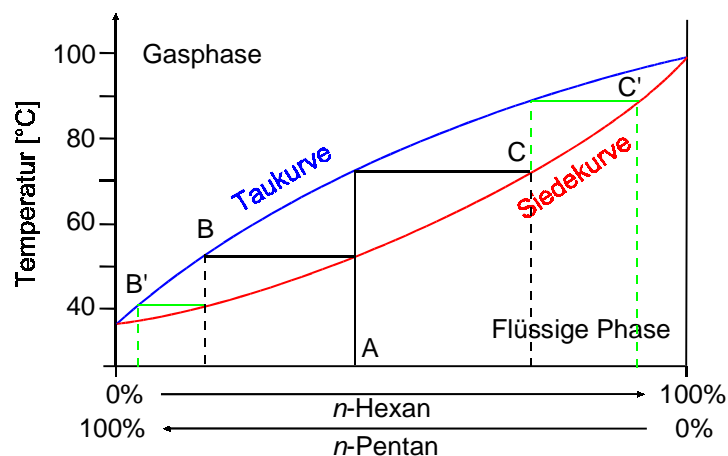
### 3.3.1. Physikalische Grundlagen

Am Beispiel des ideal mischbaren Systems *n*-Pentan - *n*-Heptan wird das Prinzip der fraktionierenden Destillation erläutert:

Erhitzt man eine Mischung von zwei Flüssigkeiten der Zusammensetzung A langsam, bildet sich am Siedepunkt der Mischung neben der flüssigen Phase eine Gasphase mit der Zusammensetzung B: die leichter flüchtige Komponente reichert sich in der Gasphase an, gleichzeitig erhöht sich der Gehalt der weniger flüchtigen Komponente auf die Zusammensetzung C. Würde die so erhaltene Gasphase von der flüssigen Phase getrennt und vollständig kondensiert hätte man 2 Fraktionen der Mischung mit der Zusammensetzung B und C. Wiederholt man das Experiment mit den beiden Fraktionen könnte man bei der Fraktion B eine weitere Anreicherung der leichtflüchtigen Komponente zu B', bei der schwererflüchtigen Komponente zu C' erreichen usw. (Abb. 3.8).

Die untere Kurve eines solchen Siedediagramms bezeichnet man als *Siedekurve*, sie beschreibt den Übergang von der flüssigen Phase in die Gasphase. Die obere Kurve (*Taukurve*) beschreibt den Übergang von Gasphase in die flüssige Phase. Zwischen den beiden Kurven liegt ein Zweiphasengebiet (flüssig-gasförmig).

Abb. 3.8: Schematisches Siedediagramm des Systems *n*-Pentan - *n*-Heptan



Um das ursprüngliche Flüssigkeitsgemisch in die reinen Komponenten zu zerlegen, müßte man eine große Zahl kleiner Fraktionen auffangen und diese noch mehrmals erneut destillieren. Eine solche diskontinuierlich verlaufende fraktionierende Destillation wäre experimentell sehr aufwendig und unrationell. Die Trennung gelingt durch eine kontinuierliche fraktionierende Destillation mit *Destillationskolonnen*, die eine Mehrstufendestillation (*Rektifikation*) erlauben. Die Kolonne wird zwischen Destillationskolben und Kühler eingebaut.

Eine zusätzliche Verbesserung der Trennleistung wird durch die Verwendung eines Kolonnenkopfs erreicht. Destillationen mit einfacher Destillationsbrücke arbeiten weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht, eine optimale Trennung ist aber nur im thermodynamischen Gleichgewicht zu erreichen. Ein Kolonnenkopf ermöglicht durch ein regelbares Ventil die Einstellung eines bestimmten Rücklaufverhältnisses: Nur ein kleiner Teil des Destillats wird entnommen, der Rest fließt in die Kolonne zurück. Dadurch wird die

Gleichgewichtseinstellung weniger gestört und die Trennung verbessert. In [Abb. 3.10](#) ist ein einfacher Kolonnenkopf abgebildet.



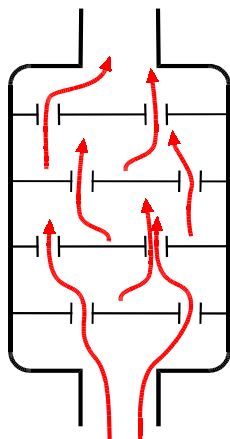
[Weitere Informationen zur Mehrstufendestillation](#)

### 3.3.2. Apparaturen zu Mehrstufendestillation

#### Glockenbodenkolonne

Das Prinzip der Mehrstufendestillation ist bei der *Glockenbodenkolonne* sehr anschaulich realisiert (Abb. 3.9):

Abb. 3.9: Prinzip der Glockenbodenkolonne.



Die Destillationskolonne besteht aus einem Rohr, in dem mehrere Böden eingebaut sind. Dabei handelt es sich um flache Wannen, die von versetzt angeordneten Rohrstücken durchbrochen sind. Die Rohrstücke lassen einerseits frischen Dampf von unten nach oben aufsteigen, andererseits dienen sie als Überlauf für die Böden. Jeder Boden kann so als kleine Destillationsapparatur angesehen werden: Heißer Dampf steigt nach oben, kondensiert und füllt den Boden bis zum Überlaufen. Gleichzeitig wird der Boden durch frischen heißen Dampf geheizt, so dass die leichterflüchtigen Komponenten wieder verdampfen und zum nächsten Boden aufsteigen können. Die Temperatur in einer solchen Glockenbodenkolonne nimmt von unten nach oben ab.

Der Nachteil einer solchen Destillationskolonne ist das sehr große Totvolumen: Nach Ende der Destillation bleiben alle Böden gefüllt. Deshalb werden derartige Kolonnen kaum im Laborbetrieb, sondern hauptsächlich in großtechnischen, kontinuierlich betriebenen Anlagen eingesetzt: Hier wird soviel Destillat entnommen wird frisches Destillationsgut in den Destillationskolben zugegeben. Außerdem besteht die Möglichkeit, durch Entnahmeventile an den einzelnen Böden Fraktionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung zu entnehmen. Ein Beispiel hierfür ist die Raffination (Destillation) von Erdöl.

#### Vigreux-Kolonne

Die Vigreux-Kolonne ist eine einfache und vielseitig einsetzbare Destillationskolonne, vor allem für Anwendungen im Labormaßstab. Sie besteht im wesentlichen aus einem Glasrohr mit nach innen geschmolzenen Zapfen. Aufsteigende Dampf kondensiert auf der Innenseite

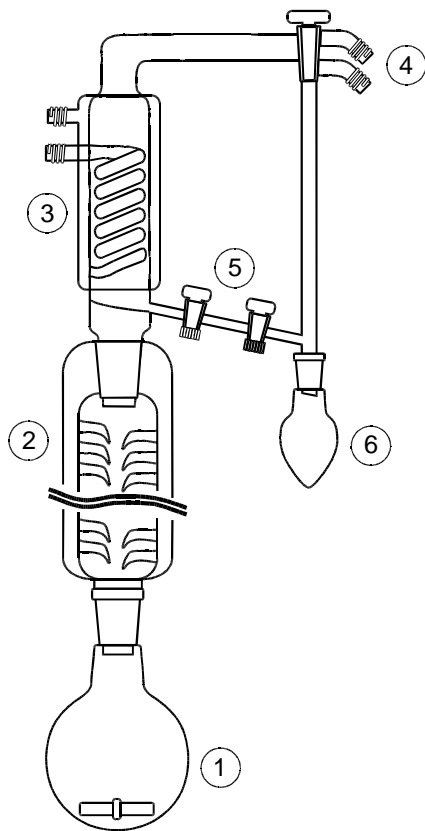


des Glasrohrs und läuft an den Zapfen zu kleinen Tröpfchen zusammen. Durch nachsteigenden Dampf werden die Tröpfchen wieder erhitzt, die leichterflüchtige Komponente kann weiter verdampfen (Abb. 3.10).

Der Temperaturverlust der Kolonne kann durch einen innen verspiegelten Vakuummantel verringert werden, dadurch steigt die Trennleistung an. Seltener findet man auch Vigreux-Kolonnen mit Heizmantel.

Die Trennleistung der Kolonne kann durch einen Kolonnenkopf weiter verbessert werden. Es handelt sich dabei um eine Vorrichtung, die es erlaubt nur einen Teil des am oberen ankommenden Destillats zu entnehmen, das restliche Destillat tropft in die Kolonne zurück.

Abb. 3.10: Vigreux-Kolonne mit einfachem Kolonnenkopf



Das im Kühler (3) kondensierte Destillat wird durch eine Rille an der Innenseite des Kühlers über den Ablauf zu den Hähnen (5) geleitet.

Der erste Hahn dient zum Einstellen eines konstanten Rücklaufverhältnisses (meist 10:1 bis 5:1, d.h. nur 1/10 bis 1/5 des Destillats wird entnommen), am zweiten Hahn kann beim Wechseln des Vorlagekolbens abgesperrt werden ohne das Rücklaufverhältnis zu ändern.

Der Mehrwegehahn (4) ermöglicht beim Arbeiten im Vakuum ein Belüften und Evakuieren des Vorlagekolbens ohne den Druck in der restlichen Apparatur zu verändern.

- 1 Destillationskolben
- 2 Vigreux-Kolonne mit Vakuummantel
- 3 Rückflusskühler
- 4 Ventil für Druckaufbau/Druckausgleich beim Arbeiten im Vakuum
- 5 Hahn zum Einstellen des Rücklaufverhältnisses und Absperrhahn
- 6 Vorlagekolben



[Weitere Destillationskolonnen](#)

### 3.4. Destillation azetroper Mischungen

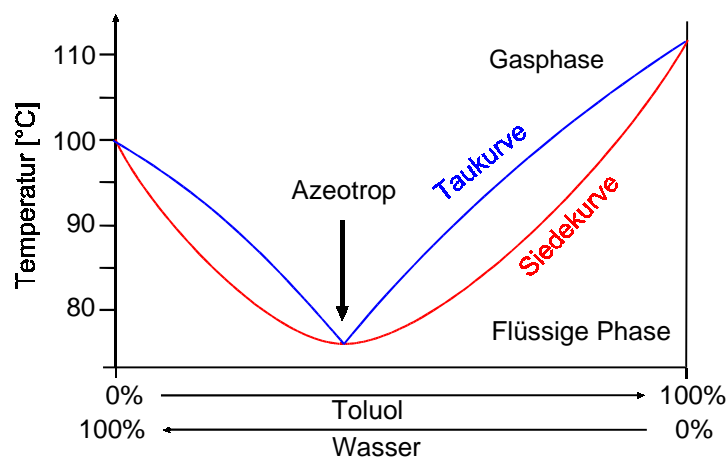
Bei azeotropen Mischungen handelt es sich um Gemische von Flüssigkeiten, die ein *nicht ideales Verhalten* zeigen. Während bei idealen Mischungen Siedekurve und Taukurve ein linsenförmiges Zweiphasengebiet umschreiben berühren sich bei azeotropen Mischungen die

beiden Kurven in einem Extremwert (*Azeotrop*). Bei den häufigen azeotropen Mischungen eines organischen Lösungsmittels mit Wasser ist der azeotrope Punkt ein Minimum, d.h. er liegt niedriger als die Siedetemperatur der niedrig siedenden Reinkomponente. Abb. 3.11 zeigt das Siedediagramm der azeotropen Mischung Toluol/Wasser, Tabelle 3.3 führt einige wichtige azeotrope Gemische mit Wasser auf.

Tabelle 3.3: Azeotrope Gemische einiger organischer Lösungsmittel mit Wasser:

Azeotropes Gemisch Wasser /	Siedetemperatur der org. Komponente [°C]	Siedetemperatur des Azeotrops [°C]	Wassergehalt des Azeotrops	Mischbarkeit des org. Lösungsmittel mit Wasser bei 20 °C
Ethanol	78.3	78.15	4%	unbegrenzt
Benzol	80,6	69,2	9%	0.2%
Cyclohexan	81	70	9%	0.01%
Essigsäureethylester	78	70	9%	2.9%
Tetrachlorkohlenstoff	77	66	4%	
Toluol	110.6	84.1	20%	

Abb. 3.11: Schematisches Siedediagramm der Mischung Wasser/Toluol:



Bei "normalen" Destillationen stellt das azeotrope Verhalten ein großes Problem dar, beide Komponenten können prinzipiell durch Destillation nicht vollständig getrennt werden. Je nachdem ob man sich dem azeotropen Punkt von links oder rechts nähert erreicht man bei einer Komponente nur eine Mischung mit der Zusammensetzung des Azeotrops. Dennoch kann die Azeotropbildung wertvoll sein.



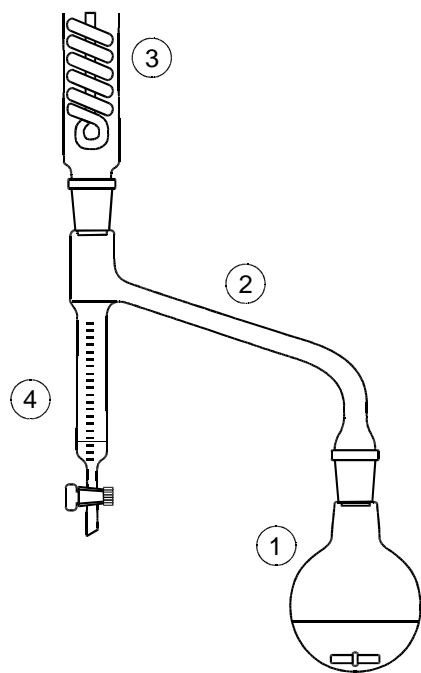
[Weitere Informationen zur azeotropen Destillation](#)

### 3.4.1. Wasserabscheider

Die azeotrope Mischung von Wasser und Cyclohexan enthält beispielsweise 9% Wasser. Wird der Dampf dieser Mischung kondensiert, tritt spontane Entmischung der Phasen ein. Die Löslichkeit von Wasser in Cyclohexan beträgt bei Raumtemperatur nur etwa 0.01%!

Bei vielen Gleichgewichtsreaktionen (z.B. Veresterung, Acetal- und Ketalbildung, Enaminbildung etc.) entsteht bei der Reaktion Wasser. Die kontinuierliche Entfernung des Wassers aus der Reaktionsmischung kann das Gleichgewicht auf die Produktseite verschieben.

Abb. 3.12: Wasserabscheider für spezifisch leichtere Lösungsmittel (Dean-Stark-Falle).



Beim Wasserabscheider für spezifisch leichtere Lösungsmittel (*Dean-Stark-Falle*) (Abb. 3.12) wird die Lösungsmittel/Wasser-Mischung im Reaktionskolben (1) erhitzt. Der Dampf mit azeotroper Zusammensetzung gelangt über das schräge Steigrohr (2) in den Kühler (3) und kondensiert dort unter Entmischung. Das zweiphasige Destillat tropft in das Trennrohr (4) des Wasserabscheiders. Dort setzt sich das Wasser unten ab, das Lösungsmittel fließt oben über das Steigrohr in den Reaktionskolben zurück. Um den Reaktionsverlauf auch quantitativ verfolgen zu können befindet sich am unteren Teil des Trennrohrs eine Graduierung, über einen Hahn kann bei Bedarf Wasser abgelassen werden.



[Wasserabscheider für spezifisch schwerere Lösungsmittel](#)

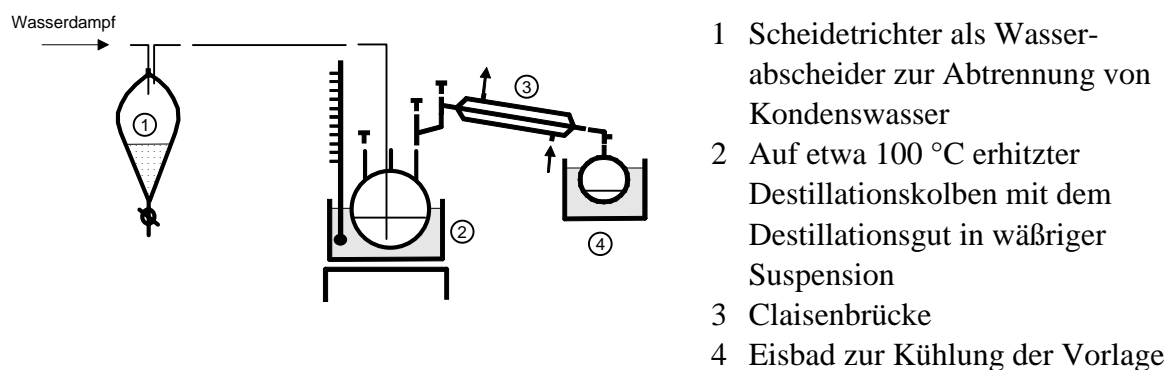
### 3.4.2. Wasserdampfdestillation

Einige mit Wasser nicht mischbare, sehr hoch siedende Substanzen bilden mit Wasser dennoch Azeotrope mit Siedepunkten unter 100 °C. Dieses Verhalten erlaubt oftmals eine einfache und schonende Reinigung der Substanzen.

Im einfachsten Fall wird die Suspension der Substanz in Wasser in einer einfachen Destillationsapparatur erhitzt. Aus dem Destillat kann die gereinigte Verbindung durch Filtration (bei Feststoffen) oder Phasentrennung (bei Flüssigkeiten) isoliert werden. Dieses Verfahren wird schon seit langem bei der Gewinnung der sogenannten ätherischen Öle aus pflanzlichem Material verwendet.

Die destillierte Menge pro Zeiteinheit lässt sich einfach dadurch steigern, indem eine möglichst große Menge Wasser destilliert wird. Dazu wird in einem speziellen Dampfgenerator überhitzter Wasserdampf erzeugt und über ein Rohr in den Destillationskolben geleitet (Abb. 3.13).

Abb. 3.13: Schema einer Wasserdampfdestillation.



Hinweise zur praktischen Durchführung:

Bevor man das Dampfeinleitungsrohr in den Destillationskolben einsetzt muss der Kolbeninhalt bis zum Sieden erhitzt werden, sonst kondensiert zu viel Wasser im Destillationskolben.

Der Kühlwasserstrom darf nicht zu schwach sein, sonst kann die große Menge Wasserdampf nicht vollständig kondensiert werden. Der Vorlagekolben wird zusätzlich gut mit Eis gekühlt.

Das Ende der Destillation erkennt man daran, dass das Destillat nicht mehr trüb ist.

Am Ende der Destillation wird zuerst der Ablasshahn des Scheidetrichters geöffnet, erst dann darf der Wasserdampfgenerator abgeschaltet werden. Wird das nicht beachtet, kann beim Abkühlen der heiße Inhalt des Destillationskolbens über das Dampfeinleitungsrohr in den Scheidetrichter und möglicherweise weiter in den Wasserdampfgenerator zurückgesaugt werden.

Für die präparative Durchführbarkeit einer Wasserdampfdestillation sollte der Dampfdruck der zu destillierenden Substanz größer als 10 hPa bei 100 °C sein.



[Dampfgeneratoren und Varianten zur Wasserdampfdestillation](#)