

Absolutieren von Tetrahydrofuran

Punkte für Absolutierungsversuche werden entweder separat abgerechnet oder dem Versuch zugeschlagen, für den das absolutierte Lösemittel benötigt wird. Für eine separate Abrechnung ist auch ein separates Protokoll notwendig, andernfalls wird das Aufreinigen des Lösemittels zusammen mit dem betreffenden Versuchsprotokoll protokolliert. Klären Sie dies mit Ihrem Assistenten, damit Ihre Tätigkeiten korrekt verbucht werden!

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Tetrahydrofuran (1 l), Kaliumhydroxid, Calciumhydrid, Kaliumiodid, Eisessig

Warnhinweise:

Toxikologisch ist Tetrahydrofuran eher wenig problematisch, obwohl es leicht durch die Haut aufgenommen wird. Eine bestehende Reizwirkung wird auf vorhandene Peroxide zurückgeführt. Die herausragende Gefährdung besteht in der mit brisanter Geschwindigkeit erfolgenden Peroxidbildung. Es ist sehr irreführend, bei Peroxidgefahr immer zuerst an den in dieser Hinsicht geradezu gutwilligen Diethylether zu denken - bei Tetrahydrofuran haben Sie es mit einem viel stärkeren Peroxidbildner zu tun! Die Substanz wird aus diesem Grund nur mit Stabilisatoren (Phenole, Hydrochinondimethylether) in den Handel gebracht. Bei der Absolutierung werden die Stabilisatoren mit entfernt! Das ungeschützte Tetrahydrofuran muss deshalb mit noch größerer Vorsicht gehandhabt werden! Wichtigste Vorsichtsmaßnahme ist: Nur die tatsächlich erforderlichen Mengen bevorraten und für raschen Umsatz sorgen. Die Absolutierung von Tetrahydrofuran ist kein regulärer Praktikumsversuch. Tetrahydrofuran ist immer wieder auf Peroxidgehalt zu testen.

Test auf Peroxidgehalt:

In einem Reagenzglas wird etwas Kaliumiodid in Eisessig gelöst und mit etwa 20 % seines Volumens mit Tetrahydrofuran versetzt. Eine braune Färbung zeigt die Gegenwart von Peroxiden an (*Was passiert dabei?*). Die Nachweisempfindlichkeit kann durch Zugabe von Stärkelösung gesteigert werden (*Warum?*). Bleibt die Verfärbung aus, so vergewissern Sie sich, dass das Reagenz aktiv, d.h. zum Nachweis von Peroxiden fähig ist! Versetzen Sie das Reagenz (nicht etwa die etherische Mischung!!) hierzu mit etwas Wasserstoffperoxidlösung (Kühlschrank Raum 31.05). Das Reagenz ist nicht haltbar und muss daher vor jedem Test frisch angesetzt werden.

Warnhinweise:

Stark peroxidhaltiges Tetrahydrofuran kann mit Kaliumhydroxid explosionsartig reagieren. In diesem Fall müssen zuerst die Peroxide entfernt werden.

Entfernung von Peroxiden

Peroxide werden durch Auskochen mit Kupfer(I)-chlorid¹ entfernt. Anschließend wird abdestilliert.

Entfernung von Wasser

Das nur wenig oder gar keine Peroxide enthaltende Tetrahydrofuran wird mit Kaliumhydroxid versetzt. Tritt eine Erwärmung auf oder bilden sich sogar 2 Phasen, ist das ein Anzeichen für hohen Wassergehalt. Das Tetrahydrofuran wird abgetrennt und so lange erneut mit frischem Kaliumhydroxid versetzt, bis die Wärmetönung ausbleibt.

Das Tetrahydrofuran kann über Kaliumhydroxid aufbewahrt werden, da die zunächst auftretenden sauren Hydroperoxide adsorptiv an das Kaliumhydroxid binden und deshalb die Lösung für einige Zeit peroxidfrei bleibt².

Warnhinweis:

Vermeiden Sie strikt direktes Sonnenlicht! Vermeiden Sie auch sonstigen unnötigen Lichteinfall und Luftkontakt. Behältnisse kann man durch Umwickeln mit Alufolie vor Lichteinfall schützen.

Nachtrocknung:

Nach Abdekantieren vom Kaliumhydroxid wird mehrere Stunden mit Calciumhydrid ausgekocht. Vorteilhaft geschieht das in einer speziellen Lösemittelapparatur („Lösemittelkuh“), in der das Tetrahydrofuran ständig über dem Trockenmittel verbleibt, welches im übrigen auch neu gebildete Peroxide zerstört. Aus der Apparatur kann die jeweils benötigte Menge frisch herausdestilliert werden.

Hinweise:

Heizen Sie alle Gefäße, in die das gereinigte Tetrahydrofuran gegeben werden soll, rechtzeitig vorher aus! Sofern es sich dabei um Gefäße mit Kunststoffverschlüssen handelt, dürfen diese nicht mit ausgeheizt werden! Da die handelsüblichen Glasflaschen nicht aus temperaturbeständigem Glas bestehen, ist es ratsam, die Flaschen in den kalten Trockenschrank zu stellen und dann aufzuheizen.

¹ Reines Kupfer(I)-chlorid ist farblos. Käufliche Ware ist durch Selbstoxidation oft bereits deutlich grün gefärbt. Kupfer(I)-chlorid lässt sich herstellen, indem Kupfer(II)-chlorid in konz. Salzsäure gelöst und in der Siedehitze bis zur Entfärbung mit Kupferpulver versetzt wird. Beim Verdünnen mit Wasser fällt farbloses Kupfer(I)-chlorid aus, welches nach dem Absaugen feucht in das Tetrahydrofuran gegeben werden kann.

² So lange die Oberfläche des Kaliumhydroxids unverändert ist, kann von der Wirksamkeit ausgegangen werden. Hat das Kaliumhydroxid hingegen einen schmierigen, oft gelblichen Belag, ist es wirkungslos und der Inhalt unberechenbar geworden.