

174. Zur kalorimetrischen Standardisierung der Aktivität von Adsorptionsmitteln für die chromatographische Analyse unter besonderer Berücksichtigung des Aluminiumoxyds

von **P. B. Müller.**

(6. IX. 43.)

Die in der Literatur beschriebenen chromatographischen Methoden sind oft nur schwierig oder gar nicht reproduzierbar, weil die zur Durchführung des Verfahrens erforderlichen Adsorptions- und Lösungsmittel hinsichtlich ihrer chromatographischen Eigenschaften nicht genügend genau gekennzeichnet sind. Um diesem Übelstand zu begegnen, empfehlen *H. Brockmann* und *H. Schodder*¹⁾, Aluminiumoxyd durch Erhitzen maximal zu aktivieren und durch kürzeres oder längeres Liegenlassen an der Luft wieder um bestimmte Beträge zu deaktivieren. Zur Festlegung, bzw. Einstellung der Aktivität verwenden die Verfasser 6 verschiedene Azofarbstoffe, deren Adsorbierbarkeit an Aluminiumoxyd stufenweise zunimmt. Je 20 mg von zwei aufeinanderfolgenden Farbstoffen dieser Reihe werden in einem Gemisch von 4 Teilen Benzin und 1 Teil Benzol gelöst, von dieser Lösung 10 cm³ durch eine Säule des zu prüfenden Aluminiumoxyds chromatographiert und das Chromatogramm durch Nachwaschen mit 20 cm³ Lösungsmittel entwickelt. Die Aktivität des Aluminiumoxyds wird so abgestuft, dass ein Gemisch aus 2 in der Adsorptionsreihe aufeinander folgenden Farbstoffen, das sich bei dem einen Präparat in zwei untereinanderliegende Zonen auftrennt, bei der nächst schwächeren Aktivitätsstufe so zerlegt wird, dass die schwächer adsorbierbare Komponente ins Filtrat gelangt.

Das Verfahren von *Brockmann* gestattet wohl eine vergleichsmässige Bestimmung des Aktivitätsgrades. Die Abgrenzung ist aber nicht sehr genau und ermöglicht vor allem nicht die zahlenmässige Erfassung der Adsorptionsverhältnisse. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass die angegebenen Testfarbstoffe z. T. nur schwierig in reinem Zustande erhältlich sind und nur für ganz bestimmte Aktivitätsbereiche des Aluminiumoxyds Gültigkeit haben, so dass bei Verwendung anderer Adsorptions- oder Lösungsmittel wieder andere Testfarbstoffe gesucht werden müssen.

Ein genaueres Mass für die Aktivität eines Adsorptionsmittels ist die Wärmetönung, welche bei der Bildung eines Adsorbates auftritt. Diese Adsorptionswärme lässt sich sowohl unmittelbar durch Kalorimetrierung wie indirekt aus der Temperaturabhängigkeit der

¹⁾ B. 74, 73 (1941).

Adsorptionsisothermen ermitteln. Da sich die Bestimmung von Adsorptionsisothermen zur raschen Durchführung von Serienversuchen nicht eignet, habe ich mir die Aufgabe gestellt, die bei der Chromatographie bestehenden mannigfaltigen Beziehungen zwischen einem in verschiedenen Aktivitätszuständen vorliegenden Adsorptionsmittel und verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen durch kalorimetrische Messungen möglichst genau abzugrenzen.

Die Beobachtung, dass beim Zusammenbringen von porösen Körpern mit Flüssigkeiten Wärme entwickelt wird, geht schon auf *C. S. M. Pouillet*¹⁾ zurück. *H. Herbst*²⁾ wies dann darauf hin, dass diese Wärmetönung — auch Benetzungswärme genannt — in Beziehung zur Aktivität des Adsorptionsmittels steht, und *E. Bosshard* und *W. Wildi*³⁾ stellten fest, dass die Benetzungswärme beim Kieselsäuregel der Oberflächenentwicklung streng proportional ist, was aber von *E. Alexijewski*⁴⁾ nicht durchwegs bestätigt werden konnte. — *E. Berl* und *K. Andress*⁵⁾ benutzten die Benetzungswärme zur Prüfung eines Adsorptionsmittels auf seine Brauchbarkeit für die technische Gewinnung von adsorbierbaren Gasen, und andere Autoren⁶⁾ bestimmten auf Grund der Benetzungswärme den Wassergehalt von Adsorptionsmitteln.

In allen diesen Untersuchungen, die in erster Linie technische Zwecke verfolgen, interessierte im allgemeinen nur die maximale Aktivität von Kohle oder von Kieselsäuregel, zu deren Bestimmung relativ kleine Mengen Adsorptionsmittel und einfachere Kalorimeter zur Verwendung gelangten. Da aber bei der chromatographischen Trennung von ähnlichen Verbindungen schon kleine Aktivitätsunterschiede der Adsorptionsmittel eine ausschlaggebende Rolle spielen, war mein Bestreben darauf gerichtet, zu einem kalorimetrischen Verfahren zu gelangen, welches gestattet, auch diese kleinen Unterschiede zu messen und reproduzierbar zu gestalten.

Als Adsorptionsmittel wurde bisher ausschliesslich Aluminiumoxyd verwendet, das leicht in verschiedenen Aktivitätsgraden hergestellt werden kann, gut durchlässige Kolonnen bildet und sich beliebig oft regenerieren lässt. Um aber damit nicht nur die hohen und höchsten, sondern auch möglichst kleine Aktivitätsgrade mit nur sehr geringen Wärmetönungen zu erfassen, wurden die Messungen in einem von äusseren Einflüssen sehr gut isolierten, möglichst klein gehaltenen Kalorimeter durchgeführt, und zwar im Gegensatz zu den üblichen kalorimetrischen Verfahren unter Verwendung von viel Adsorptionsmittel und relativ wenig Lösungsmittel. Bestimmt wurde die Wärmetönung, die Aluminiumoxydpräparate von verschiedenem Wassergehalt resp. Aktivitätsgrad mit einem bestimmten Lösungsmittel entwickeln. Ausserdem wurde die Abhängigkeit der Wärme-

1) *Gilb. Ann.* **73**, 355 (1822).

3) *Helv.* **13**, 572 (1930).

2) *Koll. Z.* **38**, 314 (1921).

4) *Shurn. prikl. chim.* **1**, 182 (1928).

5) *Z. angew. Ch.* **35**, 722 (1922).

6) Siehe bei *Krezil*: „Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe“, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931, S. 180 ff.

tönung von der Natur des Lösungsmittels ermittelt. Schliesslich wurde versucht, aus diesen Wärmetönungsmessungen die in einem bestimmten Adsorptionssystem vorhandene chromatographisch verwertbare Aktivität zu errechnen.

Über die nach diesen allgemeinen Richtlinien ausgeführten Messungen wird im experimentellen Teil berichtet. Sie führten zu folgenden Ergebnissen:

Ein zur Chromatographie geeignetes Aluminiumoxyd lässt sich durch Erhitzen auf einfache Weise bis zu einer konstant reproduzierbaren maximalen Aktivität aktivieren und behält diese Aktivität unter Feuchtigkeitsausschluss in gut verschlossenen Flaschen fast unverändert. Das maximal aktivierte und kalorimetrisch getestete Aluminiumoxyd eignet sich als Ausgangsmaterial, von welchem aus man durch entsprechende Wasserzugabe zu stufenweise desaktiviertem Aluminiumoxyd gelangen kann. In der Nähe der maximalen Aktivität wird schon durch kleine Wasserzugaben eine relativ grosse Aktivitätsverminderung erzielt. Diese Aktivitätsverminderung wird um so kleiner, je weiter die Desaktivierung fortschreitet. Bei weitgehend desaktiviertem Aluminiumoxyd bewirken relativ grosse Wasserzugaben nur noch kleine Verminderungen der noch bestehenden Restaktivität. Ein Aluminiumoxyd, das mit 24 g Wasser pro 100 g Al_2O_3 desaktiviert wurde, weist immer noch eine geringe Aktivität auf. In den Grenzgebieten, vor allem aber im Bereich maximaler Aktivität, erfolgt die Einstellung auf einen bestimmten Aktivitätsgrad am besten durch Mischen von verschiedenen stark aktiviertem bzw. desaktiviertem Aluminiumoxyd. Zur Erlangung von reproduzierbaren Werten und zur Ausschaltung oxydationskatalytischer Veränderungen bei der Chromatographie darf zur Desaktivierung des Aluminiumoxyds nur vollständig reines Wasser, am besten 2mal aus einer Glasapparatur destilliertes Wasser verwendet werden.

Das zur Chromatographie verwendete Lösungsmittel führt im Adsorptionssystem stets zu einer Verminderung der chromatographisch verwertbaren Aktivität des Aluminiumoxyds. Die Aktivitätsverminderung erhöht sich mit der durch die Wärmetönung messbaren Adsorbierbarkeit des Lösungsmittels. In einem bestimmten Adsorptionssystem nimmt also die chromatographisch verwertbare Aktivität mit der Wärmetönung des Lösungsmittels ab, während sie mit der Wärmetönung des Adsorptionmittels zunimmt. Uneinheitliche Lösungsmittel (z. B. Petroläther), welche verschieden stark adsorbierbare Komponenten enthalten, werden vor ihrer Verwendung zur Chromatographie durch geeignete Reinigung auf eine bestimmte kalorimetrisch kontrollierte Adsorbierbarkeit gebracht. Chemisch einheitliche, aber nicht vollkommen chemisch reine Lösungsmittel (z. B. Äthyläther, Chloroform, Hexan) müssen aus demselben Grunde durch geeignete

Reinigungsmethoden zuerst auf den dem reinen Lösungsmittel zukommenden konstanten Wärmetönungswert gebracht werden. Sie können dann auch als Testlösungsmittel zur Bestimmung der Aktivität von Adsorptionsmitteln verwendet werden.

Durch die Variation der Aktivität von Aluminiumoxyd und eine entsprechende Wahl des Lösungsmittels, bzw. Lösungsmittelgemisches hat man es in der Hand, mit Aluminiumoxyd einen Aktivitätsspielraum zu bestreichen, der ausreichend ist, um zahlreiche andere Adsorptionsmittel, welche schlecht durchlässige Kolonnen geben und weniger gut oder überhaupt nicht regeneriert und aktiviert, bzw. desaktiviert werden können, zu ersetzen. Die Wärmetönung ist aber nur innerhalb des betreffenden Adsorptionssystems ein Mass für die chromatographisch verwertbare Aktivität. Wird in dem Adsorptionssystem das Adsorptions- oder das Lösungsmittel oder auch nur der Reinheitsgrad des Lösungsmittels geändert, so verändern sich auch die zur Erreichung des gewünschten Effektes erforderlichen Wärmetönungen. Diese Wärmetönungen erwiesen sich aber bei Verwendung von Petroläther verschiedenen Reinheitsgrades in einem System: Petroläther/Aluminiumoxyd direkt proportional der Wärmetönung, welche die betreffenden Petroläther im Kontakt mit maximal aktiviertem Aluminiumoxyd ergeben. Wenn man daher im System Petroläther-Aluminiumoxyd für einen beliebigen Petroläther die zur Erreichung einer bestimmten chromatographischen Trennung erforderliche Wärmetönung kennt, so kann man für einen Petroläther von anderem Reinheitsgrad die zur Erreichung des gleichen chromatographischen Effekts erforderliche Wärmetönung errechnen. Die Genauigkeit dieser Berechnung ist aber durch die Streuung der Wärmetönungsmessungen begrenzt, was sich bei feineren chromatographischen Trennungen bereits bemerkbar macht. Die errechneten Annäherungswerte geben aber doch auch für feinere chromatographische Arbeiten eine wertvolle Orientierung. Inwieweit sich diese für das System Aluminiumoxyd-Petroläther ermittelten Beziehungen auch auf Adsorptionssysteme mit anderen Adsorptions- und Lösungsmitteln übertragen lassen, kann auf Grund der vorliegenden Versuche jedoch noch nicht entschieden werden.

Aus allen diesen Befunden geht hervor, dass die nach der beschriebenen Methode mit verschiedenen Petroläthern und mit Aluminiumoxyd durchgeführten Wärmetönungsmessungen gestatten, die Adsorptionsaktivität eines chromatographischen Systems zahlenmässig festzulegen, und zwar durch Angabe: 1) des Wärmetönungswertes des maximal aktivierten Aluminiumoxyds, welcher unter Verwendung eines Bezugs- oder Testlösungsmittels erhalten wird; 2) des Wärmetönungswertes des Auftragungs- und Entwicklungslösungsmittels, welcher mit maximal aktiviertem Aluminiumoxyd gemessen wird;

3) des Wärmetönungswertes des im Adsorptionssystem verwendeten Adsorptionsmittels, welcher mit dem Entwicklungslösungsmittel gemessen wird.

In der Ermittlung dieser Wärmetönungswerte liegt eine wesentliche Voraussetzung für die eindeutige Beschreibung eines chromatographischen Verfahrens, welches dann durch die Angabe der speziellen chromatographischen Bedingungen (Dimension der Kolonne, Menge des Adsorptions- und Lösungsmittels, Grösse der Einwage) noch ergänzt werden muss.

In einer folgenden Mitteilung wird gezeigt, wie sich nach diesen Richtlinien eine bestimmte chromatographische Aufgabe (Abtrennung von Vitamin A-Alkohol, Vitamin A-Ester und β -Carotin aus Tranen und Konzentraten) lösen lässt.

Experimenteller Teil.

A. Das Messverfahren.

Das Kalorimeter. Es besteht im wesentlichen aus einem Dewar-Gefäss (A) von ca. 124 cm³ Inhalt (Gewicht des Gefässes = 71,7 g), welches allseitig von einem Kupfermantel (B) umgeben ist, der in einem Becherglas (C) mit Eis/Wassermischung steht. Um auch gegen oben, unabhängig von der Raumtemperatur, eine gleichmässige Wärmeabstrahlung zu gewährleisten, ist es von einer Kupferkammer (D) bedeckt, welche ebenfalls mit einer Eis/Wassermischung gefüllt ist. Zwischen dem Dewar-Gefäss und der Eis/Wasserkammer ist zur Isolierung eine 1 cm dicke Korksicht angebracht. Die Einführung des Rührers (F), des Beckmann-Thermometers (G) und des Einfülltrichters (H) ins Innere des Dewar-Gefässes geschieht durch eingelötete Kupferröhrchen (E). Ein kleiner, durch eine Gummikappe verschliessbarer Rohransatz (J) im untern Teil der Eis/Wasserkammer sorgt für eine einfache Entleerungsmöglichkeit, und ein Sektorausschnitt (K) im oberen Teil für eine zweckmässige Einfüllmöglichkeit. Die Eis-Wasserkammer ist fest auf einem Sperrholzbrettchen (L) montiert, welches durch gewöhnliche Briden (M) an einem grossen Stativring (N) befestigt ist. Damit wird der ganze Kalorimeternaufsatz an einem Stativ fixiert. An diesem können die abnehmbaren Kalorimeteranteile durch kleine Stahlfedern (O) angebracht werden (Fig. 1, S. 1951).

Zur Zentrierung des Dewar-Gefässes befindet sich auf dem unteren Teil des Eis-Wasserkammeraufsatzes ein knapp passendes Kupferrohr (P) aufgelötet. Durch vier ausgeschnittene Schlitzte im untern Teil dieses Rohres erhält man etwas verstellbare Ansätze, durch welche das Dewar-Gefäss leicht federnd gehalten wird.

Als Rührer dient ein Glasstab von 3,5 mm \varnothing . Zur einfacheren Zentrierung und Einstellung ist er unterhalb des Lagerantriebs unterbrochen und durch ein kurzes Stück Vakuumschlauch oder einen kleinen Gummistopfen mit Loch gekuppelt. Der untere Teil des Rührers ist U-förmig ausgebildet, so dass er mit ca. 2 mm Abstand vom Dewar-Gefäss trotz des langsamen Ganges von 20 Umdrehungen pro Minute eine gute Durchrührung der Versuchsmischung bis nach aussen gewährleistet.

Die Öffnung des Einfülltrichters H wird mit einem Korkstopfen, und die Eis-Wasser-Einfüllöffnung K mit einem Kupferblechdeckel verschlossen.

Die Eichung unseres Kalorimeters wurde im wesentlichen nach den Angaben von Fajans-Wüst¹⁾ durchgeführt und ergab einen Wasserwert von 7,7 cal. Dieser Wert wurde

¹⁾ Chemikerkalender 1932, III. Teil, S. 262—271; Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 5. Aufl., 1931, S. 409—442; Fajans-Wüst, Physikalisch-chem. Praktikum, 2. Aufl., 1935, S. 65 ff.

für unsere Versuchstemperaturen zwischen 0° und 5,8° C und die übliche Versuchsfüllung von 78,1 cm³ Reaktionslösung innerhalb der Fehlergrenze der Methoden von $\pm 0,2$ cal. von der Materialprüfungsanstalt an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich bestätigt. Für nähere Angaben betreffend Bestimmung des Wasserwertes von Kalorimetern sei auf die spezielle Fachliteratur verwiesen¹⁾.

Da bei den im folgenden beschriebenen Aktivitätsmessungen im Vergleich zum Lösungsmittel viel Aluminiumoxyd zur Verwendung gelangt, muss der von der Rührgeschwindigkeit abhängigen Reibungswärme, die beim Durchrühren des Gemisches auftritt, spezielle Aufmerksamkeit geschenkt werden. Eingehende Versuche haben ergeben, dass sie bei 48 Umdrehungen pro Minute die vom *Dewar*-Gefäss an die Umgebung abgestrahlte Wärmemenge übersteigt, während sie bei 20 Umdrehungen pro Minute, selbst bei einer Temperaturdifferenz von nur 0,1° C (in der Gegend von 0°), ausser Betracht fällt. Diese Rührgeschwindigkeit von 20 Umdrehungen pro Minute muss daher in allen Messungen genauestens eingehalten werden.

Ausführung der Messungen.

Am zweckmässigsten werden die Wärmetönungsmessungen in einem Kühlraum mit einer durchschnittlichen Raumtemperatur von ca. +1° C durchgeführt. Pro Ansatz werden 65 cm³ Lösungsmittel und 50 g Adsorptionsmittel verwendet. Das Lösungsmittel wird jeweils bei 0° C genau abgemessen in einem 100 cm³-Messkolben, das Adsorptionsmittel genau eingewogen in einer weithalsigen, ca. 60 cm³-Ampulle bereitgestellt. Es empfiehlt sich, zur Kontrolle alle Messungen im Doppel auszuführen. Messkolben und Ampullen werden knapp unterhalb der Einfüllöffnung (bzw. Ausguss) mit einem 1 cm breiten Wattebausch umwickelt und dieser mit Bindfaden fest zusammengehalten. Sämtliche Versuchsansätze werden zur Einstellung auf die Versuchs-Ausgangstemperatur von 0° C vor dem Versuch mindestens 12 Stunden in einer Eis-Wassermischung gehalten. (Es empfiehlt sich, diese Kühlvorrichtung in eine Isolierkiste einzubauen.) Ebenso wird das Becherglas C und die Aufsatzkammer D des Kalorimeters mit Eis-Wassermischung gefüllt, das Kalorimeter wie zum Versuch zusammengestellt (s. Figur 1) und zur Einstellung auf die Versuchstemperatur stehengelassen.

Zum Versuch werden die im Messkolben auf 0° C gekühlten 65 cm³ Lösungsmittel direkt ins abgenommene *Dewar*-Gefäss eingefüllt, das *Dewar*-Gefäss, der Kupfermantel B und das Becherglas C angeschlossen, der Rührer auf 20 Umdrehungen pro Minute eingestellt und zur Temperatureinstellung der Versuchslösung auf 0° C²⁾ wie folgt verfahren:

Ein dünnwandiges, ca. 8 mm dickes Präparatenglas wird so weit durch den Einfülltrichter H ins Innere des Kalorimeters geschoben, dass das Präparatenglas mitten im *Dewar*-Gefäss, aber über der Versuchslösung, endet. Nach dem Abdichten der Öffnung rings um das Präparatenglas mit etwas Watte³⁾ werden einige Bröckchen Kohlendioxidschnee ins Präparatenglas gegeben und die Temperatureniedrigung am *Beckmann*-Thermometer genau verfolgt. Sowie die Versuchs-Ausgangstemperatur von 0° C erreicht ist, wird das Präparatenglas entfernt und — ohne das Röhren zu unterbrechen — die Temperaturkonstanz der Versuchslösung (0° C) während 2—3 Minuten kontrolliert (Vorperiode). Hierauf werden die auf 0° C gekühlten 50 g Adsorptionsmittel durch einen trockenen, bei 0° C gehaltenen Glasrichter in einem Male hinzugefügt und die Temperatur alle 30 Sekunden genau abgelesen (Hauptperiode). Vom Moment an, wo das Temperaturmaximum erreicht ist und sich das Reaktionsgut durch die Wärmeabstrahlung allmäh-

¹⁾ Vgl. Note 1, Seite 1949.

²⁾ Für die dem Wasserwert des Kalorimeters entsprechende Hg-Füllung des *Beckmann*-Thermometers wird die *Beckmann*-Einstellung bei der Versuchsausgangstemperatur von 0° C vor den Versuchen zweckmässig einmal mit einer Eis-Wassermischung bestimmt.

³⁾ Diese wird zweckmässig wie bei den Ampullen mit Bindfaden als eine Art Kragen am Präparatenglas befestigt.

lich wieder abkühlt, wird die Temperatur noch während 5 Minuten alle 30 Sekunden abgelesen (Nachperiode). Hernach wird der Versuch abgebrochen, das Becherglas C, der Kupfermantel B und das Dewar-Gefäß A abgenommen, letzteres entleert, mit wenig Petroläther von 0° C gespült, gut abtropfen gelassen oder mit einem trockenen Tuch rasch ausgerieben und, wie zuvor beschrieben, für eine zweite Messung bereitgestellt¹⁾. Die

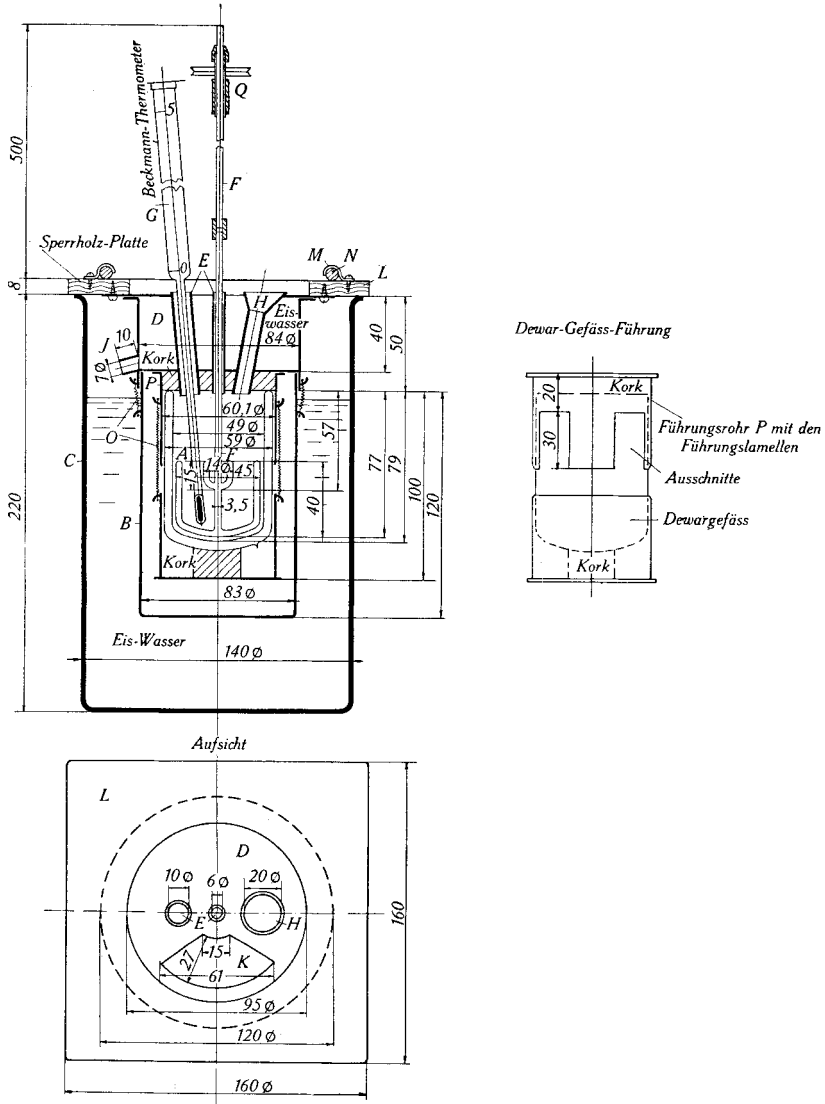


Fig. 1.

1) Bei der Temperatureinstellung der Versuchslösung auf die Versuchs-Ausgangstemperatur von 0° C mittels des Präparatenröhrchens mit Kohlendioxyschnee ist darauf zu achten, dass das Röhrchen vor jedem Versuch entleert und aussen von kondensierter Feuchtigkeit vollkommen gesäubert wird, um zu vermeiden, dass Feuchtigkeitsspuren in die Versuchslösung eingeschleppt werden.

Einstellung des Kalorimeters mit dem Lösungsmittel auf die Versuchs-Ausgangstemperatur von 0° C und die Temperaturablesung der Versuche hat auf $\pm 0,01^\circ \text{C}$ genau zu erfolgen. Die durch die Wärmetönung herbeigeführten Temperaturschläge ΔT von $0,4^\circ \text{C}$ und mehr können für die Berechnung der Reaktionswärme Q' auf $0,05^\circ \text{C}$ auf- bzw. abgerundet werden. — Bei allen Messungen ist genauestens darauf zu achten, dass vom *Beckmann*-Thermometer und vom Rührer genau so viel ins Innere des Kalorimeters hineinragt und in die Reaktionslösung eintaucht, wie dies bei der Eichung des Kalorimeters der Fall war.

Berechnung der Wärmetönungsmessungen.

Zur Bestimmung der korrigierten (effektiven) Wärmetönung ΔT der Reaktion ist die während des Hauptversuches abgestrahlte Wärmemenge zu ermitteln und der Temperaturzunahme (bis zum Temperaturmaximum) einzukalkulieren.

Sie lässt sich unter der Voraussetzung, dass das Temperaturmaximum in kurzer Zeit erreicht wird und dass die Isolation des Kalorimeters nur eine sehr geringe Wärmeabstrahlung ermöglicht, mit genügender Genauigkeit auf einfache Art aus dem Gang der Nachperiode errechnen (siehe Beispiel).

Unter Berücksichtigung derjenigen Wärmemenge, die von dem an der Aufwärmung beteiligten Kalorimetersystem (*Dewar*-Gefäß, Rührer, *Beckmann*-Thermometer, Adsorptionsmittel, Lösungsmittel) aufgenommen wurde, kann die effektive Reaktionswärme Q wie folgt errechnet werden:

$$Q = \Delta T \cdot (W_K + W_{V.M.})$$

W_K stellt den Wasserwert bzw. die Wärmekapazität des Kalorimeters (in unserem Falle = 7,7 cal.), $W_{V.M.}$ die Wärmekapazität der Versuchsmischung: Lösungsmittel/Adsorptionsmittel, und ΔT die korrigierte Wärmetönung der Reaktion dar.

Da die Wärmekapazität des jeweils in Frage kommenden Lösungs- und Adsorptionsmittels für die Reaktionstemperatur aber nicht oder nur sehr ungenau bekannt ist und sie zudem für jeden Wassergehalt des Adsorptionsmittels frisch bestimmt oder errechnet werden müsste, werden im folgenden nicht die effektiven Reaktionswärmen, sondern der Wert:

$$Q - \Delta T \cdot W_{V.M.} = Q' = \Delta T \cdot W_K$$

bestimmt. Weil nun für die Wärmetönungsmessungen nach der Vorschrift stets dieselben Mengen Lösungs- und Adsorptionsmittel verwendet werden und der Einfluss des Wassergehaltes des Adsorptionsmittels in der Wärmetönung ΔT jeweils direkt zum Ausdruck kommt, kann — zur Umgehung der zuvor erwähnten unbekannteren Werte und in Vereinfachung des Verfahrens — der Wert $\Delta T \cdot W_{V.M.}$ als eine für jede Bestimmung im Wert ΔT schon zum Ausdruck gebrachte Versuchsgröße bei der Berechnung ausser Betracht gelassen werden.

Sämtliche Angaben von Q' gelten also nur für Messungen zwischen 0 und $+5^\circ \text{C}$, die streng nach der Vorschrift mit 65 cm³ Lösungsmittel, 50 g Adsorptionsmittel und mit einem zwischen 0 und 5°C geeichten Kalorimeter mit einem Wasserwert von ca. 7,7 cal. (5—10 cal.) erhalten wurden.

Beispiel.

Gang der Vorperiode:

Minuten 0, $\frac{1}{2}$, 1 5 (für 10 Intervalle) = 0°C

Hauptperiode:

Minuten 5, $5\frac{1}{2}$, 6 $10\frac{1}{2}$ (über 12 Intervalle)
= 0 2,80 = $+2,80^\circ \text{C}$

Nachperiode:

Minuten 11, $11\frac{1}{2}$, 12 16 (für 10 Intervalle) =
2,79 2,74 = (abs.) $0,05^\circ \text{C}$

Korrigierter Wert von ΔT :

$$\begin{aligned} \text{Hauptperiode} &= + 2,80^\circ \text{C} \\ \text{Nachperiode: für 10 Intervalle} &= 0,05^\circ \text{C} \\ &\text{für 12 Intervalle} = + 0,06^\circ \text{C} \\ \Delta T_{(\text{korrig.})} &= + 2,86^\circ \text{C} \end{aligned}$$

Wärmetönung Q' der Reaktionslösung:

$$Q' = \Delta T \cdot W_K = + 2,86 \cdot 7,7 = + 22,0 \text{ cal.}$$

Nach dem beschriebenen Verfahren kann mindestens mit folgenden Genauigkeiten (Tabelle 1) einer Einzelbestimmung gerechnet werden:

Tabelle 1.

| Bestimmung in der Grössenordnung von ΔT | Maximale Streuung von ΔT | Genauigkeit von $\Delta T \cdot W_K$ |
|---|--|---|
| 0,1 ^o C | $\pm 0,02^\circ \text{C}$ | $\pm 0,2 \text{ cal.}$ |
| 0,5 ^o C | $\pm 0,05^\circ \text{C}$ | $\pm 0,4 \text{ cal.}$ |
| 1,0 ^o C | $\pm 0,05 \text{ bis } (\pm 0,1^\circ \text{C})$ | $\pm 0,4 \text{ bis } (\pm 0,8) \text{ cal.}$ |
| 2,0 ^o C | $\pm 0,1 \text{ C}$ | $\pm 0,8 \text{ cal.}$ |

Möglichst genaue Werte werden am besten und sichersten als Durchschnittsergebnis von mehreren Bestimmungen erhalten. Dieses Verfahren hat ausser der Einfachheit noch den Vorteil, dass die Streuungen stets miterfasst werden und so eine laufende Kontrolle der Arbeitsweise gestatten. Bei Durchschnittswerten aus mehreren (mindestens 3) Bestimmungen kann für Messungen von $\Delta T \geq 0,4^\circ \text{C}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ gerechnet werden, bei kleineren Werten von ΔT steigt die Fehlergrenze entsprechend einer absoluten Streuung von $\pm 0,02^\circ \text{C}$ an. Bei kleinen Werten von ΔT ($\Delta T \leq 0,4^\circ \text{C}$) sollten zur Auswertung mindestens 3 Bestimmungen gemacht werden.

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ist es möglich, täglich 10—12 Messungen durchzuführen.

B. Beispiele zur kalorimetrischen Aktivitätsmessung.

Die nachstehend angeführten Versuche wurden im Zusammenhang mit Arbeiten über die chromatographische Reinigung von Vitamin A-Ester, Vitamin A-Alkohol und von β -Carotin ausgeführt. Eine ausführliche Mitteilung darüber erfolgt später in dieser Zeitschrift.

Zu sämtlichen Versuchen diente Aluminiumoxyd zur Chromatographie „Merck“, welches bei einer deutlich fühlbaren Körnigkeit noch ein Sieb von 2500 Maschen pro cm^2 passiert.

Zur Aktivierung wird das Aluminiumoxyd $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden in einer V2A-Stahlpfanne unter häufigem Umrühren erhitzt und in einer Aluminiumflasche, unter Vorschaltung eines Calciumchlorid-Natronkalk-Trockenturmes, mit etwas Phosphorpentoxyd erkalten gelassen (= Al_2O_3 I).

Zur Desaktivierung werden in einer Glasschliffflasche auf je 100 g Al_2O_3 I die in den verschiedenen Tabellen angegebenen Mengen destillierten Wassers zugefügt, die Flasche gut verschlossen und das Aluminiumoxyd bis zum Verschwinden von knollenartigen Zusammenballungen energisch geschüttelt und vor dem Gebrauch, unter öfterem Umschütteln, noch 1 Stunde stehen gelassen.

I. Wärmetönung von stufenweise desaktiviertem Aluminiumoxyd mit ungereinigtem und gereinigtem Petroläther (Fig. 2).

Zur Desaktivierung des Aluminiumoxyds wurde im 1. Versuch (Kurve I) einmal destilliertes Wasser, im 2. Versuch (Kurve II) redestilliertes Wasser verwendet.

Tabelle 2.

| Versuch Nr. | g H ₂ O pro 100 g Aluminiumoxyd I | | | | | | | | | | |
|---|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | |
| 1 mit un- gereinigtem Petrol- äther | ΔT (°C) | 2,75 | 2,35 | 2,05 | 1,70 | 1,30 | 0,80 | 0,50 | 0,30 | 0,17 | 0,12 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 21,2 | 18,1 | 15,8 | 13,1 | 10,0 | 6,2 | 3,9 | 2,3 | 1,3 | 0,9 |
| 2 mit gerei- nigtem Petrol- äther | ΔT (°C) | 2,50 | 2,10 | 1,90 | 1,60 | 1,20 | 0,75 | 0,45 | 0,25 | 0,13 | 0,07 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 19,3 | 16,2 | 14,6 | 12,3 | 9,2 | 5,8 | 3,5 | 1,9 | 1,0 | 0,55 |

Ergebnis: Mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die gemessene Wärmetönung und somit die zur Chromatographie verwertbare Aktivität des Aluminiumoxyds ab.

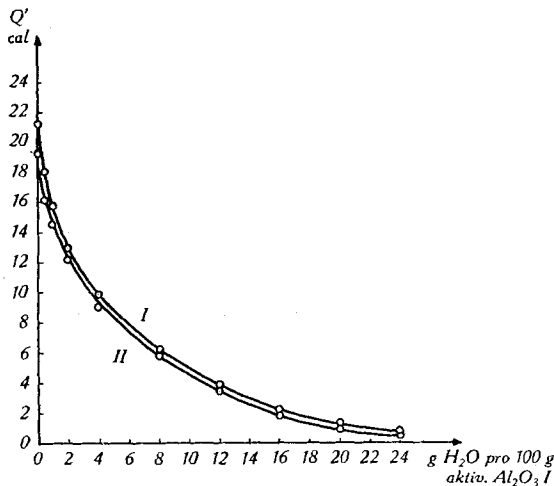


Fig. 2.

Wärmetönungskurven von stufenweise desaktiviertem Al₂O₃ mit ungereinigtem und gereinigtem hochsiedendem Petroläther.

Kurve I = Petroläther ungereinigt.

Kurve II = Petroläther mit H₂SO₄ gereinigt.

cal = aus $\Delta T \cdot W_K = \Delta T \cdot 7,7 = Q'$.

II. Wärmetönung verschiedener Mischungen aus maximal aktiviertem Al_2O_3 (I) und teilweise desaktiviertem Al_2O_3 (II) mit ungereinigtem Petroläther (Fig. 3).

Zur Verwendung gelangte das maximal aktivierte Al_2O_3 I und ein partiell desaktiviertes Al_2O_3 II, welches durch Zugabe von 3,3 g Wasser auf 100 g I erhalten worden war. Als Petroläther wurden 3 verschiedene ungereinigte Proben von käuflichem Petroläther (Sdp. 90—110°) verwendet.

Tabelle 3.

| Vers. Nr. | | Mischungsverhältnis von I:II in g | | | | | | | | | | |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | I:100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| | | II:0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 1 | ΔT (°C) | 2,70 | 2,45 | 2,25 | 2,05 | 1,90 | 1,80 | 1,70 | 1,60 | 1,50 | 1,40 | 1,35 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 20,8 | 18,8 | 17,3 | 15,8 | 14,6 | 13,9 | 13,1 | 12,3 | 11,6 | 10,8 | 10,4 |
| 2 | ΔT (°C) | 2,75 | 2,50 | 2,30 | 2,10 | 1,95 | 1,85 | 1,75 | 1,65 | 1,55 | 1,50 | 1,40 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 21,2 | 19,2 | 17,7 | 16,2 | 15,0 | 14,2 | 13,5 | 12,7 | 11,9 | 11,5 | 10,8 |
| 3 | ΔT (°C) | 3,00 | — | — | — | — | 2,00 | — | — | — | — | 1,55 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 23,1 | — | — | — | — | 15,4 | — | — | — | — | 11,9 |

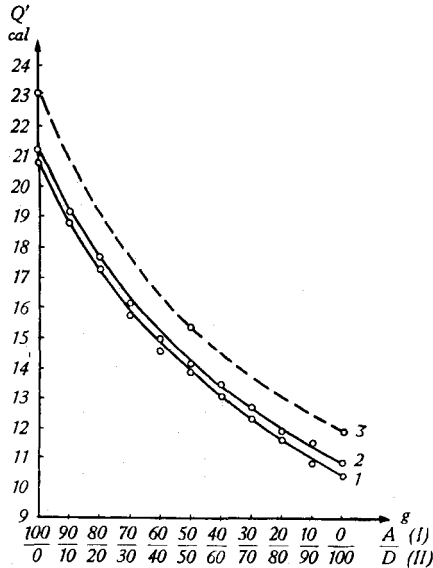


Fig. 3.

Wärmetönungskurven verschiedener Mischungen aus maximal aktiviertem Al_2O_3 I und desaktiviertem Al_2O_3 II mit ungereinigtem hochsiedendem Petroläther.

1, 2, 3 = verschiedene Proben von hochsiedendem Petroläther.

A = max. aktiviertes Al_2O_3 (I).

D = 100 g I + 3,3 g $1 \times$ dest. H_2O (II).

cal = aus $\Delta T \cdot W_K = \Delta T \cdot 7,7 = Q'$.

III. Wärmetönung von Mischungen aus Al_2O_3 I und II und Mischungen aus Al_2O_3 III und IV mit gereinigtem Petroläther (Fig. 4 und 5).

Die Reinigung des Petroläthers erfolgte entweder mit konz. Schwefelsäure oder mit 66-proz. Oleum. Zur Reinigung mit konz. Schwefelsäure wurden 20—30 Liter Petroläther vom Sdp. 90—110° in einem ca. 40 Liter Ausrührgefäß $\frac{1}{2}$ Stunde mit 1—2 Liter konz. Schwefelsäure ausgerührt, die Schwefelsäure abgelassen und der Petroläther nochmals $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden mit 1—2 Liter frischer konz. Schwefelsäure ausgerührt, bis der Wärmetönungseffekt des Petroläthers (mit aktiviertem Aluminiumoxyd I) von ca. 23,1 cal. auf 19,2 cal. gesunken ist ¹⁾. Hernach wird jeweils mit ca. 2 Liter der nachfolgenden Lösungen ausgerührt: 3mal 3 Minuten mit Wasser, 1mal 15 Minuten mit 2-proz. Kaliumpermanganatlösung, 4mal 3 Minuten mit Wasser, 1mal 15 Minuten mit 5-proz. Eisen(II)-sulfatlösung, 4mal 3 Minuten mit Wasser, 1mal 5 Minuten mit 5-proz. Natronlauge, 3mal 3 Minuten mit Wasser. Nach dem Abtrennen des Wassers bis zur vollständigen Klärung des Petroläthers wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. — Zur Reinigung mit Oleum werden 5—8 Liter Petroläther vom Sdp. 90—110° in einem 10 Liter-Rundkolben 5mal 15 Minuten mit ca. 400 cm³ 66-proz. Oleum energisch ausgerührt und das verbrauchte Oleum nach dem Absitzen jeweils abgesogen. 20—30 Liter der so behandelten Ansätze werden in einem 30—40 Liter-Ausrührgefäß gesammelt und so oft mit 1—2 Liter konz. Schwefelsäure während 15 Minuten ausgerührt, bis diese praktisch farblos und klar abläuft. (Die helleren Schwefelsäurefraktionen können jeweils zu den ersten Ausrührungen verwendet werden.) Schliesslich wird wie bei der Herstellung des mit Schwefelsäure gereinigten Petroläthers weiterbehandelt und nach dem Trocknen ohne zu filtrieren vorsichtig vom Natriumsulfat abdekantiert und in einer Glasschliffapparatur destilliert.

Tabelle 4 a.

Wärmetönung der Mischungen Al_2O_3 I und Al_2O_3 II mit mit Schwefelsäure gereinigtem Petroläther.

| Vers. Nr. | | Mischungsverhältnis von Al_2O_3 I: Al_2O_3 II in g | | | | | | | | | | |
|--------------|---|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | I:100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| | | II:0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 1 | ΔT (°C) | 2,55 | 2,30 | 2,10 | 2,00 | 1,85 | 1,70 | 1,65 | 1,55 | 1,45 | 1,40 | 1,35 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 19,6 | 17,7 | 16,2 | 15,4 | 13,9 | 13,1 | 12,7 | 11,9 | 11,2 | 10,8 | 10,4 |
| 2 | ΔT (°C) | 2,50 | 2,30 | 2,10 | 1,95 | 1,80 | 1,70 | 1,60 | 1,50 | 1,45 | 1,35 | 1,30 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 19,2 | 17,7 | 16,2 | 15,0 | 14,2 | 13,1 | 12,3 | 11,6 | 11,2 | 10,4 | 10,0 |
| 3 | ΔT (°C) | 2,45 | 2,20 | 2,05 | 1,90 | 1,80 | 1,70 | 1,60 | 1,50 | 1,45 | 1,35 | 1,30 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 18,9 | 16,9 | 15,8 | 14,6 | 13,9 | 13,1 | 12,3 | 11,6 | 11,2 | 10,4 | 10,0 |
| 1/2/3 | Durchschn.- Wert von $\Delta T \cdot W_K$ in cal. | 19,2 | 17,4 | 16,1 | 15,0 | 14,0 | 13,1 | 12,4 | 11,7 | 11,2 | 10,5 | 10,1 |
| | Streuung | +2% | +3% | +2% | -3% | -2% | 0% | 0% | +3% | +3% | -3% | -3% |

Genauigkeit = $\pm 5\%$

¹⁾ Zur Kontrolle werden während des Ausrührens Proben entnommen, mit Wasser, verdünnter NaOH, nochmals mit Wasser ausgewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und kalorimetriert.

Für den mit Schwefelsäure und Oleum gereinigten Petroläther wurde die Wärmetönung gegenüber Mischungen von Al_2O_3 I und II ermittelt (s. sub II) (siehe Fig. 4). Ferner wurde die Wärmetönung des mit Schwefelsäure gereinigten hochsiedenden Petroläthers auch noch gegenüber Mischungen von 2 verschieden stark desaktivierten Al_2O_3 III und IV bestimmt. Al_2O_3 III wurde durch Zusatz von 16 g redestilliertem Wasser zu 100 g I erhalten, Al_2O_3 IV durch Zusatz von 24 g redestilliertem Wasser zu 100 g I (siehe Fig. 5).

Tabelle 4b.

Wärmetönungen der Mischungen Al_2O_3 I und Al_2O_3 II mit mit Oleum gereinigtem Petroläther.

| Vers. Nr. | | Mischungsverhältnis von Al_2O_3 I: Al_2O_3 II in g | | | | |
|--------------|-----------------------------------|---|------|------|------|------|
| | | I:100 | 75 | 50 | 25 | 0 |
| | | II:0 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| 4 | ΔT ($^{\circ}\text{C}$) | 1,95 | 1,65 | 1,45 | 1,30 | 1,20 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 15,0 | 12,7 | 11,2 | 10,0 | 9,2 |

Genauigkeit = $\pm 5\%$

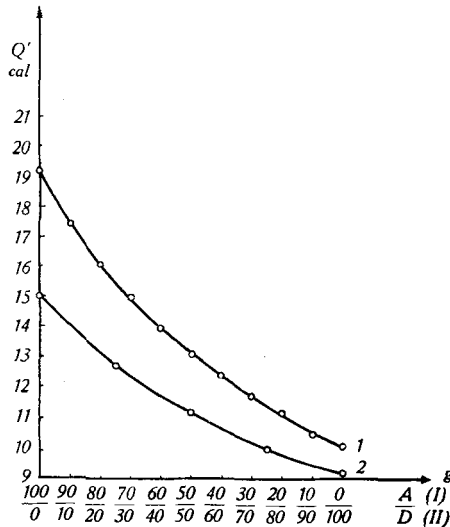


Fig. 4.

Wärmetönungskurven verschiedener Mischungen aus maximal aktiviertem Al_2O_3 I und desaktiviertem Al_2O_3 II mit gereinigtem hochsiedendem Petroläther (aus je 3 Bestimmungen pro Mischung).

Kurve 1 = Petroläther mit H_2SO_4 gereinigt.

Kurve 2 = Petroläther mit Oleum gereinigt.

A = max. aktiviertes Al_2O_3 (I).

D = 100 g I + 3,3 g 2 \times dest. H_2O (II).

cal = aus $\Delta T \cdot W_K = \Delta T \cdot 7,7 = Q'$.

Tabelle 5.

Wärmetönung der Mischungen Al_2O_3 III und Al_2O_3 IV mit mit Schwefelsäure gereinigtem Petroläther.

| Vers. Nr. | | Mischungsverhältnis von Al_2O_3 III: Al_2O_3 IV in g | | | | |
|---|-------------------------------------|---|------|------|------|------|
| | | III:100 | 75 | 50 | 25 | 0 |
| | | IV:0 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| 5 | ΔT , ($^{\circ}\text{C}$) | 0,25 | 0,18 | 0,12 | 0,08 | 0,06 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 1,9 | 1,4 | 0,9 | 0,6 | 0,45 |
| 6 | ΔT , ($^{\circ}\text{C}$) | 0,25 | 0,18 | 0,13 | 0,10 | 0,07 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 1,9 | 1,4 | 1,0 | 0,75 | 0,55 |
| 7 | ΔT , ($^{\circ}\text{C}$) | 0,25 | 0,19 | 0,14 | 0,09 | 0,07 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 1,9 | 1,45 | 1,1 | 0,7 | 0,55 |
| auf-, bzw. abgerundete Durchschn.- Werte von $\Delta T \cdot W_K$ in cal. | | 1,9 | 1,4 | 1,0 | 0,7 | 0,5 |

Streuung: $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$

Genauigkeit: $\pm 0,2$ cal.

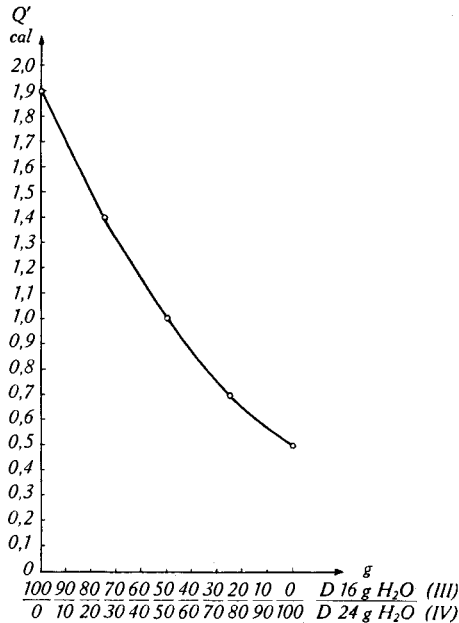


Fig. 5.

Wärmetönungskurven verschiedener Mischungen aus desaktiviertem Al_2O_3 III und Al_2O_3 IV mit H_2SO_4 gereinigtem hochsiedendem Petroläther (aus je 3 Bestimmungen pro Mischung).

D 16 g H_2O = 100 g aktiviertes Al_2O_3 I + 16 g doppel-dist. H_2O (III).

D 24 g H_2O = 100 g aktiviertes Al_2O_3 I + 24 g doppel-dist. H_2O (IV).

cal = aus $\Delta T \cdot W_K = \Delta T \cdot 7,7 = Q'$.

Ergebnis: Ein bestimmter Aktivitätsgrad des Aluminiumoxyds kann anstatt durch Wasserzugabe auch durch Mischen von verschiedenen aktiven Aluminiumoxyden erreicht werden (s. sub. II). Hiedurch ergibt sich die Möglichkeit einer feineren Einstellung des Aktivitätsgrades in Gebieten, wo schon sehr kleine Wasserzugaben zu relativ grossen Aktivitätsänderungen führen, oder wo relativ grosse Wassermengen nur noch sehr kleine Wärmetönungsunterschiede bewirken. Die durch das Haftvermögen des Lösungsmittels am Adsorptionsmittel bedingte Wärmetönung nimmt mit zunehmender Reinheit des Lösungsmittels ab. Dabei steigt gleichzeitig die chromatographisch verwertbare Aktivität des Aluminiumoxyds vom betreffenden Adsorptionssystem. Durch Reinigung von hochsiedendem Petroläther mit konz. Schwefelsäure, bis seine Wärmetönung unter unseren Messbedingungen auf ca. 19,2 cal. gesunken ist, erhält man ein für chromatographische Zwecke gut geeignetes Entwicklungslösungsmittel. Der mit Oleum gereinigte Petroläther, dessen Wärmetönung bei etwa 15 cal. liegt, zeichnet sich durch eine konstante Adsorbierbarkeit aus und eignet sich daher als Testlösungsmittel zur Messung der Aktivität von Aluminiumoxydpräparaten.

IV. Abhängigkeit der Wärmetönung des Al_2O_3 I vom Reinheitsgrad des Petroläthers (Fig. 6, S. 1960).

Zur Verwendung gelangten Mischungen von mit Oleum gereinigtem Petroläther a und mit Schwefelsäure gereinigtem Petroläther b.

Tabelle 6.

| Vers. Nr. | | Mischungsverhältnis von a:b | | | | |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------|------|------|------|------|
| | | a: 100 | 75 | 50 | 25 | 0 |
| | | b: 0 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| 1 | ΔT ($^{\circ}\text{C}$) | 1,95 | 2,1 | 2,20 | 2,30 | 2,50 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 15,0 | 16,2 | 16,9 | 17,7 | 19,2 |
| 2 | ΔT ($^{\circ}\text{C}$) | 1,95 | 2,1 | 2,25 | 2,35 | 2,50 |
| | $\Delta T \cdot W_K$ (cal.) | 15,0 | 16,2 | 17,3 | 18,1 | 19,2 |

Ergebnis: Die Wärmetönungswerte von Mischungen aus mit Oleum und mit Schwefelsäure gereinigtem Petroläther sind proportional den Wärmetönungen der Anteile.

V. Abhängigkeit der Wärmetönung des Aluminiumoxyds von Zusätzen anderer Lösungsmittel zum Petroläther.

Zur Verwendung gelangte als Adsorptionsmittel maximal aktiviertes Al_2O_3 I und partiell desaktiviertes Al_2O_3 II, als Lösungsmittel ungereinigter Petroläther (Sdp. 90—110 $^{\circ}$). Als Zusätze zum Lösungsmittel wurden Diäthyläther bzw. Äthanol verwendet (Fig. 7, S. 1961).

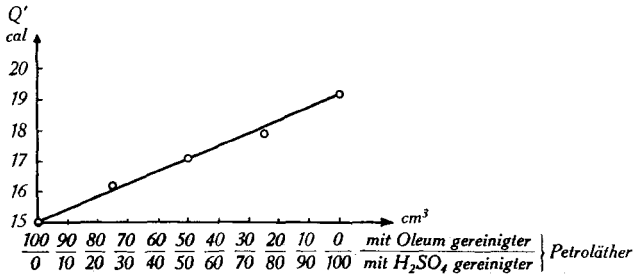


Fig. 6.

Wärmetönungskurve verschiedener Mischungen von Oleum- und H₂SO₄-gereinigtem Petroläther mit aktiviertem Al₂O₃ I.

$$\text{cal} = \Delta T \cdot W_K = \Delta T \cdot 7,7 = Q'$$

Tabelle 7.

| Elutionsmittel | Al ₂ O ₃ | cm ³ Äther/100 cm ³ Petroläther | | | | | | | | | | Kurve |
|----------------|--------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 8 | 12 | 16 | 30 | | |
| Äthyläther | I | ΔT | 2,85 | 3,75 | 3,95 | 4,05 | 4,15 | 4,35 | 4,45 | 4,50 | 4,65 | 1 |
| | | $\Delta T \cdot W_K$ | 21,9 | 28,9 | 30,4 | 31,2 | 32,0 | 33,5 | 34,3 | 34,7 | 35,8 | |
| | II | ΔT | 1,45 | 1,85 | 2,05 | 2,15 | 2,20 | 2,35 | 2,45 | 2,50 | 2,60 | 2 |
| | | $\Delta T \cdot W_K$ | 11,2 | 14,2 | 15,8 | 16,5 | 17,0 | 18,1 | 18,9 | 19,2 | 20,0 | |
| | | cm ³ Äthanol/100 cm ³ Petroläther | | | | | | | | | | |
| | | | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,75 | 1 | | |
| Äthanol | I | ΔT | 2,85 | 3,35 | 3,70 | 4,05 | 4,35 | 4,70 | 5,45 | 6,20 | 3 | |
| | | $\Delta T \cdot W_K$ | 21,9 | 25,8 | 28,5 | 31,2 | 33,5 | 36,2 | 41,9 | 47,7 | | |

Ergebnis: Zugabe von Äther zum Petroläther bewirkt gegenüber maximal aktiviertem Al₂O₃ (I)₂ und partiell desaktiviertem Al₂O₃ II eine durch die Grösse der Ätherzusätze leicht abstufbare (leicht dosierbare) Zunahme der Wärmetönung. Äthanolzusätze bewirken einen schroff und daher schwierig dosierbaren Anstieg der Wärmetönung. Äthanol ist daher ein erstklassiges Eluierungsmittel, eignet sich aber im Gegensatz zum Äther nicht zur selektiven und fraktionierten Eluierung bzw. zur Entwicklung eines Chromatogrammes.

VI. Aktivitätsmessung von Aluminiumoxyd unter Verwendung verschiedener hochgereinigter Lösungsmittel.

Wie aus den vorangehenden Versuchen hervorgeht, ist die messbare Wärmetönung bei Verwendung eines bestimmten Adsorptionsmittels vom Aktivitätsgrad des Adsorptionsmittels, vom Lösungsmittel und von dessen Reinheitsgrad abhängig. Die Aktivitätsmessung von

Adsorptionsmitteln kann daher nur mit einem Lösungsmittel erfolgen, dessen Wärmetönung gegenüber einem bestimmten Adsorptionsmittel durch Reinigung auf einen Endwert gebracht werden kann, d. h. einen Wert, der bei weiterer Reinigung des Lösungsmittels konstant bleibt. Geprüft wurden in dieser Hinsicht: Äthyläther, Chloroform, Hexan und hochsiedender Petroläther, Tabelle 8, S. 1962.

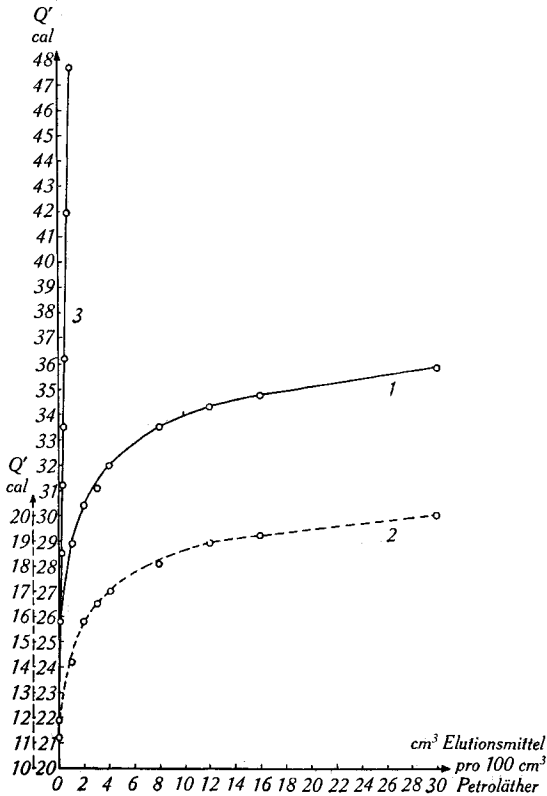


Fig. 7.

Wärmetönungskurven verschiedener Mischungen von ungereinigtem hochsiedendem Petroläther und einem Eluierungsmittel mit aktiviertem Al_2O_3 I bzw. desaktiviertem Al_2O_3 II.

Kurve 1 = aktiviertes Al_2O_3 I und Petroläther+Äther.

Kurve 2 = desaktiviertes Al_2O_3 II und Petroläther+Äther.

Kurve 3 = aktiviertes Al_2O_3 I und Petroläther+Äthanol.

cal = aus $\Delta T \cdot W_K = \Delta T \cdot 7,7 = Q'$.

Die Reinigung des Petroläthers und des Hexans wurde mit Oleum nach der sub III angegebenen Methode ausgeführt. Chloroform (Ph. H. V.) wurde 3mal mit Wasser ausgeschüttelt und 3mal je einen Tag über frischem Calciumchlorid getrocknet. Zur Reinigung des Äthers wurde dieser nacheinander mit Eisen(II)-sulfat, Wasser, Natronlauge, nochmals Wasser ausgeschüttelt, dann mit Calciumchlorid und schliesslich mit metallischem Natrium getrocknet und in einer Glasschliffapparatur destilliert.

Die Versuche zeigten, dass sich die Wärmetönungswerte auch bei Wiederholung der Reinigung nicht mehr veränderten, und dass nach dem angegebenen Reinigungs- verfahren für ein und dasselbe Lösungsmittel auch mit verschiedenen Ansätzen stets dieselben Endwerte erhalten wurden.

Tabelle 8.

| Lösungsmittel | Reinheit | Wärmetönung von 50 g maximal akti- viertem Al_2O_3 I und 65 cm ³ des Lösungs- mittels bei 0° C | | |
|---------------|---------------------------------|---|---|------|
| | | ΔT in °C ¹⁾ | $Q' = \Delta T \cdot W_K =$ $\Delta T \cdot 7,7$ in cal. | |
| Äther | ungereinigt | 4,95 | 38,1 | |
| | gereinigt | 3,50 | 27,0 | |
| | trocken | 3,55 | 27,3 | |
| | | 3,50 | 27,0 | |
| Chloroform | Ph. H. V. (+ ca. 1% Äthanol) | > 6 | > 46 | |
| | gereinigt | 3,50 | 27,0 | |
| | trocken | 3,45 | 26,5 | |
| | | 3,50 | 27,0 | |
| Hexan | ungereinigt | 1,90 | 14,6 | |
| | | 1,85 | 14,2 | |
| | | 1,95 | 15,0 | |
| | gereinigt | 1,80 | 13,9 | |
| | | trocken | 1,75 | 13,5 |
| | | | 1,75 | 13,5 |
| | | Hochs. P'äther (Sdp. 90—110°) mit Oleum gereinigt (optisch durchlässig bis ca. 2300 Å) | gereinigt | 1,95 |
| trocken | 1,95 | | 15,0 | |
| 1,95 | 15,0 | | | |

Genauigkeit: $\pm 5\%$

Ergebnis: Äther, Chloroform, Hexan und Petroläther lassen sich durch geeignete Reinigungsverfahren auf konstante Endwerte der Wärmetönung bringen und können daher zur Aktivitätsmessung von Adsorptionsmitteln verwendet werden. Die mit dem verwendeten maximal aktivierten Aluminiumoxyd I erhaltenen Wärmetönungswerte Q' sind für Äther und Chloroform = 27,0 cal., für Hexan = 13,5 cal. und für hochsiedenden Petroläther 15,0 cal.

VII. Die Auswirkung von Aktivitätsunterschieden des Aluminiumoxyds bei der Chromatographie.

Um darzutun, wie sich schon relativ kleine Aktivitätsunterschiede des Aluminiumoxyds chromatographisch auswirken, sollen nachstehend zwei Versuche erörtert werden, welche die Chromatographie von β -Carotin und Vitamin A betreffen:

¹⁾ Jeweils aus verschiedenen Ansätzen und zu verschiedenen Zeitpunkten erhalten.

Versuchsordnung: 400 γ 90—95-proz. β -Carotin wurden in 20 cm³ hochs. Petroläther gelöst und in einer 10 cm hohen Adsorptionskolonne von 30 mm \varnothing chromatographiert. Zur Adsorption dienten ca. 38 g Aluminiumoxyd, das in drei verschiedenen Aktivitätsgraden zur Verwendung gelangte. Mit dem zur Chromatographie verwendeten, mit Schwefelsäure gereinigten Petroläther waren die entsprechenden Wärmetönungen Q' : 12,7, 12,0 und 11,4 cal.

Zur Auffangung und Sichtbarmachung der chromatographisch abtrennbaren Verunreinigungen wurde die Adsorptionskolonne zu unterst noch mit einer Schicht aus 5 g maximal aktiviertem Aluminiumoxyd I versehen.

Versuchsergebnis: Mit dem Aluminiumoxyd von der Aktivität $Q' = 12,0$ cal., das sich für die Chromatographie von β -Carotin optimal erweist, wird bei der Entwicklung der Chromatogramme mit 70 cm³ Petroläther ungefähr in der Mitte der 6 cm hohen β -Carotin-Adsorptionsschicht eine 2½ cm breite Zone erhalten, während die letzten Verunreinigungen in die untere Aluminiumoxyd-Schicht vordringen, wo sie in einer feinen, ca. 1 mm breiten gelben Zone zurückgehalten werden.

Mit dem etwas stärker aktiven Aluminiumoxyd entsprechend $Q' = 12,7$ cal. ist unter denselben Versuchsbedingungen schon keine genügende Aufteilung der β -Carotinzone mehr möglich. Mit dem weniger aktiven Aluminiumoxyd entsprechend $Q' = 11,4$ cal. wandert praktisch alles β -Carotin durch die 6 cm hohe Schicht in das untere aktivere Aluminiumoxyd.

Solche kleinen Aktivitätsunterschiede fallen aber nicht nur bei der feineren chromatographischen Aufteilung von Gemischen ins Gewicht, sie sind auch bei der Adsorption von zersetzlichen Verbindungen an aktiven Oberflächen zu berücksichtigen.

So kann bei der Chromatographie von 15000 I.E. Vitamin A-Ester an 40 g Aluminiumoxyd mit einer Aktivität entsprechend $Q' = 12,7$ cal. noch nicht die geringste Zersetzung des Vitamin A nachgewiesen werden, während bei einer Aktivität entsprechend $Q' = 14,0$ cal. schon eine teilweise Zersetzung des Vitamin A-Esters erfolgt, welche sich durch eine Veränderung der Fluoreszenz im U. V. deutlich zu erkennen gibt.

VIII. Die Auswirkung des Reinheitsgrades des Petroläthers bei der Chromatographie.

Wie sub II, III und IV entnommen werden kann, hängt in dem Adsorptionssystem Petroläther/Aluminiumoxyd die chromatographisch verwertbare Aktivität eines bestimmten Aluminiumoxyds weitgehend vom Reinheitsgrad bzw. der Haftfestigkeit des Petroläthers ab.

Um darzutun, wie sich diese Verhältnisse bei der Chromatographie auswirken, wurden die Wärmetönungswerte ermittelt, bei welchen die optimale Aufteilung von 400 γ β -Carotin erreicht wird, wenn die in der Tabelle 9 angeführten Petroläther verschiedenen Reinheitsgrades zur Verwendung gelangen, nämlich: 1. Petroläther mit Schwe-

felsäure gereinigt, 2. ungereinigter Petroläther, 3. Petroläther mit Oleum gereinigt, 4. Mischung aus einem Teil 1 und einem Teil 3.

Zur Ermittlung dieser Wärmetönungswerte wurde zunächst für mit Schwefelsäure gereinigten Petroläther das Mischungsverhältnis von Aluminiumoxyd ermittelt, welches nach der sub VII angegebenen Versuchsanordnung zur optimalen chromatographischen Aufteilung des β -Carotins führte und dann das Mischungsverhältnis für die übrigen Lösungsmittel 2, 3 und 4 bis zur Erreichung des gleichen chromatographischen Effektes abgeändert. Die diesen Mischungsverhältnissen zugehörigen Wärmetönungswerte wurden den in Fig. 3 und 4 dargestellten Wärmetönungskurven dieser Adsorptionssysteme entnommen. Der Wärmetönungswert des der Mischung 4 entsprechenden Adsorptionssystems wurde als arithmetisches Mittel aus den diesem System entsprechenden Wärmetönungswerten der Kurve I und II in Fig. 4 erhalten (siehe auch Ergebnis sub IV). Diesen empirisch gefundenen Werten sind in der Tabelle 9 für die Lösungsmittel 2, 3 und 4 diejenigen gegenübergestellt, welche errechnet werden können, wenn man annimmt, dass die den chromatographisch verwertbaren Aktivitäten der Adsorptionssysteme 2, 3 und 4 entsprechenden Wärmetönungen proportional den Wärmetönungswerten der entsprechenden Lösungsmittel mit maximal aktiviertem Al_2O_3 I sind.

Tabelle 9.

| Petroläther gereinigt mit | Wärmetönungswert Q' des Lösungsmittels mit Al_2O_3 I cal. | Errechnete optimale Bedingungen | | Experimentell ermittelte Bedingungen | | |
|---------------------------------|--|---|------------------------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|
| | | Wärmetönungswert Q' des Adsorptionssystems cal. | Mischungsverhältnis g I g II | Wärmetönungswert Q' des Adsorptionssystems cal. | Mischungsverhältnis g I g II | Bemerkung |
| 1) H_2SO_4 | 19,2 | — | — | 12,0 | 35 I:65 II | Normalbedingung |
| 2) ungereinigt | 21,2 | 13,3 | 39 I:61 II | 13,8 | 45 I:55 II | Spur zu aktiv |
| | | | | 13,6 | 43 I:57 II | wie Normalbedingung zu wenig aktiv |
| 3) Oleum | 15,0 | 9,4 | 8 I:92 II | 9,8 | 20 I:80 II | zu wenig aktiv |
| | | | | 10,0 | 25 I:75 II | wie Normalbedingung |
| 4) 1 Teil 1) + 1 Teil 3) | 17,1 | 10,7 | 26 I:74 II | 10,8 | 27 I:73 II | Spur zu wenig aktiv |
| | | | | 11,0 | 30 I:70 II | wie Normalbedingung |

Ergebnis: Der zur optimalen Aufteilung von β -Carotin erforderliche chromatographische Effekt wird bereits bei einer Wärmetönung des Adsorptionssystems von 10,0 cal. erzielt, wenn der mit Oleum behandelte maximal gereinigte Petroläther zur Verwendung gelangt. Bei Verwendung des mit Schwefelsäure behandelten, weniger reinen Petroläthers ist hierzu eine Wärmetönung von 12,0 cal. erforderlich, während bei Verwendung von ungereinigtem Petroläther zur Erreichung dieses chromatographischen Effektes eine Wärmetönung von 13,6 cal. beansprucht wird.

Die der chromatographisch verwertbaren Aktivität dieser drei Adsorptionssysteme entsprechenden Wärmetönungen Q' sind nahezu proportional den Wärmetönungen von 15, 19,2 und 21,2 cal., die sich für die betreffenden Lösungsmittel mit maximal aktiviertem Aluminiumoxyd I ergeben, so dass man für das System Petroläther/Aluminiumoxyd, in welchem Petroläther von verschiedenen Reinheitsgraden zur Verwendung gelangen, aus den Wärmetönungen der Lösungsmittel die für eine bestimmte chromatographische Trennung benötigte Aktivität berechnen kann, wenn diese Aktivität für eines dieser Systeme festgelegt ist. Die Genauigkeit dieser Berechnung ist aber durch die Streuung der Wärmetönungsmessungen begrenzt, was sich bei feineren chromatographischen Trennungen bereits bemerkbar macht. Die errechneten Annäherungswerte geben aber auch für feinere chromatographische Arbeiten eine wertvolle Orientierung.

Basel, den 1. September 1943, Analytisches Laboratorium der
F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G.

175. Synthetische Versuche in der Reihe der China-Alkaloide.

(4. Mitteilung¹).

Über Homo-merochinen und über die partielle Synthese des Chinotoxins

von **M. Proštenik** und **V. Prelog**.

(7. IX. 43.)

In der letzten Zeit beschäftigten wir uns mit synthetischen Versuchen zur Herstellung des Homo-merochinens IIa, welches ein wichtiges Zwischenprodukt für die Totalsynthese des Chinins und anderer China-Alkaloide darstellt. Diese interessante Verbindung ist bisher nicht beschrieben worden. Wegen der asymmetrischen Kohlenstoffatome 3 und 4 sind bei der synthetischen Herstellung des Homo-merochinens 4 Stereoisomere zu erwarten. Es war für synthetische Ver-

¹) 3. Mitt. V. *Prelog* und *A. Komzak*, B. **74**, 1705 (1941).