

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 23 · Seite 737–768 · 7. Dezember 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Reinigung von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel für die Ultraviolettspektroskopie

Von Prof. Dr. GERHARD HESSE und Dr. HERMANN SCHILDKNECHT

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Als Lösungsmittel für die UV-Spektroskopie haben sich reinstes Hexan und Cyclohexan bewährt. Vorreinigung mit Schwefelsäure und anschließende Filtration durch eine geeignete Aluminiumoxyd-Säule ergab brauchbare Reinheitswerte. Aus technisch reinem Cyclohexan konnten mit Hilfe aufeinanderfolgender Filtration durch Kieselgel und Aluminiumoxyd („Trockenreinigung“) besonders bequem reine Präparate erhalten werden.

Mit den modernen Spektrophotometern ist die Aufnahme von Ultraviolettspektren bis herab zu etwa 210 m μ so leicht möglich, daß dieses wertvolle Hilfsmittel heute in fast jedem organisch-chemischen Laboratorium ausgiebig benutzt wird. Der mühevollste Teil der Arbeit ist oft die Herstellung der reinen Lösungsmittel mit einer ausreichenden Lichtdurchlässigkeit in dem für Konstitutionsfragen wichtigsten Gebiet unterhalb 300 m μ . Solche „optisch reinen“ Lösungsmittel sind bei uns nicht im Handel erhältlich und könnten wohl auch nur zu einem sehr hohen Preis angeboten werden.

Außer der hinreichenden Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht ist oft auch die Abwesenheit von polaren Verunreinigungen, z. B. absolute Wasser- oder Säurefreiheit, notwendig. Wasser absorbiert zwar in dem in Rede stehenden Spektralbereich nicht wesentlich, aber es verändert die Absorptionsbanden mancher funktioneller Gruppen, z. B. der Oxo-Gruppe, beträchtlich¹⁾. Ähnliches läßt sich von den freien Säuren sagen²⁾.

Als in unserem Institut die Notwendigkeit auftrat, eine größere Anzahl von Stoffen in diesem Wellenlängenbereich zu untersuchen, haben wir uns mit der Reinigung der am meisten gebrauchten gesättigten Kohlenwasserstoffe Hexan und Cyclohexan befaßt. Die käuflichen p.a.-Präparate erwiesen sich als ungeeignet. Die übliche Reinigung mit rauchender Schwefelsäure und anschließendem Durchschütteln mit Lauge und Wasser, Trocknen mit Natrium und fraktionierter Destillation³⁾ muß mehrmals⁴⁾ und gründlich geschehen, wenn sie befriedigen soll.

Reinigung mit Aluminiumoxyden

Sehr gute Erfolge hatten wir aber, wenn die in der üblichen Weise einmal vorgereinigten oder in der Reinheitsstufe „pro analysi“ bezogenen Lösungsmittel kurz vor Gebrauch durch eine Säule mit Aluminiumoxyden der höchsten Aktivitätsstufe filtriert wurden. So zeigt Bild 1 die Durchlässigkeiten eines p.a.-Präparates von n-Hexan vor (2) und nach (1) dem Filtrieren durch eine Adsorp-

tionssäule mit „basischem Aluminiumoxyd Woelm“ (Fa. Woelm, Eschwege), gemessen gegen eine leere Vergleichsküvette in dem Spektral-Photometer von Zeiss-Opton⁵⁾.

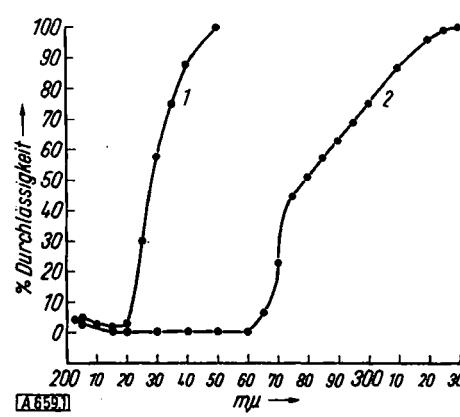


Bild 1

Durchlässigkeit von n-Hexan p.a. vor (2) und nach (1) der chromatographischen Reinigung, gegen Luft gemessen; 5 cm-Küvette

Um den ungünstigsten Fall zu haben, wurde eine Schichtdicke von 50 mm verwendet. Selbst bei 215 m μ , an der Stelle geringster Durchlässigkeit, reichte diese noch aus, um den Apparat für das gereinigte Lösungsmittel auf 100% einzustufen und im Differenzverfahren die Absorption gelöster Stoffe bis herab zu 205 m μ zu messen.

Ganz ähnlich war das Ergebnis bei Cyclohexan. Hier wurde ein technisches Präparat verwendet, das bis zum Ausbleiben einer Verfärbung mit konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser über Natrium destilliert worden war. Nach dem Filtrieren durch basisches Aluminiumoxyd Woelm, Akt.-Stufe I, zeigt es praktisch die gleiche Durchlässigkeitskurve wie n-Hexan, während es vorher eine wesentlich andere Absorptionskurve hatte (Bild 2).

Vom physikalischen Standpunkt aus sind diese sehr anschaulichen Diagramme nicht korrekt. Wir haben deshalb

¹⁾ K. L. Wolf, Z. physikal. Chem. B 2, 30 [1929].

²⁾ Z. B. B. Eistert u. W. Reiss, Chem. Ber. 87, 119 [1954].

³⁾ M. Pestemer, diese Ztschr. 63, 118 [1951]; F. X. Mayer u. A. Luszczak: Absorptions-Spektralanalyse. W. de Gruyter, Berlin 1951.

⁴⁾ G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforschg. 5a, 544 [1950].

⁵⁾ Das Gerät wurde Prof. Dr. K. Andreß von der Deutschen Forschungsgemeinschaft überlassen. Beiden Stellen danken wir herzlich, daß sie uns die vorliegende Untersuchung möglich gemacht haben.

aus Messungen der gleichen Probe in zwei verschiedenen langen Küvetten ($d_1 = 1 \text{ cm}$ und $d_2 = 2 \text{ cm}$) nach

$$\log m = \log \left(\frac{\log \frac{\phi_1}{\phi_2}}{d_2 - d_1} \right)$$

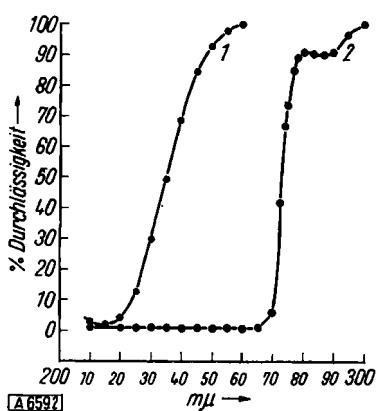


Bild 2

Durchlässigkeit von vorgereinigtem techn. Cyclohexan vor (2) und nach (1) der chromatographischen Reinigung, gegen Luft gemessen;
5 cm-Küvette

die Extinktionsmoduln berechnet und in den Bildern 3 und 4 dargestellt, bezogen auf 1 cm Schichtdicke.

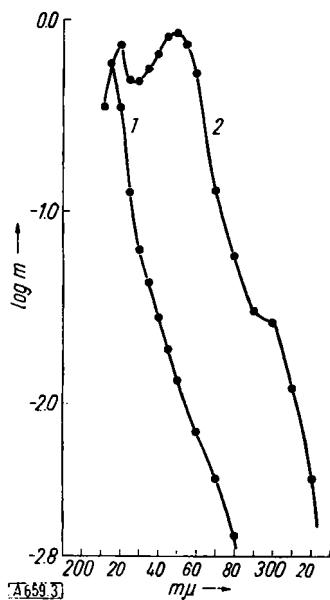


Bild 3

Extinktionsmodul für n-Hexan p.a. vor (2) und nach (1) chromatographischer Reinigung

Überzeugend ist schließlich der Vergleich des ungereinigten Kohlenwasserstoffs mit dem chromatographisch gereinigten, den man erhält, wenn man in zwei 5-cm-Küvetten die beiden Proben gegeneinander mißt. Man erhält dann direkt die Absorptionskurve der Verunreinigungen, die bei diesem Verfahren entfernt werden. Stellt man wieder die Blende des Photometers für das gereinigte Präparat jeweils auf 100% Durchlässigkeit ein, so war vor der Chromatographie das n-Hexan (Bild 5) ab 260 mμ, das Cyclohexan (Bild 6) ab 270 mμ fast vollständig un durchsichtig.

Durch weiteres Öffnen der Blende bzw. Verwendung einer kleineren Schichtdicke ließe sich zwar auch in den ungereinigten Lösungsmitteln noch weiter herab messen, aber man kann nicht wissen, ob und wie die unbekannten Verunreinigungen die Banden eines gelösten Stoffes beeinflussen. Auf jeden Fall leidet die Genauigkeit darunter.

Neutrales Aluminiumoxyd der gleichen Aktivitätsstufe (Woelm I) erwies sich in beiden Fällen als weniger wirksam als das basische. Das nicht chromatographierte Cyclohexan gibt z. B. gegen das so gereinigte geringere Unterschiede in der Ultraviolettdurchlässigkeit (Bild 7) als das an basischem Oxyd gereinigte Präparat (Bild 6); außerdem konnte ein Stück der Kurve zwischen 238 mμ und 248 mμ garnicht gemessen werden, weil in diesem Bereich auch das chromatographierte Präparat nicht genügend durchlässig

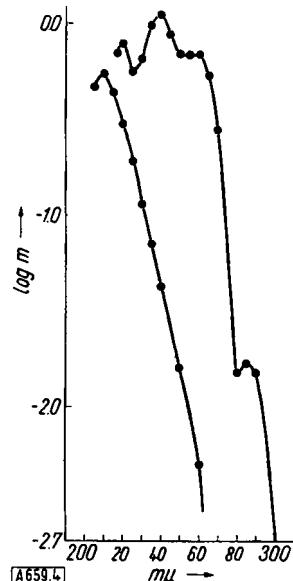


Bild 4. Extinktionsmodul für Cyclohexan vor (2) und nach (1) chromatographischer Reinigung

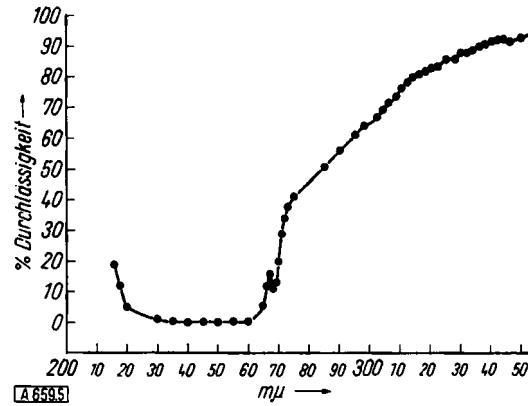


Bild 5

Durchlässigkeit von n-Hexan p.a. gegen das gleiche Präparat nach chromatographischer Reinigung

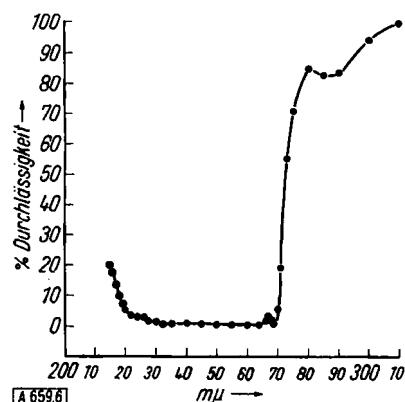


Bild 6

Durchlässigkeit von Cyclohexan (vorgereinigt) gegen das gleiche Präparat nach chromatographischer Reinigung

war, um den Vergleichswert von 100% Durchlässigkeit zu erreichen.

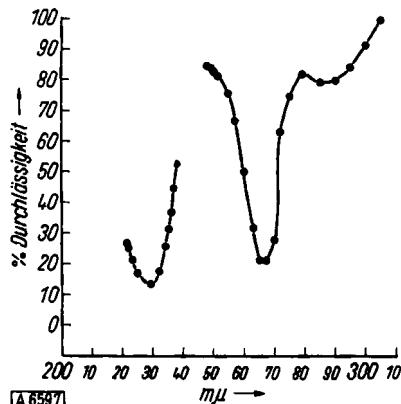


Bild 7
Durchlässigkeit von Cyclohexan (vorerneinigt) gegen das gleiche Präparat nach chromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxyd

„Trockenreinigung“

Kürzlich berichtete Potts⁶⁾ über die chromatographische Reinigung von Kohlenwasserstoffen für die Spektroskopie im fernen Ultravioletten. Er benutzte dazu Kieselgel mit sehr gutem Erfolg, aber es war nötig, das Adsorbens in der Glasröhre erst 12 h bei 350 °C auszuheizen und dann im trockenen Luftstrom erkalten zu lassen. Der apparative Aufwand und der Zeitbedarf werden dadurch gegenüber unserem Verfahren ungeheuer vergrößert. Wir haben deshalb versucht, ob man nicht auch ein käufliches Kieselgel in der gleichen Weise anwenden kann wie Aluminiumoxyd. Als besonders geeignetes Präparat stand uns ein Silicagel „für Säulenchromatographie“ der BASF, Korngröße 0,2–0,5 mm), zur Verfügung. Bei n-Hexan p.a. und n-Heptan p.a. (Bilder 8 und 9) ergab sich zwar eine wesentliche Reinigung, es war aber dem benutzten Aluminiumoxyd doch deutlich unterlegen.

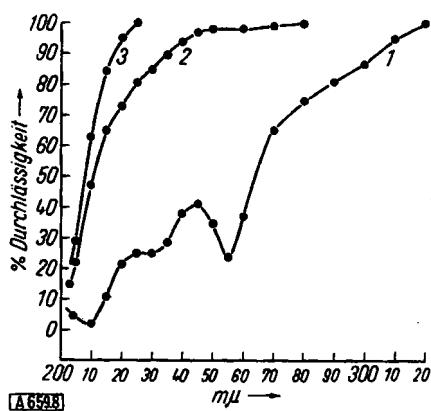


Bild 8

Durchlässigkeit von n-Hexan (Riedel de Haën) gegen Luft, 1 cm-Küvette. 1.) unbehandelt; 2.) 100 ml gereinigt an 100 g Silicagel (BASF); 3.) 100 ml gereinigt an 100 g Aluminiumoxyd basisch (Woelm)

Recht interessant, auch vom Standpunkt der Spezifität der Adsorption, ist ein Vergleich der Resultate an rohem, technischem Cyclohexan⁷⁾ (Bild 10). Dieses wird an keinem der beiden Adsorptionsmittel optisch ausreichend rein; sie ergänzen sich aber in so glücklicher Weise, daß man durch aufeinanderfolgende Filtration über Kieselgel (BASF) und Aluminiumoxyd (Woelm) fast den gleichen Reinheitsgrad erreichen kann wie bei der Kombination von chemischer Reinigung mit der Chromatographie an letzterem. Besonders für Laboratorien ohne spezielle chemische Einrichtung und für die rasche Her-

stellung eines optisch sehr guten Cyclohexans scheint uns diese „Trockenreinigung“ trotz des ziemlich hohen Bedarfs an Adsorbens (je 100 g auf 100 ml Filtrat) empfehlenswert zu sein.

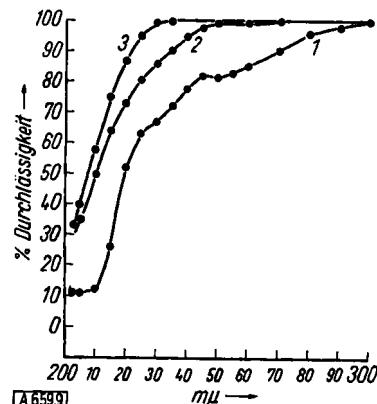


Bild 9

Durchlässigkeit von n-Heptan (Riedel de Haën) gegen Luft, 1 cm-Küvette. 1.) unbehandelt; 2.) 100 ml gereinigt an 100 g Silicagel (BASF); 3.) 100 ml gereinigt an 100 g Aluminiumoxyd basisch (Woelm)

Umgegänglich notwendig ist die chromatographische Reinigung der als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffe dann, wenn die Messung der UltraviolettabSORption zur Kontrolle einer chromatographischen Trennung herangezogen werden soll. In diesem Fall muß man ja sicher sein, daß das Lösungsmittel seine optischen Eigenschaften beim Durchgang durch die Trennsäule nicht ändert. Besondere Versuche haben ergeben, daß die chromatographische Reinigung gut reproduzierbar ist, wenn ein Aluminiumoxyd mit konstanten Eigenschaften in ausreichender Menge verwendet wird.

Arbeitsvorschriften

1.) 300 ml n-Hexan (Merck p.a.) bzw. mit Schwefelsäure vorgereinigtes Cyclohexan wurden ohne Saugen durch eine 25 cm hohe und 2,5 cm dicke Säule aus basischem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-Stufe I; 150 g) filtriert und der Durchlauf unmittelbar verwendet. (Meist wird man mit wesentlich weniger Adsorptionsmittel auskommen. Wegen der stark wechselnden Qualität der Kohlenwasserstoffe haben wir sicherheitshalber diese große Menge gewählt).

2.) In ein Chromatographierohr 40×2,5 cm füllt man zunächst 100 g basisches Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-Stufe I) und darüber 100 g Kieselgel (BASF „für Säulenchromatographie“, 0,2–0,5 mm) und läßt ungereinigtes Cyclohexan hindurchsickern. Die ersten 100 ml Filtrat entsprechen der früher angegebenen Reinheit (vgl. Bild 10).

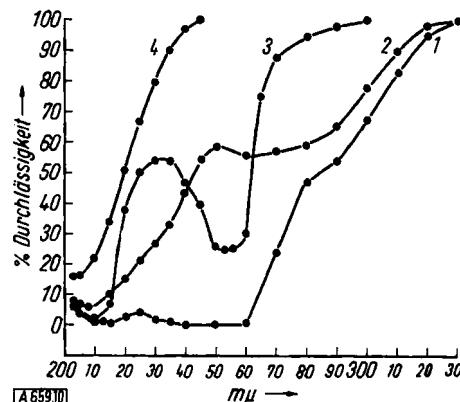


Bild 10

Durchlässigkeit von rohem Cyclohexan (BASF) gegen Luft, 1 cm-Küvette. 1.) unbehandelt; 2.) 100 ml gereinigt an 100 g Silicagel (BASF); 3.) 100 ml gereinigt an 100 g Aluminiumoxyd basisch (Woelm); 4.) 100 ml durch eine Säule mit 100 g Silicagel (oben) und 100 g Aluminiumoxyd (unten) filtriert

⁶⁾ W. J. Potts Jr., J. Chem. Physics 20, 809 [1952].
⁷⁾ Für die Überlassung des Präparats sind wir Prof. Dr. Dr. W. Reppe zu großem Dank verpflichtet.