

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

2. Mitteilung

von P. B. Müller.

(9. II. 44.)

Bei den kalorimetrischen Messungen, die gemäss der 1. Mitteilung¹⁾ zur Aktivitätsbestimmung von Adsorptionssystemen aus Aluminiumoxyd und Petroläther ausgeführt wurden, ist bisher nicht die Reaktionswärme $Q = \Delta t (W_K + W_{VM})$, sondern nur $Q' = \Delta t \cdot W_K$ bestimmt worden, weil die Wärmekapazität $\Delta t \cdot W_{VM}$ der verwendeten Versuchsmischung zwischen 0 und + 3° C aus äusseren Gründen nicht ermittelt werden konnte.

Inzwischen konnten nun aber diese Werte mit der für die Aktivitätsmessungen benötigten Genauigkeit von der *Eidg. Materialprüfungsanstalt* in Zürich bestimmt und wie folgt angegeben werden:

Tabelle 1.

Spezifische Wärmen und spezifische Gewichte der verwendeten Lösungsmittel und Adsorptionsmittel.

Lösungs- bzw. Adsorptionsmittel	Spez. Wärme zwischen 0° und + 1° C	Spez. Gew. d ⁰ / ₄ (eigene Messungen)	Gew. der 65 cm ³ Versuchslösung bei 0° C*)
Petroläther, ungereinigt	0,416	0,7518	48,83
Petroläther, mit H ₂ SO ₄ gereinigt (a) .	0,415	0,7501	48,66
Petroläther, mit Oleum gereinigt (b) .	0,424	0,7411	48,13
Petroläther, 1 Teil a) + 1 Teil b) . . .	0,419	0,7456	48,39
Hexan, gereinigt	0,503	0,6966	45,21
Äthanol, absolut gereinigt	0,522	0,8075	52,32
Äther, gereinigt	0,511	0,7375	47,69
Chloroform, gereinigt	0,215	1,5281	99,15
Al ₂ O ₃ „Merck“	0,11	—	50,00
Al ₂ O ₃ „Neuhausen“	0,15 *)	—	50,00
Al ₂ O ₃ „Neuhausen, mit Königswasser behandelt“	0,12 *)	—	50,00

*) Mit gewöhnlichen Pipetten: „Normalpräzision, A 20° C“ gemessen.

Maximaler Messfehler der spez. Wärme der Lösungsmittel = ± 2%, des Al₂O₃ = ± 0,01 cal., der spez. Gewichte = ± 1‰.

¹⁾ P. B. Müller, Helv. 26, 1945 (1943).

Auf Grund dieser Angaben ist es nun möglich, die Reaktionswärme Q der in der 1. Mitteilung angeführten Beispiele zu berechnen. Die Berechnung wurde im folgenden für die wichtigsten Messungen durchgeführt.

Als Δt wurde dabei der Durchschnittswert der in der 1. Mitteilung angegebenen Δt -Werte eingesetzt, für W_K die Wärmekapazität des Kalorimeters = 7,7 cal. und für W_{VM} die Summe der Wärmekapazitäten des Lösungsmittels, des wasserfreien Aluminiumoxyds und der vom Aluminiumoxyd aufgenommenen Menge Wasser. Bei den ergänzten Berechnungen, deren Ergebnis in den nachstehenden Tabellen dargestellt wird, wurden (soweit nichts anderes vermerkt ist) folgende Lösungsmittel und Aluminiumoxyd-Präparate berücksichtigt: Hochsiedender Petroläther mit konz. Schwefelsäure gereinigt, in einer besonderen Versuchsreihe mit Zugabe von Alkohol oder Äther; Al_2O_3 I = maximal aktiviertes Aluminiumoxyd, Al_2O_3 II = 100 g Al_2O_3 I + 3,3 g Wasser, Al_2O_3 II' = 100 g Al_2O_3 I + 3,0 g Wasser, Al_2O_3 III = 100 g Al_2O_3 I + 16 g Wasser, Al_2O_3 IV = 100 g Al_2O_3 I + 24 g Wasser. Zum Vergleich mit dem in der 1. Mitteilung ausschliesslich verwendeten Aluminiumoxyd „Merck“ wurde auch ein Aluminiumoxyd der Aluminiumfabrik Neuhausen und eine durch 16stündiges Erhitzen in Königswasser weiter aktivierte Probe des Aluminiumoxyd Neuhausen herbeigezogen, was in den Tabellen jeweils vermerkt wird.

I. Wärmetönung von stufenweise desaktiviertem Aluminiumoxyd („Merck“) mit gereinigtem Petroläther.

Tabelle 2.

(Vgl. 1. Mitteilung, Tabelle 2.)

Bestg. von	g H_2O pro 100 g Aluminiumoxyd I									
	0	0,5	1	2	4	8	12	16	20	24
ΔT (°C)	2,50	2,10	1,90	1,60	1,20	0,75	0,45	0,25	0,13	0,07
Q (cal.)	83,5	70,5	64,3	54,9	42,1	27,5	17,2	9,9	5,3	2,9

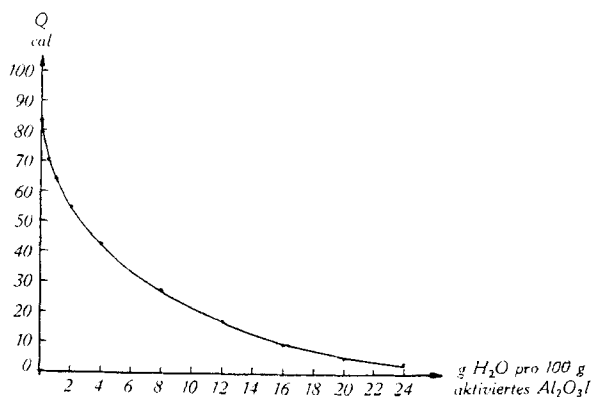


Fig. 1.

(Vgl. 1. Mitteilung, Fig. 2.)

Wärmetönungskurve des stufenweise desaktivierten Al_2O_3 („Merck“) mit einem mit H_2SO_4 gereinigten, hochsiedenden Petroläther.

II. Wärmetönung von Mischungen aus Al_2O_3 I+II und Al_2O_3 III+IV mit gereinigtem Petroläther.

(Al_2O_3 „Merck“)

Tabelle 3.

(Vgl. 1. Mitteilung, Tabelle 4a.)

Bestg. von*)	Mischungsverhältnis von Al_2O_3 I : Al_2O_3 II in g										
	I: 100 II: 0	90 10	80 20	70 30	60 40	50 50	40 60	30 70	20 80	10 90	0 100
ΔT (°C)	2,50	2,27	2,08	1,95	1,82	1,70	1,62	1,52	1,45	1,37	1,32
Q (cal.)	83,5	76,2	70,1	66,0	61,8	58,0	55,5	52,3	50,1	47,5	46,0

*) Mittel aus 3 Bestimmungen.

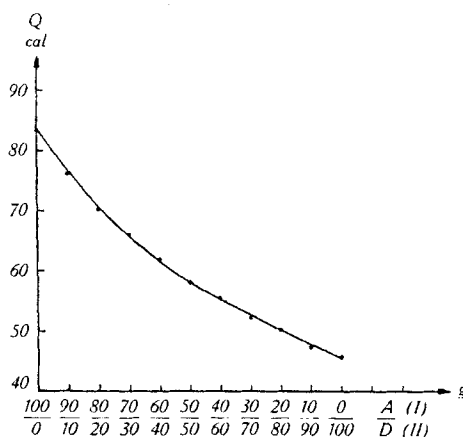


Fig. 2.

(Vgl. 1. Mitteilung, Fig. 4.)

Wärmetönungskurve verschiedener Mischungen aus maximal aktiviertem Al_2O_3 I und desaktiviertem Al_2O_3 II mit einem mit H_2SO_4 gereinigten, hochsiedenden Petroläther (Durchschnitt aus 3 Bestimmungen).

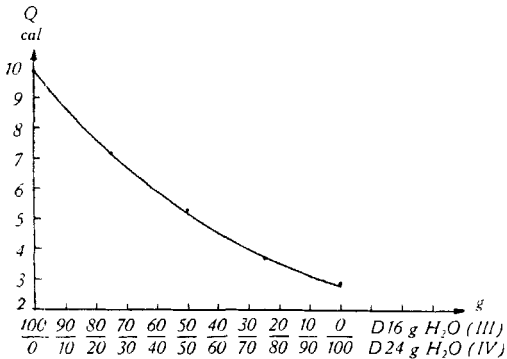
Al_2O_3 II (D) = 100 g aktiviertes Al_2O_3 I („Merck“) + 3,3 g doppelt-dest. H_2O .

Tabelle 4.

(Vgl. 1. Mitteilung, Tabelle 5.)

Bestimmung von*)	Mischungsverhältnis von Al_2O_3 III : Al_2O_3 IV in g					
	III: IV:	100 0	75 25	50 50	25 75	0 100
ΔT (°C)		0,25	0,18	0,13	0,09	0,07
Q (cal.)		9,9	7,2	5,3	3,7	2,9

*) Mittel aus 3 Bestimmungen.



Wärmetönungskurve verschiedener Mischungen aus desaktiviertem Al_2O_3 III und Al_2O_3 IV mit einem mit H_2SO_4 gereinigten, hochsiedenden Petroläther.

D 16 g H_2O = 100 g aktiviertes Al_2O_3 I („Merck“) + 16 g doppeltdest. H_2O (III).

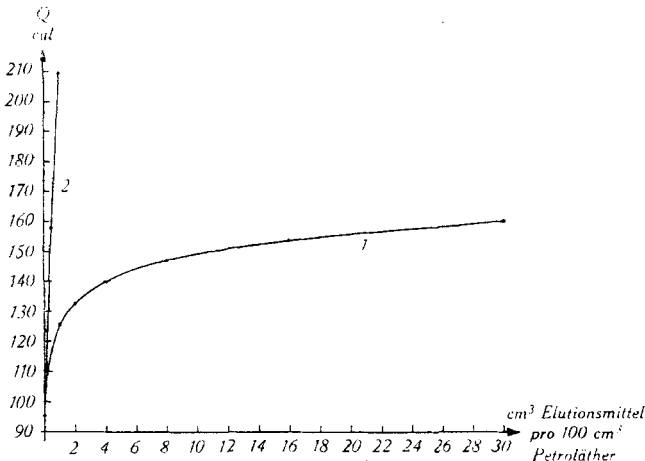
D 24 g H_2O = 100 g aktiviertes Al_2O_3 I („Merck“) + 24 g doppeltdest. H_2O (IV).

III. Abhängigkeit der Wärmetönung des Al_2O_3 I („Merck“) von Zusätzen anderer Lösungsmittel zum Petroläther.

Tabelle 5.
(Vgl. 1. Mitteilung, Tabelle 7.)

Bestimmung von*)	cm ³ Äther 100 cm ³ Petroläther						
	0	1	2	4	8	16	30
ΔT (°C)	2,85	3,75	3,95	4,15	4,35	4,50	4,65
Q (cal.)	95,5	125,7	132,8	140,0	147,0	153,3	160,0
	cm ³ abs. Äthanol 100 cm ³ Petroläther						
	0	0,2		0,5		1,0	
ΔT (°C)	2,85	3,70		4,70		6,20	
Q (cal.)	95,5	123,8		157,7		209,2	

*) Mittel aus 3 Bestimmungen.



Wärmetönungskurve von ungereinigtem, hochsiedendem Petroläther und einem Eluierungsmittel mit aktiviertem Al_2O_3 I („Merck“).

Kurve 1 = Petroläther + Äther.

Kurve 2 = Petroläther + abs. Äthanol.

IV. Aktivitätsmessung von Aluminiumoxyd unter Verwendung verschiedener hochgereinigter Lösungsmittel (vgl. hierzu 1. Mitteilung, Abschnitt B, VI).

Tabelle 6.

(Vgl. 1. Mitteilung, Tabelle 8.)

Lösungsmittel, gereinigt	Wärmetönung von 50 g Al_2O_3 I und 65 cm ³ des Lösungsmittels bei 0° C					
	Al_2O_3 „Merck“		Al_2O_3 „Neuhausen“		Al_2O_3 „Neuhausen mit Königswasser behandelt“	
	ΔT in °C	Q in cal.	ΔT in °C	Q in cal.	ΔT in °C	Q in cal.
Äther	3,50 bis 3,55	131,4 bis 133,2				
Chloroform . . .	3,45 bis 3,50	119,0 bis 120,7				
Hexan	1,75 bis 1,80	62,9 bis 64,7	1,45 bis 1,50	55,0 bis 56,9	1,65 bis 1,70	60,2 bis 62,0
hochs. Petroläther m. Oleum gerein.	1,95	65,6	1,55 bis 1,60	55,2 bis 57,0	1,75 bis 1,80	59,7 bis 61,4

V. Die Auswirkung des Reinheitsgrades des Petroläthers und der Qualität des Al_2O_3 bei der Chromatographie (vgl. hierzu 1. Mitteilung, Abschnitt B, VIII).

Tabelle 7.

(Versuche mit Al_2O_3 „Merck“.)

(Vgl. 1. Mitteilung, Tabelle 9.)

Petroläther, gereinigt mit	Wärmetönungs- werte des Lösungs- mittels mit Al_2O_3 I		Errechn. opt. Wärmetgs.- Wert Q des Adsorptions- systems*) cal.	Experimentell ermittelte Bedingungen*)			Bemer- kungen
	ΔT (°C)	Q (cal.)		ΔT (°C)	Wärme- tgs.-Wert Q des Adsorpt.- Syst. cal.	Mischg. Verh. $\frac{\text{g I}}{\text{g II}}$	
1) H_2SO_4	2,50	83,5	—	1,56	54,0	35 I: 65 II	{ Normal- beding. wie Normal- beding.
2) ungerein.	2,76	95,5	61,7	1,77	60,8	43 I: 57 II	
3) Oleum	1,95	65,6	42,4	1,30	45,1	25 I: 75 II	
4) 1 Teil I + 1 Teil 3 }	2,22	74,6	48,3	1,43	49,3	30 I: 70 II	

*) Zur optimalen Chromatographie von β -Carotin.

Die in der ersten Mitteilung (S. 1965) gemachte Feststellung, dass in einem Adsorptionssystem bei Verwendung verschiedener Petrolätherfraktionen die zur Erreichung eines bestimmten chromatographischen Effektes erforderliche Aktivität proportional den Wärmetönungswerten dieser Lösungsmittel ist, und demgemäss berechnet werden kann, wenn sie für eines dieser Systeme bekannt ist, veranlasste mich, diese Versuche auch auf andere Lösungsmittel als Petroläther auszudehnen.

Obwohl diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, steht schon heute fest, dass zwischen Lösungsmitteln von ganz verschiedener chemischer Zusammensetzung keine so einfachen Beziehungen bestehen, wie zwischen verschiedenen Petrolätherfraktionen, die sich im wesentlichen nur im Gehalt an homologen Verbindungen unterscheiden.

Inzwischen wurden Versuche durchgeführt, inwieweit bei Aluminiumoxyd-Präparaten verschiedener Herkunft und Qualität, nämlich Aluminiumoxyd „Merck“ und „Neuhausen“ und dem mit Königswasser behandelten Aluminiumoxyd „Neuhausen“, die chromatographisch verwertbare Aktivität vom Grad der maximalen Aktivität abhängt.

Die mit diesen drei Aluminiumoxyd-Präparaten durch stufenweise Desaktivierung mit Wasser und durch Mischen von maximal (I) und teilweise desaktiviertem (II') Aluminiumoxyd erhaltenen Wärmetönungswerte sind in Tabelle 8 und 9 und die entsprechenden Wärmetönungskurven in Fig. 5 und 6 dargestellt.

Tabelle 8.

Wärmetönungswerte von 3 verschiedenen, stufenweise desaktivierten Aluminiumoxyd-Präparaten mit gereinigtem, hochsiedendem Petroläther. (Durchschnitt aus 3—4 Bestimmungen.)

Al ₂ O ₃ -Präparat	Bestg. von	g H ₂ O pro 100 g Aluminiumoxyd							
		0	3	8	12	16	20	24	32
Al ₂ O ₃ „Merck“	ΔT (° C)	2,50	1,37	0,75	0,45	0,25	0,13	0,07	—
	Q (cal.)	83,5	47,5	27,5	17,2	9,9	5,3	2,9	—
Al ₂ O ₃ „Neuhausen“	ΔT (° C)	2,0	1,05	0,50	0,26	0,12	0,09	0,05	—
	Q (cal.)	70,8	38,5	19,3	10,4	5,0	3,8	2,2	—
Al ₂ O ₃ „Neuhausen mit Königswasser behandelt“	ΔT (° C)	2,31	1,15	0,80	0,58	0,43	0,28	0,16	0,04
	Q (cal.)	78,3	40,5	29,7	22,4	17,2	11,6	6,8	1,8

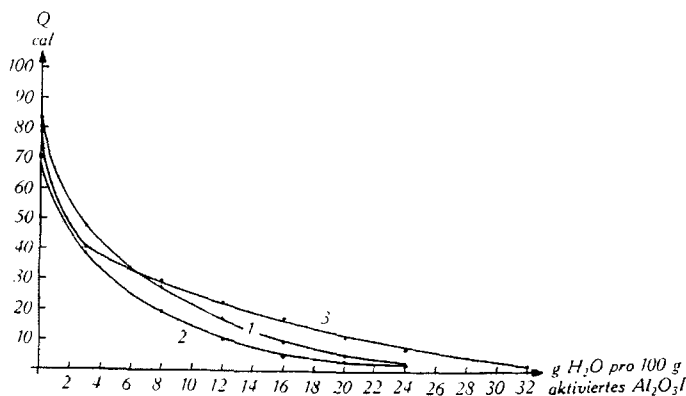


Fig. 5.

Wärmetönungskurven von 3 verschiedenen, stufenweise desaktivierten Aluminiumoxyd-Präparaten mit gereinigtem, hochsiedendem Petroläther.

Kurve 1 = Al₂O₃ „Merck“ Kurve 2 = Al₂O₃ „Neuhausen“
 Kurve 3 = Al₂O₃ „Neuhausen mit Königswasser behandelt“.

Tabelle 9.

Wärmetönungswerte der Mischungen aus Al_2O_3 I und Al_2O_3 II'*) von 3 verschiedenen Aluminiumoxyd-Präparaten mit gereinigtem, hochsiedendem Petroläther.

(Durchschnitt aus 3—4 Bestimmungen.)

Al_2O_3 -Präparat	Bestg. von	Mischungsverhältnis von Al_2O_3 I : Al_2O_3 II' in g						
		I	100	80	60	40	20	0
		II'	0	20	40	60	80	100
Al_2O_3 „Merck“	ΔT (° C)	2,50		2,12	1,84	1,66	1,51	1,37
	Q (cal.)	83,5		71,4	62,5	56,7	52,0	47,5
Al_2O_3 „Neuhausen“	ΔT (° C)	2,0		1,69	1,42	1,28	1,17	1,05
	Q (cal.)	70,8		60,3	51,0	46,3	42,6	38,5
Al_2O_3 „Neuhausen mit Königswasser behandelt“	ΔT (° C)	2,31		1,91	1,58	1,39	1,25	1,15
	Q (cal.)	78,3		65,1	54,4	48,2	43,7	40,5

*) Al_2O_3 II' = Al_2O_3 I + 3,0 g H_2O pro 100 g Al_2O_3 .

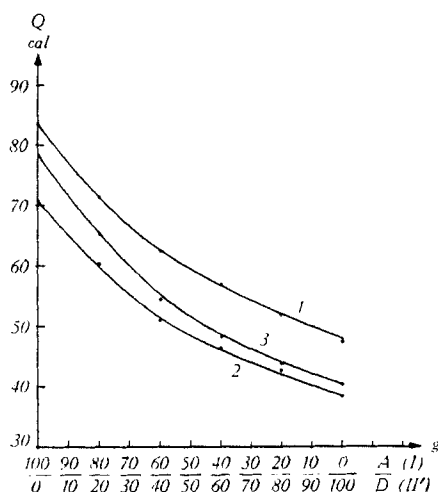


Fig. 6.

Wärmetönungskurven der Mischungen aus Al_2O_3 I und Al_2O_3 II' von 3 verschiedenen Aluminiumoxyd-Präparaten mit gereinigtem, hochsiedendem Petroläther.

Kurve 1 = Al_2O_3 „Merck“.

Kurve 2 = Al_2O_3 „Neuhausen“.

Kurve 3 = Al_2O_3 „Neuhausen mit Königswasser behandelt“.

Al_2O_3 I (A) = max. aktiviertes Al_2O_3 .

Al_2O_3 II' (D) = 100 g Al_2O_3 I + 3 g H_2O .

In Tabelle 10 werden die Aktivitätswerte der Adsorptionssysteme dieser drei verschiedenen Aluminiumoxyd-Präparate, welche zum Zwecke der Chromatographie von Vitamin A-Alkohol und Vitamin A-Ester auf empirischem Wege ermittelt wurden, denjenigen gegenübergestellt, die sich aus den Wärmetönungswerten Q der maximal aktivierten Präparate durch Berechnung ergaben.

VI. Abhängigkeit der chromatographisch verwertbaren Aktivitäten vom Grad der maximalen Aktivierbarkeit verschiedener Aluminiumoxyd-Präparate.

Tabelle 10.

Verbindung	Wärmetgs.-Wert Q d. Al_2O_3 mit gereinigtem Petroläther cal.	Errechnet. optim. Wärmetgs.-Wert Q des Adsorptions-systems *)	Empirisch ermittelte Bedingungen*)		
			Wärmetgs.-Wert Q des Adsorptions-systems cal.	Mischgs.-Verhältnis g I g II' bzw. g H_2O p. 100 g Al_2O_3 l	Auswertung nach Fig. 5 bzw. 6, Kurve
Al_2O_3 „Merck“ . . .	83,5	—	5,0	21 g H_2O	1
Vitamin A-Alkohol			10,0	16 g H_2O	
Vitamin A-Ester . .			50,0	10 I/90 II'	
			56,5	40 I/60 II'	
Al_2O_3 „Neuhau-sen“	70,8	4,2	4,5	17 g H_2O	2
Vitamin A-Alkohol .			8,0	14 g H_2O	
Vitamin A-Ester . .			42,4	20 I/80 II'	
			48,6	50 I/50 II'	
Al_2O_3 „Neuhau-sen“ mit Königswasser behandelt . . .	73,3	4,7	4,5	28 g H_2O	3
Vitamin A-Alkohol .			9,0	23 g H_2O	
Vitamin A-Ester . .			47,0	25 I/75 II'	
			53,0	50 I/50 II'	

*) Zur optimalen Chromatographie von Vitamin A-Alkohol und Vitamin A-Ester.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Verwendung von Aluminiumoxyd-Präparaten verschiedener Herkunft und Qualität in einem Adsorptionssystem die zur selektiven Abtrennung von Vitamin A-Ester und Vitamin A-Alkohol erforderlichen optimalen Aktivitäten den Wärmetönungswerten proportional sind, welche die verschiedenen Aluminiumoxyd-Präparate in maximal aktiviertem Zustande aufweisen. Sie lassen sich gemäss dieser Proportionalität berechnen, wenn sie für ein bestimmtes Aluminiumoxyd-Präparat bekannt sind, und zwar auch dann, wenn diese Aluminiumoxyd-Präparate bei der stufenweisen Desaktivierung mit Wasser eine vom Normalfall vollständig verschieden verlaufende Wärmetönungskurve ergeben (Fig. 5, Kurve 3).

Die Versuche mit verschiedenen Petrolätherfraktionen und Aluminiumoxyd-Präparaten demonstrieren sehr eindrücklich, dass chromatographische Arbeiten nicht durch die Angabe des verwendeten Lösungs- und Adsorptionsmittels allein reproduzierbar beschrieben werden können und geben auch die Erklärung für den nicht seltenen Fall, wo chromatographische Arbeiten bei Verwendung von Adsorptions- oder Lösungsmitteln anderer Herkunft und Qualität plötzlich nicht mehr ohne weiteres reproduzierbar sind.

Basel, den 2. Februar 1944,
Wissenschaftlich-Analytisches Laboratorium
der *F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.*

47. Strukturchemische Untersuchungen IX.

Zur Kenntnis des Adipinsäure-di-thioamids

von *H. Erlenmeyer* und *G. Bischoff*.

(9. II. 44.)

Das Problem der Ähnlichkeit bei chemischen Verbindungen stellt sich einmal mit der Tatsache, dass häufig Verbindungen, die in der Zusammensetzung stark verschieden sind, in den Eigenschaften übereinstimmen. Zum anderen gehört in diesen Zusammenhang aber auch die Beobachtung, dass Verbindungen, die nach der Struktur der reaktionsfähigen Gruppen als nahe verwandt zu bezeichnen sind, sich bei der Prüfung des reaktiven Verhaltens als stark verschieden erweisen. In den wenigsten Fällen lässt sich anhand der klassischen Strukturformeln eine befriedigende Deutung solcher Ähnlichkeiten bzw. solcher Unterschiede geben.

Im folgenden soll über die Fortsetzung von Versuchen berichtet werden¹⁾, die unternommen wurden, um für das Studium des mangelnden Reaktionsvermögens bei Verbindungen, die der Formel nach befähigt sein sollten, eine Kondensationsreaktion unter Bildung von Derivaten des Thiazols zu geben, ein grösseres Vergleichsmaterial zu erhalten²⁾.

In der Reihe solcher Verbindungen schien uns in diesem Zusammenhang besonders die Ausnahmestellung der Mono- und Di-thioamide der Oxalsäure bemerkenswert.

Rubeanwasserstoff gibt, wie zahlreiche Versuche zeigten, weder mit Chloraceton noch mit Chloressigsäure-ester eine glatte Thiazol-

¹⁾ Auszug aus der Diss. *G. Bischoff*, Basel 1944.

²⁾ Siehe *H. Erlenmeyer* und *F. Heitz*, *Helv.* **25**, 832 (1942).