

4.) Zusatzversuche. Bei der Ge-As-Trennung muß das Arsen vollständig in 5wertiger Form vorliegen. Die folgenden beiden Versuchsserien zeigen, daß dies mit HClO_3 zu erreichen ist: $11,5 \mu\text{g}$ As als As_2O_3 wurden mit 75 ml 10 n HCl und wenig KClO_3 , wie im Versuch 3 in der Druckflasche behandelt. Nach dem Ausschütteln mit 75 ml CCl_4 fand man bei 6 Versuchen in der CCl_4 -Phase 0 bis $0,3 \mu\text{g}$ As, in der wäßrigen Lösung 10,8 bis $11,6 \mu\text{g}$ As. Das As war also bei der Behandlung praktisch vollständig 5wertig geworden. — Schüttelt man eine Lösung von AsCl_3 in CCl_4 mit 9 n HCl unter KClO_3 -Zusatz, so gelingt es nur nach längerem Schütteln (20–60 min bei kleinen As-Konzentrationen),

das Arsen vollständig in die Wasserphase zu überführen. Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß AsCl_3 nicht existiert und die Oxydation des Arsens nur in der Wasserphase abläuft.

5.) Im Institut von F. Strassmann, Mainz, wurde das beschriebene Verfahren mit Erfolg zur Abtrennung radioaktiver As- und Ge-Spuren von großen Mengen Selen benutzt; dabei war die rasche Durchführbarkeit der Operationen wesentlich.

Für Unterstützung der vorliegenden Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Eingeg. am 24. Dezember 1953 [A 540]

Papierchromatographie von niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Harzen

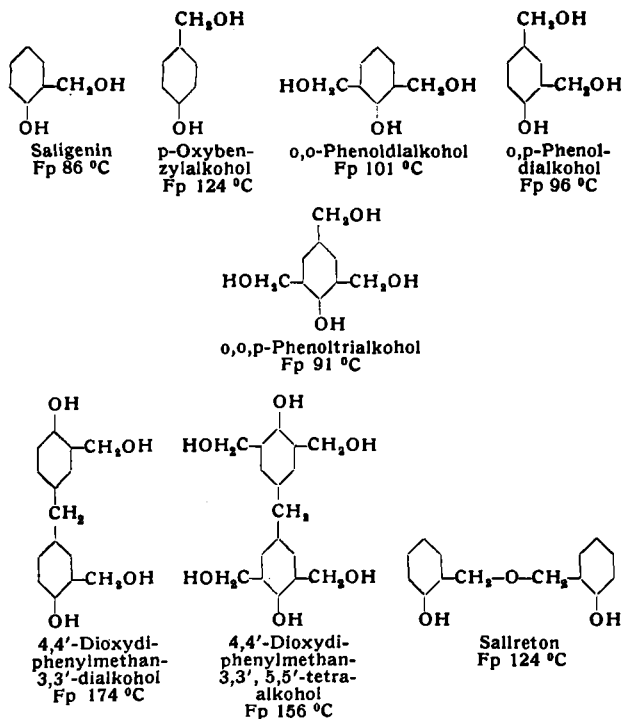
Von Dr. J. REESE

Forschungsabteilung Kunstharze der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich*)

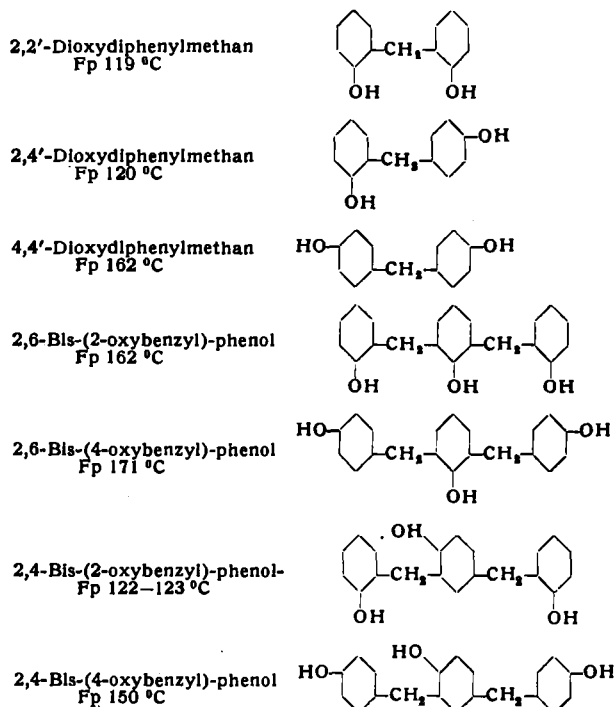
Die Papierchromatographie ermöglicht Einblicke in die Zusammensetzung und den Bildungsmechanismus der noch löslichen Phenol-Formaldehydharze. Es wurden untersucht die alkalischen und sauren Phenol-Formaldehyd-Kondensationen, wobei es unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel sogar gelang, in zweidimensionalen Papierchromatogrammen einzelne Mehrkernmethylol-Verbindungen zu erfassen.

Zusammensetzung und Bildungsmechanismus der Phenol-Formaldehyd-Harze konnten durch Modellreaktionen an weniger reaktiven mono- oder bifunktionellen Phenolen weitgehend geklärt werden, so daß man heute über Resole, Novolake und Resite verhältnismäßig gut gesicherte Vorstellungen besitzt¹⁾.

Um in den Feinbau speziell der vom trifunktionellen Phenol abgeleiteten Harze weiter einzudringen, wurde in den letzten Jahren erfolgreich versucht, die Anfangsprodukte der Kondensation, Phenolalkohole und Mehrkernphenole vom Typ des Dioxydiphenylmethans zu synthetisieren. Die wenigen bisher erhaltenen reinen Verbindungen sind nachstehend in I und II zusammengestellt.



Bedenkt man, daß sämtliche Zweikernphenole bis zu 4 Mol und die Dreikernphenole bis zu 5 Mol Formaldehyd aufnehmen können, so bekommt man einen Eindruck von der möglichen Zahl der Einzelverbindungen in einem Resol. Beim Novolak ist es nicht



II. Kristallisierte Phenol-Formaldehyd-Verbindungen (sauer kondensiert)

anders: es lassen sich theoretisch 3 Dioxydiphenylmethane, 7 Dreikernphenole, etwa 30 Vierkernphenole und über 100 isomere Fünfkernphenole voraussehen. Selbst wenn davon praktisch einige wohl nicht vorkommen, ist die Zahl der Isomeren außerordentlich groß.

Damit erscheint es hoffnungslos, durch Synthese die noch anstehenden Fragen allein zu lösen. Dagegen bietet die Papierchromatographie bessere Möglichkeiten. Man wird damit nicht nur fertige Harze analysieren, sondern bevorzugt Reaktionsabläufe genauer studieren können. Natürlich kann man mit diesem modernen Trennverfahren nur die löslichen niedermolekularen Harze erfassen, da die höhermolekularen und erst recht die gehärteten Resite sich nicht etwa durch Hydrolyse zerlegen lassen.

*) Vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung am 18. 9. 1953 in Hamburg.

¹⁾ K. Hultsch: „Chemie der Phenolharze“, Springer-Verl. 1950.

^{1a)} Anm. bei der Korrektur: A. T. Carpenter u. R. F. Hunter, J. appl. Chem. 7, 217 [1951], beschreiben darüber hinaus die Synthese zweier Alkohole, nämlich des 2,4'-Dioxydiphenylmethan-5-alkohols (Fp 155–158 °C) sowie des 2,2'-Dioxydiphenylmethan-3,5-dialkohols (Fp 122–123 °C).

Die Papierchromatographie von Phenolalkoholen haben bereits *Imoto* und Mitarbeiter³⁾ sowie *Freeman*⁴⁾ beschrieben. Während *Imoto* als Eluens ein Gemisch von Butanol/Benzol/Wasser (1:19:20) benutzte, entwickelte *Freeman* die Papierchromatogramme mit Butanol/Ammoniak 4:1. Diese Methode erwies sich bei unseren Versuchen bei weitem als die bessere. Besonders gute Trenneffekte werden auf Schleicher und Schüll-Papier 2045 b erzielt, das sich besser bewährt hat als Whatman Nr. 1, wenn auch die Wanderungsgeschwindigkeit erheblich kleiner ist.

Zur Kennzeichnung der Phenolalkohol-Flecke benutzte *Freeman* p-Nitrobenzol-diazonium-fluorborat. Wir ziehen aus praktischen Gründen diazotierte Sulfanilsäure vor, wenn sie auch nicht ganz die Farbunterschiede des ersteren mit den verschiedenen Phenolalkoholen gibt. Die Farbbildung beruht auf einer besonders von *Ziegler* und *Zigeuner*⁴⁾ studierten Reaktion, bei der die Kupplung der Diazo-Komponente teilweise unter Abspaltung von Formaldehyd, d. h. Verdrängung der Methylol-Gruppe stattfindet. p-Oxybenzylalkohol gibt dabei dieselbe Azoverbindung wie Phenol selbst. Die Phenolalkohole lassen sich auch mit anderen Farbreaktionen sichtbar machen, z. B. mit Dibrom-chinonchlorimid oder mit 4-Amino-antipyrin und Eisen(III)-cyanid usw. Diese Reagenzien besitzen aber keine besonderen Vorzüge gegenüber diazotierter Sulfanilsäure. Alle diese Farbreaktionen lassen noch etwa 0,5 γ Substanz nachweisen.

Die einzelnen Phenolalkohole unterscheiden sich bei Verwendung des angegebenen Eluens erheblich in ihrem R_F -Wert, so daß eine glatte Auftrennung möglich ist:

o-Oxybenzylalkohol (Saligenin)	R_F -Wert: 0,76—0,82
m- "	" 0,81
p- "	" 0,70—0,78
o,o-Phenoldialkohol	" 0,65—0,68
o,p- "	" 0,52—0,58
o,o,p-Phenoltrialkohol	" 0,21—0,30

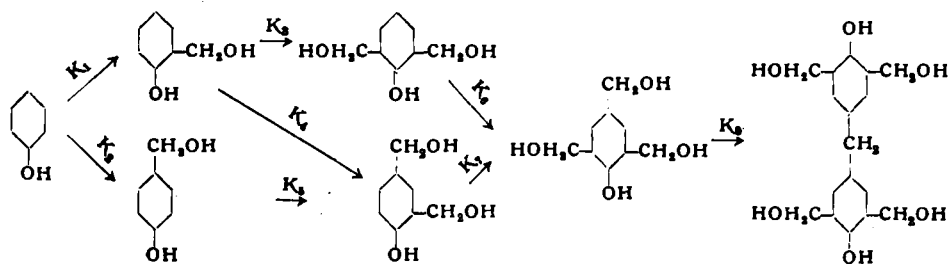
Die Monoalkohole wandern am weitesten, sodann folgen die Dialkohole und schließlich der Trialkohol. Von den Isomeren haben die Verbindungen mit bevorzugt o-ständigen Methylol-Gruppen im allgemeinen einen etwas größeren R_F -Wert als die mit p-ständigen. Der m-Oxybenzylalkohol würde die Analyse stören, tritt aber bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd üblicherweise nicht auf.

Mit dieser Methode wurden nun sowohl alkalisch als auch sauer kondensierte Phenol-Formaldehyd-Ansätze untersucht. Es ist erstaunlich, wie genau die Einzelheiten des Reaktionsverlaufes im Papierchromatogramm verfolgt werden können. Die Bedeutung der Phenolalkohole kommt besonders schön zum Ausdruck. Nachteilig ist allerdings, daß unverbrauchtes Phenol nicht gut sichtbar zu machen ist. Es wandert nämlich am weitesten und verläuft mit dem Lösungsmittelgemisch an der Front. Es bewirkt aber keine Störung bei der Elution der Phenolalkohole.

Alkalische Phenol-Formaldehyd-Kondensation

In alkalischer Lösung wird selbst bei Verwendung von nur 1 Mol Formaldehyd bereits nach kurzer Zeit der Trialkohol gebildet. Dieser Befund demonstriert anschaulich, daß die Mono- und Dialkohole ihrerseits mit Formalde-

hyd reagieren, ehe noch alles Phenol in die Monoalkohole übergeführt ist. Dementsprechend bleibt ein erheblicher Teil des Phenols unverändert. Die Kinetik des Reaktionsgeschehens wird also durch die Geschwindigkeitskonstanten K_x des folgenden Schemas bestimmt.



Anlagerung von Formaldehyd an Phenol in alkalischer Lösung

K_x im einzelnen zu ermitteln, scheint grundsätzlich mit Hilfe der Papierchromatographie möglich zu sein, wenn die Methode quantitativ besser ausgebaut wird. Die bisherigen reaktionskinetischen Messungen, vor allem die von *M. M. Sprung*⁵⁾, vermitteln nur einen sehr unvollkommenen Einblick, da sich bei ihnen zu viele Faktoren überschneiden.

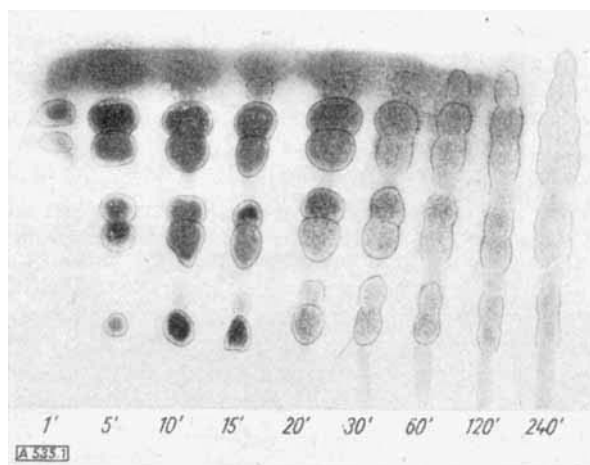


Bild 1

1 Mol Phenol + 1 Mol Formaldehyd + $\frac{1}{100}$ Mol NaOH 100 °C

Wie aus Bild 1 ersichtlich, treten nach längerer Kondensationsdauer der alkalischen Ansätze, vor allem auch bei höherer Temperatur, weitere Flecke im Chromatogramm auf, die höhermolekularen Kondensationsprodukten zuzuschreiben sind. So entspricht der Fleck zwischen Tri- und Dialkohol dem p,p'-Dioxy-diphenylmethan-tetraalkohol. Sie verwischen das Chromatogramm der Phenolalkohole derartig, das schließlich eine klare Auftrennung unmöglich ist.

Saure Phenol-Formaldehyd-Kondensation

Ebenso wie die alkalische wurde auch die saure, zu Novolaken führende Phenol-Formaldehyd-Kondensation untersucht. Es war lange umstritten, ob die Phenolalkohole Zwischenprodukte bei der Herstellung von Novolaken darstellen oder nicht⁶⁾. *Wegler* und *Regel*⁷⁾ haben erst kürzlich ihr Auftreten an substituierten Phenolen bewiesen, nachdem man sie bereits früher durch Farbreaktionen nachgewiesen hatte⁸⁾. Wie Bild 2 (s. S. 172) zeigt, verhält sich das unsubstituierte Phenol nicht anders.

⁵⁾ M. M. Sprung, J. Amer. chem. Soc. 63, 334 [1941].

⁶⁾ Vgl. K. Hultsch¹⁾ S. 50ff.

⁷⁾ R. Wegler u. E. Regel, Makromol. Chem. 9, 1 [1952].

⁸⁾ H. von Euler u. S. von Kispéczy, Z. physik. Chem. Abt. A 189, 109 [1941]. E. Ziegler u. J. Simmler, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1871 [1941].

³⁾ M. Imoto, H. Kakiuchi u. S. Kondo, J. Inst. Polytech. Osaka Univ. 2, 180 [1952]; 3, 107 [1952].

⁴⁾ J. H. Freeman, Analyt. Chemistry 24, 955 [1952].

⁴⁾ E. Ziegler u. G. Zigeuner, Mh. Chem. 79, 358 [1948].

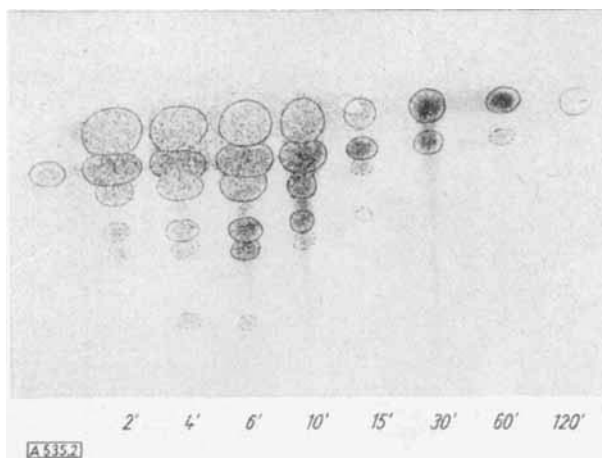


Bild 2

1 Mol Phenol + 0,7 Mol Formaldehyd + 0,01 g HCl 100 °C

Phenol und Formaldehyd wurden im Molverhältnis 1 : 0,7 nach Zugabe von 0,01 g HCl (p_H etwa 2,2) bei 100 °C kondensiert und neutralisierte Proben nach verschiedener Zeit chromatographiert. Dabei tritt die ganze Skala der Phenolalkohole einschließlich des Trialkohols auf. Bei Zugabe der zehnfachen Säuremenge, also 0,1 g HCl, sind in den einzelnen Proben lediglich Saligenin und p-Oxybenzylalkohol nachzuweisen. Grundsätzlich wirkt also die Säure zunächst wie Lauge als Katalysator für die Addition. Mit Säuren verläuft die Weiterkondensation der Phenolalkohole aber viel schneller. Somit muß man weiter folgern, daß die Novolake einen mehr oder weniger großen Anteil stark verzweigter Molekeln enthalten, insbes. dann, wenn mit einer schwachen Säure kondensiert ist. Welche Produkte im einzelnen entstehen, läßt sich chromatographisch nach *Freeman* nicht entscheiden, da die Umsetzungsprodukte einen R_F -Wert von etwa 0,9 besitzen.

Es bedurfte also eines geeigneteren Eluierungsmittels. Dies wurde schließlich im destillierten, mit Kohlensäure gesättigten Wasser gefunden. Praktisch genügt auch dest. Wasser, das einige Zeit an der Luft gestanden hat. Mit diesem einfachsten aller Lösungsmittel, das bereits *Barton, Evans und Gardner*⁹⁾ für die Papierchromatographie substituierter Phenole empfohlen haben, gelang es,

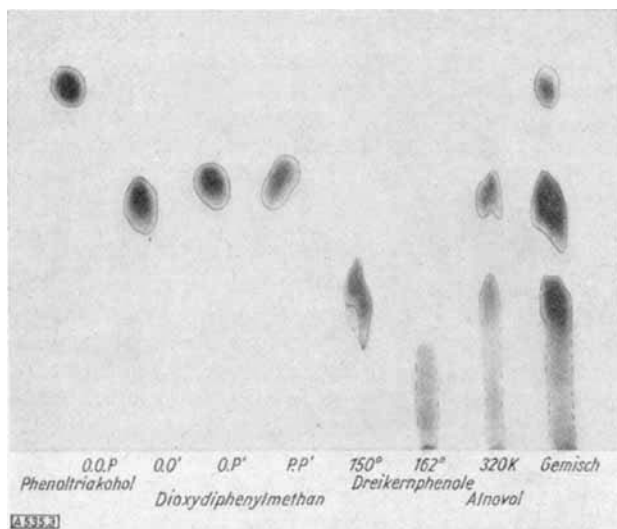


Bild 3

Trennung von Einkern-, Zweikern- und Dreikernphenolen mit Wasser/CO₂

⁹⁾ Nature [London] 170, 249 [1952].

Einkernphenolalkohole sowie Zwei- und Dreikernphenole voneinander zu trennen. Die Flecke wurden von uns wieder mit diazotierter Sulfanilsäure gekennzeichnet. Wir chromatographierten sowohl auf- als auch absteigend (Bild 3).

Während Phenol selbst wieder mit dem Eluens verlief, lagen die Methylol-Verbindungen der Einkern-Phenole am höchsten, darunter auf gleicher Höhe sämtliche Di-phenole, und schließlich folgten die Dreikernverbindungen, von denen allerdings das o-Isomere vom Fp 162 °C langsamer wanderte. Vierkernphenole wurden bisher noch nicht synthetisiert. Wieweit Novolake mittels CO₂-haltigen Wassers aufgetrennt werden können, zeigt das Chromatogramm eines technischen Produktes¹⁰⁾.

Auftrennung einzelner Mehrkern-Methylolverbindungen

Ebenso wie die einzelnen Zwei- und Dreikernphenole ließen sich deren Methylol-Verbindungen nach der Anzahl der Phenolkern durch CO₂-haltiges Wasser auftrennen. Sie zeigten gegenüber ihren Stammverbindungen nur einen leicht erhöhten R_F -Wert. Allerdings ließen sich die Mono- und Polymethylol-Verbindungen ein und desselben Oxyphenylmethans auf diese Weise nicht voneinander unterscheiden, doch konnten sie ihrerseits durch Butanol/Ammoniak 4 : 1 aufgetrennt werden. Damit war die Möglichkeit gegeben, auch die einzelnen Mehrkern-Methylolverbindungen zu erfassen und weiteren Einblick in die Resole zu bekommen: Man chromatographiert zweidimensional und entwickelt in der einen Richtung mit CO₂-haltigem Wasser, in der anderen mit Butanol/Ammoniak 4 : 1. Dies erfordert etwa 24 h, wenn man Schleicher und Schüll-Papier 2045 b benutzt. Das CO₂-haltige Wasser ist bereits in 5–6 h aufgestiegen, während die Eluierung mit Butanol/Ammoniak über Nacht läuft.

Der Wert dieser Methode wird durch den folgenden Versuch illustriert: Durch Einwirkung von 1,5 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Phenol in alkalischer Lösung und bei 60 °C wurde ein Resol hergestellt, dessen in verschiedenen Zeitabständen entnommenen Proben nach dem Neutralisieren in der angegebenen Weise chromatographiert wurden. Während es nach einer Stunde in 8 Einzelverbindungen aufgetrennt werden konnte, waren nach 12 h bereits 17 Flecke sichtbar zu machen (Bild 4).

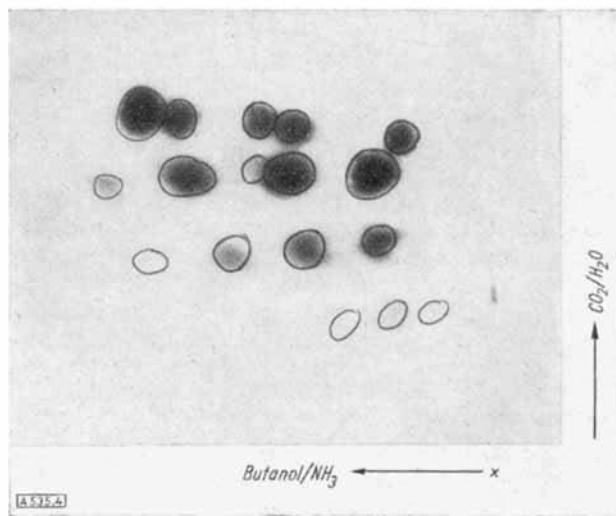


Bild 4

1 Mol Phenol + 1,5 Mol Formaldehyd + 10 g Ca(OH)₂; 12 h, 60 °C

¹⁰⁾ Alnovol 320 K der Chem. Werke Albert, Wiesb.-Bleibich.

Die Identifizierung dieser Flecke ist schwierig, da bis auf die in der Zusammenstellung aufgeführten Phenolalkohole Vergleichssubstanzen fehlen. Von der Annahme ausgehend, daß es sich zur Hauptsache um die Methylol-Verbindungen der Polymethylen-phenole handeln müsse, setzten wir die reinen bereits erwähnten Zwei- und Dreikernphenole mit Formaldehyd in alkalischer Lösung um und chromatographierten deren rohe Umsetzungsprodukte in der gleichen Weise zweidimensional wie das Resol. Die gebildeten Flecke hatten in der Tat die erwarteten R_F -Werte. Allerdings ließ sich so nicht exakt entscheiden, ob die Zweikern-phenolalkohole sich vom o,p'- oder vom p,p'-Dioxy-diphenylmethan ableiten, da diese annähernd gleiche R_F -Werte besitzen. Entsprechendes gilt von den höhergliedrigen Verbindungen. Indessen bestätigen die Versuche trotz dieser Einschränkung, daß die Resole im wesentlichen ein Gemisch von Methylol-Verbindungen der Mehrkernphenole darstellen.

Allerdings muß erwähnt werden, daß Dimethylenäther vom Typ des Saliretons¹¹⁾ sich papierchromatographisch anscheinend ähnlich verhalten wie Zweikernphenole. Die Untersuchung wird erschwert, da bisher außer dem Salireton selbst noch keine weiteren derartigen vom unsubstituierten Phenol abgeleiteten Äther und erst recht nicht deren Methylol-Verbindungen in reiner Form bekannt sind.

Auf Methylol-Verbindungen, Novolake und Resole der substituierten Phenole kann das chromatographische Verfahren in der gleichen Weise angewendet werden. Die Gesetzmäßigkeiten bleiben bestehen, lediglich die R_F -Werte ändern sich geringfügig. Z. B. hat die Papierchromatographie bei der Darstellung der reinen Methylol-

¹¹⁾ E. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 841 [1941].

Verbindungen des m-Kresols sehr gute Dienste geleistet¹²⁾.

Leider ist die Bestimmung der Phenole selbst mit Hilfe der Papierchromatographie noch sehr unbefriedigend. Am besten scheint noch die von Hossfeld¹³⁾ beschriebene Methode zu sein, bei der Kupplungsprodukte der Phenole mit Diazonium-Verbindungen getrennt werden. Wir kuppelten wiederum mit diazotierter Sulfanilsäure in alkalischer Lösung und eluierten mit sek. Butylalkohol/Wasser. Da die Azoverbindungen farbig sind, ist die Entwicklung des Papierchromatogramms leicht zu verfolgen. Indessen hatten der Methode einige grundsätzliche Mängel an. So bildet sich neben der Mono- meistens auch eine Bis-Azoverbindung, die einen erheblich kleineren R_F -Wert hat; darüber hinaus trennt sich das Lösungsmittelgemisch in zwei Phasen auf, wodurch die Konstanz der R_F -Werte beeinträchtigt wird. m- und p-Kresol lassen sich indessen klar voneinander trennen.

Daß die papierchromatographischen Verfahren erst bei quantitativer Ausgestaltung ihren vollen Wert erhalten, ist sicher. Die von Freeman¹⁴⁾ herangezogene Beziehung zwischen Menge und Fleckengröße, die gewichtsmäßig ermittelt wird, erscheint noch etwas umständlich, da man ständig Vergleichslösungen bestimmter Konzentration von den einzelnen Phenolalkoholen mitlaufen lassen muß. Ein kolorimetrisches Verfahren dürfte vorteilhafter sein. Über eigene Messungen wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Eingeg. am 24. September 1953 [A 535]

¹²⁾ J. Reese, Chem. Ber. 86, 979 [1953].

¹³⁾ R. L. Hossfeld, J. Amer. chem. Soc. 73, 852 [1951]. Wen-Hua Chang, R. L. Hossfeld u. W. M. Sandstrom, J. Amer. chem. Soc. 74, 5766 [1952].

¹⁴⁾ J. H. Freeman, Analyt. Chemistry 24, 2001 [1952].

Analytisch-technische Untersuchungen

Die quantitative Verbrennung Fluor-haltiger organischer Substanzen

Von Dr. R. WICKBOLD, Marl

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G. Marl, Kreis Recklinghausen

Die vom Verfasser entwickelte Quarzapparatur zur Verbrennung Halogen-haltiger organischer Substanzen eignet sich auch zum quantitativen Aufschluß Fluor-haltiger Verbindungen. Es wird gezeigt, daß sich das gesamte Fluor als Natriumfluorid in der Vorlage befindet, in der es nach bekannten Makro- oder Mikroverfahren bestimmt werden kann.

Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Fluors in organischen Substanzen liegen vor allem im Aufschluß. Zur Zerstörung der C-F-Bindung müssen sehr energisch wirkende Agenzien angewendet werden. Während die übrigen Halogene noch durch Schmelzen mit Natriumperoxyd befreit werden können, gelingt dies im Falle des Fluors nicht mehr mit Sicherheit. In dem Zusammenschmelzen der Probe mit Alkalimetall, besonders Kalium, steht dagegen ein zuverlässiges Verfahren zur Verfügung¹⁾. Es liegt aber in der Natur dieser Arbeitsweise, daß der Aufschluß leichtflüchtiger bzw. gasförmiger Substanzen nur schwierig oder sogar unmöglich ist. Das gleiche gilt, wenn organische Substanzen auf ihren Gehalt an Fluor-Spuren analysiert werden sollen.

Nachdem wir in unserem Laboratorium eine neuartige Verbrennungsapparatur zur Halogen-Bestimmung in organischen Substanzen entwickeln konnten²⁾, lag es nahe, das Gerät auch für den vorliegenden Fall zu verwenden.

Das Prinzip der Apparatur sei nur kurz angedeutet: In einem kräftigen Sauerstoff-Strom wird die Analysenprobe durch Erhitzen von außen mehr oder weniger vollständig verbrannt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden

durch eine Hilfsflamme geleitet, die mit Sauerstoff-Überschuß brennt, wodurch die Verbrennung vervollständigt wird. Als Hilfsgas wird Leuchtgas oder — wegen der größeren Reinheit zweckmäßiger — Wasserstoff verwendet. Die hohe Temperatur der Hilfsflamme macht die äußere Kühlung des Reaktionsraumes durch Wasser erforderlich.

Da besonders bei Verwendung von Wasserstoff im Inneren der Flamme Temperaturen um 2000 °C herrschen dürften, war anzunehmen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff hier jegliche organische Bindung zerstört werden würde. Bedenken bestanden jedoch hinsichtlich eines möglichen Angriffs des gebildeten Fluorwasserstoffs auf die Quarzapparatur.

Bevor entsprechende Versuche aufgenommen werden konnten, mußten wir uns möglichst reine Testsubstanzen verschaffen. Von befreundeter Seite wurden uns einige analysierte Muster zur Verfügung gestellt³⁾. Weitere Präparate stellte Frl. Dr. Petzel her. Schließlich stand uns noch ein Muster von handelsüblichem „Teflon“ aus den USA zur Verfügung.

¹⁾ F. Specht: Quantitative anorganische Analyse in der Technik; Verlag Chemie, Weinheim 1953, S. 170.

²⁾ Diese Ztschr. 64, 133 [1952].

³⁾ Für die Überlassung dieser Testsubstanzen danken wir der Farbwerke Hoechst A.G. auch an dieser Stelle verbindlichst.