

## Chromatographie an elementarem Schwefel

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS  
und JACQUES RUYSEN

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Bei Versuchen, ein hydrophobes Adsorbens zur Chromatographie in Wasser zu finden, prüften wir elementaren Schwefel in Gestalt handelsüblicher Schwefelblüte verschiedener Provenienz. Er muß zunächst benetzbar gemacht werden, was man durch Aufkochen mit Wasser, also unter Überschreiten des Umwandlungspunktes, am bequemsten erreicht. Er läßt sich dann unter schwachem Saugen gut auf Säulen füllen.

Der bequemen Untersuchungsmöglichkeit wegen prüften wir zunächst Gemische salzartiger, wasserlöslicher Farbstoffe verschiedener Gruppen. An Lösungen, die für jede Komponente etwa 0,04–0,1 Prozentig waren, erreichten wir in 30 cm hohen Säulen unter Entwickeln mit dest. Wasser glatt folgende Trennungen (Reihenfolge der Schichten immer von oben nach unten, unter Angabe der Adsorptionsfarbe).

Von Sulfonphtaleinen (in schwach alkal. Lösung): Bromkresolgrün (blau) — Chlorphenolrot (purpur); Bromphenolblau (blau) — Chlorphenolrot; ebenso trennten sich Bromkresolgrün und Bromphenolblau in Schichten verschiedener Blautönung.

Von Tritanfarbstoffen: Kristallviolett (violett, beim Entwickeln blaugrün) — Fuchsin (rot-rosagelb); die Aufnahmekapazität des Schwefels ist gering: Man benötigt 100 g Schwefelblüte zur Trennung von 7 cm<sup>3</sup> obiger Lösung; Kristallviolett — Rosolsäure (als Na-Salz gelöst) (rosenrot); Fuchsin — Rosolsäure; Kristallviolett — Fuchsin — Rosolsäure. Letztere wandert stets rasch durch. Es lassen sich also basische und saure Tritanfarbstoffe in gemeinsamer Lösung trennen.

Von Farbstoffen verschiedener Gruppen: Kristallviolett — Methylorange (orange); Fuchsin — Alizarin-Na (mauve); Alizarin — Rosolsäure (beide als Na-Salz); Methylenblau (blaugrün) — Alizarin-Na (gelbrosa); Methylrot (rot) — Methylenblau; die Schichten verbreitern sich beim Nachwaschen, bleiben aber getrennt.

Zur chromatographischen Trennung wasserlöslicher organischer Stoffe im analytischen Maßstab ist normale Handelschwefelblüte demnach geeignet. Verschiedene Sorten wiesen keine wesentlichen Unterschiede auf. Die Aufnahmekapazität für wasserlösliche Farbstoffe ist gering. Alkohol eluiert leicht.

Es handelt sich dem Anschein nach um einen Löslichkeits-Verteilungseffekt an der Grenzfläche und nicht um Austauschvorgänge etwa an sauren Gruppen der S-Oberfläche. Demgemäß waren alle Versuche zur Trennung anorganischer Salz-Ionen, etwa von Ni, Co, Cu (auch als Amminkomplexe), negativ, auch nach einer versuchten Aktivierung der niedere Oxyde und Säuren tragenden S-Oberfläche durch Reaktion mittels Thiosulfat- oder Sulfit-Lösung oder nach Aktivierung durch Vorbehandlung mit Dithionit-Lösung und anschließende Chromatographie in salzsaurer Lösung.

Frau Prof. Margot Goehring danken wir für wertvolle Diskussionen.  
Eingeg. am 26. März 1955 [Z 180]

## Zur papierchromatographischen Trennung von Phenolen

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS  
und Dipl.-Chem. DIETER AMBROS

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

D. Schleede berichtet über die papierchromatographische Trennung von einfachen Phenolen<sup>1)</sup>. Er empfiehlt als Lösungsmittel ein Gemisch aus Benzol/Cyclohexan im Verhältnis 1:10 bis 1:12, bei Zusatz von 1% Methanol. In früheren Arbeiten empfahlen Evans, Parr und Evans<sup>2)</sup> ein Gemisch aus Butanol/Pyridin-Kochsalzlösung; Barton, Evans und Gardner<sup>3)</sup> verwenden CO<sub>2</sub>-haltiges Wasser.

Wir fanden vor einiger Zeit<sup>4)</sup>, daß für Phenole, insbes. für Phenylphenole u. a. ein Gemisch von Methanol/Ameisensäure-/Wasser im Verhältnis 5:1:5 besonders geeignet ist. Es wurde bei 18 °C aufsteigend auf Schleicher und Schüll-Papier Nr. 2043a gearbeitet; Papier 2043b ist noch etwas günstiger und zeigt bei Phenolen eine geringere Neigung zum „Ziehen“ der Flecken („Schwanzbildung“). Zum Sichtbarmachen wurde das Papier

<sup>1)</sup> D. Schleede, Brennstoff-Chem. 36, 78 [1955].

<sup>2)</sup> R. A. Evans, W. H. Parr u. W. G. Evans, Nature [London] 164, 674 [1949].

<sup>3)</sup> C. M. Barton, R. A. Evans u. J. A. P. Gardner, ebenda 170, 249 [1952].

<sup>4)</sup> Diplomarbeit D. Ambros, Freiburg i. Br. 1954.

chromatogramm in warmer Luft getrocknet und mit diazotierter Sulfanilsäure<sup>5)</sup> besprüht. Gefundene R<sub>f</sub>-Werte:

Substanz	R <sub>f</sub> -Wert	Farbe des Flecks nach Kupplung
o-Phenylphenol	0,86	gelborange
p-Phenylphenol	0,78	rosarot
2,6-Diphenylphenol	0,59	rosa
2,5-Diphenylphenol	0,55	ocker
2,4-Diphenylphenol	0,61	rosa
o- $\beta$ -Naphthylphenol	0,67	hellbraun
o-Phenyl- $\alpha$ -naphthol	0,63	weinrot

Wir fanden in Übereinstimmung mit Woolfolk<sup>6)</sup>, Sweeney und Bullman<sup>7)</sup> sowie Le Rosen<sup>8)</sup>, daß die o-substituierten Phenole im allgemeinen rascher wandern als die p-Isomeren. Lediglich die Angabe von Hossfeld<sup>9)</sup>, der für Phenole ein Gemisch von Butanol-Wasser, Butanol/Wasser/Äthanol und besonders Methyläthylketon/Wasser empfiehlt, weicht davon ab. Bei ihm wandert z. B. p-Phenylphenol etwas rascher als das o-Isomere. Genaue Angaben vgl.<sup>10)</sup>.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung unseres Institutes, den Farbenfabriken Bayer (Dr. D. Delfs) für die Überlassung größerer Mengen der Beiprodukte von der alkalischen Chlorbenzol-Hydrolyse.

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 181]

## Schnellverfahren zur Darstellung von Trifluoressigsäure aus m-Amino-trifluormethylbenzol

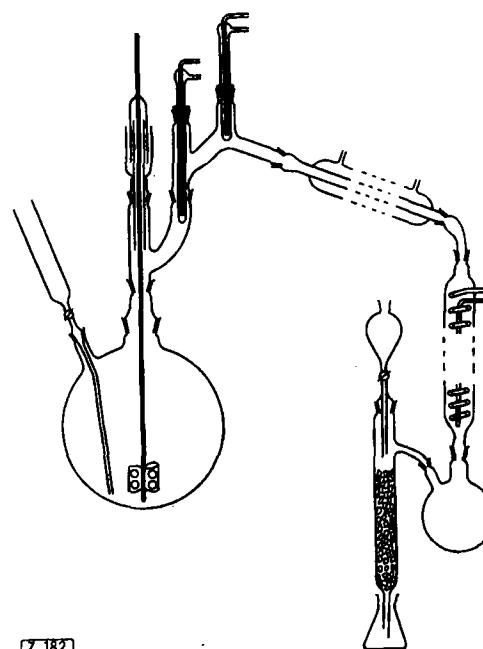
Von Dr. RUDOLF WÄCHTER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die Darstellung von Trifluoressigsäure aus m-Amino-trifluormethylbenzol durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation nach den Methoden von Swarts<sup>10)</sup>, F. Weygand<sup>11)</sup> und O. Th. Schmidt<sup>12)</sup> bringen in Routineversuchen Ausbeuten bis zu 75%; die Bildung von p,p'-Bistri fluoromethyl-azobenzol in Mengen bis zu 25% läßt sich dabei nicht vermeiden. Die nachstehende Arbeitsweise bietet folgende Vorteile:

- 1.) Wesentliche Verkürzung der Arbeitszeit;
- 2.) Ausbeuteerhöhung an Trifluoressigsäure auf 90–95% d. Th.

Die Apparatur (s. Bild 1) ist leicht zu errichten. Wesentlich ist nur die Verwendung eines völlig dichten KPG-Rührers oder



[Z 182]

Bild 1

<sup>5)</sup> F. Cramer: Papierchromatographie, Verlag Chemie, Weinheim 1953.

<sup>6)</sup> E. O. Woolfolk, Bull. Soc. chim. France 487, 7 [1950].

<sup>7)</sup> T. R. Sweeney u. J. D. Bullman, Analytic. Chem. 25, 1358 [1953].

<sup>8)</sup> A. Le Rosen, ebenda 24, 979 [1952].

<sup>9)</sup> R. Hossfeld, J. Amer. chem. Soc. 73, 852 [1951]; Wen Hua Chang, R. Hossfeld, M. Sandström, ebenda 74, 5766 [1952].

<sup>10)</sup> Swarts, Bull. Roy. Soc. Chim. Belg. 1923, 67.

<sup>11)</sup> Weygand, Chem. Ber. 87, 211 [1954].

<sup>12)</sup> O. Th. Schmidt, ebenda 87, 391 [1954].

eines starken, Quecksilber-gedichteten Rührwerkes mit einem Tropftrichter, dessen Abflußrohr tief in die Oxydationslösung ein-taucht sowie weiter Rohrdimensionen.

Bei Dauerbetrieb verwenden wir einen 4 l-Zweihalskolben mit 45 mm NS zum Durchstecken des breiten Rührflügels und seitlich angesetztem 14,5 mm NS. Im 45 mm NS steckt mittels Übergangsstückes ein Anschlitz-Aufsatz mit 29 mm NS. Durch dessen senkrechtes Rohr ist der Rührer eingeführt. Das seitlich gebogene Rohr des Aufsatzes trägt einen Claisen-Destillieraufsatzen, der mit zwei absteigenden Kühlern (Liebig-, danach Dimroth-Kühler) verbunden ist. Als Vorlagen dienen ein 1 l-Zweihals- und ein Erlenmeyer-Kolben. Beide sind durch ein mit Raschig-Ringen gefülltes Gaswaschrohr verbunden, durch das von oben her verdünnte Lauge aus einem Tropftrichter über die Raschig-Ringe fließt und sich im Erlenmeyer-Kolben sammelt. Dadurch werden alle sauren Bestandteile des Destillates sicher aufgefangen. Im Claisen-Aufsatz stecken zwei „Kalte Finger“, die in Gummistopfen verschleißbar sind und ein Verhältnis Rücklauf zu Destillat wie 2–3:1 einzustellen gestatten. Bei Dauerbetrieb in dieser Apparatur werden immer  $\frac{1}{3}$  Mol Amin umgesetzt.

Man gibt 500 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gelöst in 700 cm<sup>3</sup> Wasser, in den Reaktionskolben und heizt das Ölbad mit drei kräftigen Brennern an. Hat es 70 °C erreicht, so gießt man 500 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zügig in den Kolben ein und setzt den Tropftrichter auf. Das inzwischen in einem Rundkolben mit Steigrohr (Vermeidung von Verdampfungsverlusten!) durch Eingießen von 100 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure unter Schütteln als Bisulfat gelöste Amin ( $\frac{1}{3}$  Mol) läßt man, sobald die Oxydationslösung zu sieden beginnt (Ölbad ca. 170 °C), durch den Tropftrichter innerhalb 30–40 min einlaufen unter Nachspülen mit einigen cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure. Das heftig aufwallende Gemisch darf bis zum Kolbenhals schäumen. In den eisgekühlten Vorlagen erscheint neben Wasser und Triphosphorsäure wenig Azo-Verbindung. Sofort anschließend destilliert man den Oxydationsrückstand mit auf 130–150 °C erhitzen Wasserdampf, solange „Merck's Universalreagenzpapier“ noch gerötet wird.

Man macht gegen Phenolphthalein alkalisch, entfernt die Azo-Verbindung mittels Benzol, dampft ein und arbeitet in der üblichen Weise<sup>10–12</sup> weiter.

Die chlorierten Verbindungen, 4- bzw. 6-Chlor-1-trifluormethyl-3-aminobenzol lassen sich in der gleichen Zeit oxydieren, liefern allerdings nur Ausbeuten bis zu 80 % neben etwa 15 % Azo-Verbindung.

Den Farbwerken Hoechst sei an dieser Stelle für die Überlassung von Triphosphorylarylyl-Verbindungen herzlichst gedankt.

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 182]

## Aktivitäten im System Fe-Si

Von Prof. Dr. A. SCHNEIDER  
und Dipl.-Chem. W. MEYER-JUNGNICK  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Auf Grund einer eingehenden Röntgenanalyse an FeSi-Einkristallen haben L. Pauling und A. M. Sodale<sup>1</sup>) die Bindungsverhältnisse in den „Siliciden“ vom Typ MeSi (Me = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) im Sinn der Theorie der kovalenten Resonanzbindung diskutiert. Von J. Chipman<sup>2</sup>) stammt eine Berechnung der  $a_{\text{Si}}$ -Werte für 1600 °C, die sich toils auf Bestimmungen der Schmelzwärme von FeSi, teils auf Auswertungen der Gleichgewichtsverhältnisse bei der Oxydation von Fe-Si-Schmelzen stützt. Da die von J. Chipman angegebene Aktivitätskurve eine – auch im Hinblick auf die hohe Bildungswärme von FeSi (19,2 kcal/Mol<sup>3</sup>) – extrem starke Abweichung von den Raoullschen Geraden aufweist, haben wir sie methodisch anders erneut vermessen.

Als Gleichgewichtsreaktion diente die Reduktion von gebranntem Dolomit (CaO-MgO) mit Ferrosilicium verschiedener Konzentration<sup>4</sup>). Der durch Mitführungsversuche ermittelte Mg-Gleichgewichtsdruck und seine Abhängigkeit von der Si-Konzentration im Ferrosilicium des Bodenkörpers ergibt die gesuchten  $a_{\text{Si}}$ -Werte<sup>5</sup>). Bild 1 zeigt die für 1150 °C ermittelte  $a_{\text{Si}}$ -Kurve (gültig für eine unterkühlte Schmelze). Stärkere Abweichungen von der Linearität ergeben sich – in zu erwartender Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm – erst bei Si-Konzentrationen unter 60 At %: vgl. den  $a_{\text{Si}}$ -Wert für  $N_{\text{Si}} = 0,64$  und 1250 °C. Die Aktivitätskurve von J. Chipman liegt außerhalb unserer Fehlergrenzen (senkrechte Pfeile) deutlich tiefer. Für 1600 °C läßt sich – unter Berücksichtigung der hohen Mischungswärme für 50 At % (rd. 18 kcal/Mol<sup>3</sup>) – ein Kurvenverlauf schätzen, wie ihn der

<sup>1</sup>) L. Pauling u. A. M. Sodale, Acta Crystallogr. 7, 212 [1948].

<sup>2</sup>) J. Chipman, Disc. Faraday Soc. 4, 23 [1948].

<sup>3</sup>) F. Körber u. W. Oelsen, Mitt. KWI-Eisenforsch. Düsseldorf 18, 109 [1936]; F. Körber u. Mitarb., Stahl u. Eisen 56, 1401 [1936].

<sup>4</sup>) Vgl. A. Schneider, Z. Metallkunde 42, 205 [1950].

<sup>5</sup>)  $a_{\text{Si}} = \frac{P_{\text{Mg}}}{P_{\text{Mg}}^0}$  ( $P_{\text{Mg}}^0$  = Mg-Gleichgewichtsdruck über Bodenkörper mit Fe-Si-Legierung;  $P_{\text{Mg}}$  = Mg-Gleichgewichtsdruck über Bodenkörper mit reinem Silicium). Vgl. z. B. N. G. Schmahl, diese Ztschr. 63, 447 [1953].

gestrichelte Kurvenzug angibt. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit einer Untersuchung von K. Sanbongi und M. Ohtani<sup>6</sup>). (EMK-Messung der Kette Fe—Si/Silikat/Sirein). Die für eine mittlere Temperatur von 1530 °C gültigen Werte zeigen auszugsweise Bild 1. Trotz der Korrektur, die an der Aktivitätskurve von J. Chipman angebracht werden muß, bestätigen unsere Versuche völlig den stark negativen Charakter der von

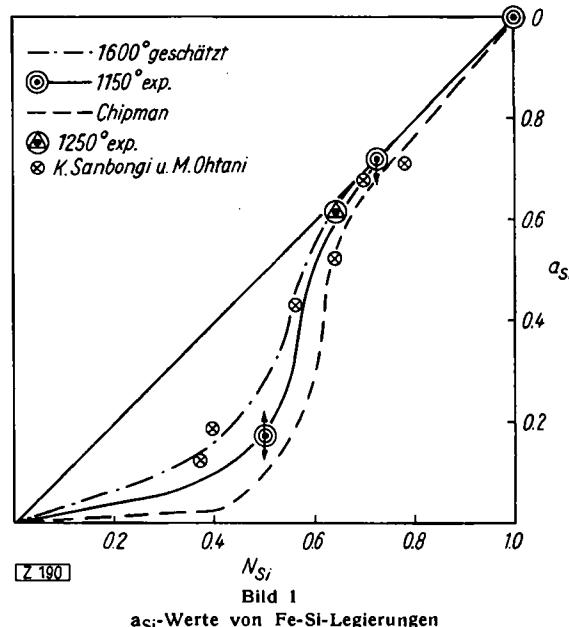


Bild 1  
 $a_{\text{Si}}$ -Werte von Fe-Si-Legierungen

ihm angegebenen Aktivitätskurve, die etwa der für das System Mg-Pb gültigen entspricht. Die in diesem Befund zum Ausdruck kommenden starken Bindungskräfte sind sicher anderer Art als in Mg-Pb-Schmelzen (mit teilweisem Elektronenaustausch); die Aktivitätswerte stehen aber ebenso sicher wohl im Zusammenhang mit den besonderen Bindungsverhältnissen, die L. Pauling und A. M. Sodale<sup>1</sup>) aus den Abstandsverhältnissen der FeSi-Struktur (7er Koordination mit einer nicht resonierenden Einfachbindung  $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Si}: 2,29 \text{ \AA}$ ; drei resonierenden  $\frac{2}{3}$ -Bindungen  $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Si}: 2,34 \text{ \AA}$ ; drei resonierenden  $\frac{1}{3}$ -Bindungen  $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Si}: 2,52 \text{ \AA}$ ) abgeleitet haben.

Über die MeSi-Phasen mit Me = Cr, Mn, Co und Ni (mit gleicher Struktur und Bildungswärme derselben Größenordnung<sup>7</sup>) wird später berichtet werden.

Eingeg. am 21. April 1955 [Z 190]

## Die Bildungswärmen der Wismutalkalogenide

Von Dipl.-Chem. G. GATTOW und Prof. Dr. A. SCHNEIDER  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Über die Bildungswärmen von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  liegen bisher keine Literaturangaben vor<sup>1, 2</sup>). Wir teilen daher das Ergebnis einer orientierenden, verbrennungskalorimetrischen Messung der Bildungswärme von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit. Das verwendete Präparat wurde durch 120 stündige isotherme Destillation von Selen (Glühstückstand weniger als  $10^{-4} \text{ %}$ ) in einem evakuierten, zweischenkeligen Supremaxrohr auf reines Wismut (Verunreinigungen:  $\text{Pb} \approx 10^{-2} \text{ %}$ , Al, Cu, Mg, Si  $< 10^{-3} \text{ %}$ ) gewonnen: große Einkristalle mit genau stöchiometrischer Zusammensetzung von 63,8 % Bi und 36,2 % Se<sup>3</sup>).

Die Verbrennungswärme des  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wurde unter Bedingungen bestimmt, die wir bereits früher ausführlich beschrieben haben<sup>4</sup>). Als Anschlußwert bestimmten wir zunächst die Verbrennungswärme des reinen Wismuts:  $\Delta H_v = -68,9 \pm 0,6 \text{ Kcal}/\text{Gramm-Mol}$ . (Mittel aus 8 Einzelbestimmungen mit Hilfe der Cellophan-Methode). Die Verbrennung verlief mit einer Ausbeute zwischen

<sup>1</sup>) K. Sanbongi u. M. Ohtani, Sc. Rep. Research Inst. Tohoku University, A, 1953, 350.

<sup>2</sup>)  $\text{CoSi}: -\Delta H = 24,0 \text{ kcal/Mol}; \text{NiSi}: -\Delta H = 20,5 \text{ kcal/Mol};$  vgl. hiermit CoP: 34, FeP: 29 kcal/Mol! (Nach O. Kubaschewski: Metallurgical Thermochemistry, London 1951).

<sup>3</sup>) F. D. Rossini u. Mitarbeiter: Selected values of chemical thermodynamic properties, Washington 1952.

<sup>4</sup>) O. Kubaschewski u. E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, London 1951.

<sup>5</sup>) Bi-Bestimmung als  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ ; Se-Bestimmung nach Ausfällung mit  $\text{SO}_4^{2-}$  im Filtrat.

<sup>6</sup>) A. Schneider u. G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 227, 37, 41, 49 [1954].