

DISSOZIATIONSKONSTANTEN UND AUSTAUSCHERCHROMATOGRAPHIE CHLORIRTER PHENOLE

J. DRAHOŇOVSKÝ und Z. VACEK

Spolana, Neratovice

Eingegangen am 17. November 1969

Es wurden die Dissoziationskonstanten einer vollständigen Reihe chlorierter Phenole im wäßrigen Medium bei der Ionenstärke von 0,01—0,02 und der Temperatur von 25°C bestimmt. Gleichzeitig wurden die Absorptionskurven dieser Substanzen im Ultraviolett-Spektralbereich gemessen und die Molextinktionskoeffizienten berechnet. Bei den Di- und Trichlorphenolen wurde die relative Azidität im wasserfreien Methanol bestimmt. Es wurde das Verhalten dieser Substanzen bei der Austauschchromatographie untersucht, wobei eine Abhängigkeit zwischen der Azidität der Substanz und ihrem chromatographischen Verhalten gefunden wurde.

Die chromatographische Trennung chlorierter Phenole an Anionenaustauscherharzen wurde in der Literatur bereits einigemale beschrieben. Von Skelly¹ wurde die Gradiententrennung des Tetra- und Pentachlorphenols beschrieben; in seiner Arbeit erwähnt er auch die Gradiententrennung des Gemisches von 4-Chlorphenol, 2,4- und 2,6-Dichlorphenol und 2,4,6-Trichlorphenol. Seine Methode gelangte durch Kawai² für ein Schnellverfahren zur quantitativen Mikroanalyse des Reaktionsgemisches nach Chlorierung des 2,4,6-Trichlorphenols zur Anwendung. Schließlich wurde von Logie³ die chromatographische Analyse des handelsüblichen 2,4,5-Trichlorphenols und 2,4-Dichlorphenols beschrieben. Von sämtlichen zitierten Autoren wurde Austauscherharz in Acetatform herangezogen und als Elutionsmittel wurden methanolische Essigsäurelösungen verwendet.

In dieser Arbeit wird von uns die Gradientenelution eines kompletten Gemisches chlorierter Phenole beschrieben und die Reihenfolge ihrer Elution mit ihrer Azidität einerseits in Wasser, andererseits in Methanol verglichen. Die Dissoziationskonstanten der in der Literatur angeführten chlorierten Phenole unterscheiden sich erheblich voneinander. Die Unterschiedlichkeit wird offensichtlich dadurch verursacht, daß sich die verschiedenen Autoren für die Messungen verschiedener Methodiken und verschiedener Lösungsmittel bedienen, wobei die Überführungen der Werte auf das

wäßrige Medium entweder überhaupt nicht oder nicht ganz korrekt durchgeführt wurden. Die Dissoziationskonstanten der in eine vollständige Reihe eingeordneten chlorierten Phenole wurde von Murray⁴ unter Verwendung der Tiessenschen⁵ Ergebnisse publiziert. Bei den höherchlorierten Phenolen sind die Werte ziemlich unwahrscheinlich, weshalb wir uns entschlossen, die Messungen sämtlicher Dissoziationskonstanten zu überprüfen und gleichzeitig die relative Azidität der Di- und Trichlorphenole im wasserfreien Methanol zu bestimmen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Eigenschaften und Reinigen der chlorierten Phenole sind aus Tabelle I ersichtlich⁶. Die verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Der pH-Wert wurde mit Hilfe des Präzisions-pH-Meters (Radelkis, Ungarn) mit Glas- und Kalomelektrode gemessen; die Meßskala des Apparates wurde mit Bezug auf wäßrige Pufferlösungen nach NBS (siehe¹⁶) geeicht. Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe des Zeiss-Spektrophotometers VSU-1 gemessen.

Zur Chromatographie wurde der starkbasische Anionenaustauscher Dowex 2X8 (200 bis 400 mesh) herangezogen, der nach mehrmaligem Zyklisieren aus der Chloridform durch wiederholtes Dekantieren mittels eines wäßrigen 4M-CH₃COONa-Lösung in 20%iger Essigsäure bis zur negativen Reaktion auf Chloride in die Acetatform überführt wurde. Dann wurde das Austauscherharz einigemal mit Methanol dekantiert, über Nacht darin stehen gelassen und schließlich mittels 25%iger Essigsäure in Methanol und von neuem mit Methanol allein gewaschen.

Die chromatographische Glaskolonne (Füllung 9 × 340 mm) wurde zwecks Temperierens mit einem Mantel versehen. Die Kolonne wurde an eine automatische Fraktionsvorlage mit Analysator im Ultraviolettbereich angeschlossen. Die Apparatur zur Gewinnung des linearen Konzentrationsgradienten bestand aus zwei hohen, durch einen Saugheber miteinander verbundenen 250 ml-Bechergläsern, deren Inhalt mit Hilfe eines Elektromagnetührers gemischt wurde.

Arbeitsgang

Austauscherchromatographie. Die gefüllte Kolonne wurde mit Methanol bis zur negativen Reaktion auf Säure und mit 50 ml 0,3%igem Tris(hydroxymethyl)aminomethan (I) in Methanol gewaschen. Das Gemisch der chlorierten Phenole (2–4 mg von jedem) wurde in der methanolischen Lösung von (I) (0,3%) gelöst und quantitativ in die Kolonne überführt; dann wurde die Pumpe der automatischen Fraktionsvorlage angeschlossen und ein Durchfluß von 0,4–0,5 ml/min bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit je Fraktion/10 min (entspricht dem Volumen einer Fraktion von 4–5 ml) eingestellt. Das Auswaschen der Substanzen aus der Kolonne wurde durch sukzessive Gradientenelution mittels folgender Lösungen in wasserfreiem Methanol durchgeführt: 250 ml 0,3%iges I + 250 ml 0,1%ige Essigsäure, 250 ml 0,1%ige Essigsäure + 250 ml 1%ige Essigsäure, 250 ml 1%ige Essigsäure + 250 ml 30%ige Essigsäure. Der Analysator im Ultraviolettbereich registrierte die Absorbanz bei 252 nm. Die Identifizierung der Substanzen im Eluat wurde einerseits durch Vergleich der Lichtabsorptionskurven in dissoziierter und nichtdissoziierter Form, andererseits mit Hilfe der Papierchromatographie⁶ durchgeführt. Für die Messung der Absorptionskurve der nichtdissoziierten Form der Substanz wurde das Eluat mit Methanol, für die dissoziierte Form mit 1M-CH₃ONa in Methanol verdünnt. Für die Papierchromatographie wurde das Eluat eingedickt. Das Methanol wurde in der Siedehitze unter Zugabe von wäßrigem

Ammoniak in der Weise eingedampft, daß die zu verdampfende Lösung dauernd alkalisch reagierte.

Lichtabsorptionen und Dissoziationkonstanten. Die Dissoziationskonstanten wurden spektrophotometrisch im Ultraviolettbereich bestimmt¹⁷. Die Substanzeinwaage (5–10 mg) wurde in 5 ml (Tetra- und Pentachlorphenol in 10 ml) Äthanol in einem 50 ml-Meßgefäß gelöst und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung wurden in weitere 50 ml-Meßgläser pipettiert und bis zur Marke mit 0,2M-NaOH, oder 0,1M-HCl oder der Pufferlösung aufgefüllt. Es kam ein Acetat-, Phosphat- oder Tris(hydroxymethyl)aminomethanpuffer zur Anwendung; die Ionenstärke der zu messenden Lösung bewegte sich in Grenzen von 0,01–0,02. Die Absorptionskurven wurden im Bereich von 220–340 nm stets gegen den entsprechenden Blindversuch gemessen. Die Messungen des pH-Wertes und der zur Berechnung der Dissoziationskonstanten erforderlichen Absorbanzen wurden stets in nur einer Serie bei konstantem Wert der Wellenlängen und bei derselben Schichtdicke durchgeführt. Die Dissoziationskonstante

TABELLE I

Herstellung der einzelnen Substanzen und deren Schmelzpunkte

Substanz	Herstellung ^a Reinigung	Smp., °C ^b
Phenol	c	40,2– 41,0
2-Chlorphenol	d	8,0– 8,4
3-Chlorphenol	7	31,5– 32,5
4-Chlorphenol	c	42,0– 43,0
2,3-Dichlorphenol	8	57,0– 58,0
2,4-Dichlorphenol	c	44,0– 45,0
2,5-Dichlorphenol	9, 10	57,5– 58,5
2,6-Dichlorphenol	c	66,0– 67,0
3,4-Dichlorphenol	9	66,5– 67,5
3,5-Dichlorphenol	15	67,0– 68,0
2,3,4-Trichlorphenol	11	81,0– 82,0
2,3,5-Trichlorphenol	12	
2,3,6-Trichlorphenol	13	56,0– 57,5
2,4,5-Trichlorphenol	c	65,0– 66,5
2,4,6-Trichlorphenol	c	68,5– 69,5
3,4,5-Trichlorphenol	14	99,0– 100,5
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	14	110,0– 116,0
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	14	68,0– 69,0
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	11	114,0– 115,0
Pentachlorphenol	e	189,0– 190,0

^a Die Ziffern sind die Folgenummer der Literaturangaben, ^b Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Block bestimmt, ^c das handelsübliche Produkt, gereinigt durch Kristallisation aus Petroläther, ^d das handelsübliche Produkt, rektifiziert, acetyliert; Acetat rektifiziert, hydrolysiert und von neuem rektifiziert, ^e ein handelsübliches Produkt, aus Benzol kristallisiert.

eines jeden Phenols wurde bei drei pH-Werten und stets bei beiden Absorptionsmaxima der ionisierten Form nach der Gleichung

$$pK_A = \text{pH} - \log(x - a/b - x) \quad (1)$$

berechnet, wo x die Absorbanz der gepufferten Lösung, a die Absorbanz der nichtdissoziierten Form, b die Absorbanz der dissoziierten Form bezeichnet.

Die x -, a - und b -Werte sind in Lösungen mit gleicher Phenolkonzentration gemessen. Desweiteren bezeichnen die angeführten pK_A -Werte den Mittelwert dieser sechs Messungen, wobei die Abweichung vom Mittelwert nicht größer war als $\pm 0,04 pK_A$. Die beim Wert der Dissoziationskonstanten beobachtete Abhängigkeit vom Äthanolgehalt in der zu messenden Lösung wurde für 4-Chlorphenol und 2,4,5-Trichlorphenol bei konstanter Konzentration der Pufferlösung untersucht.

Relative Azidität der Di- und Trichlorphenole im wasserfreien Methanol. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten beim Messen der Konzentration des solvatisierten Protons im wasserfreien Medium wurde nicht die Dissoziationskonstante der Phenole, sondern nur das Dissoziationsverhältnis bei konstantem Wert der Wasserstoffionenaktivität gemessen. Daher gilt, daß

$$pK_A^* = \text{pH}^* - \log([A^-]/[HA]); \quad (2)$$

offensichtlich repräsentiert das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung bei konstantem Wert der Wasserstoffionenaktivität die Azidität der einzelnen Substanzen. Da der Aziditätsbereich der untersuchten Substanzen ziemlich verbreitert ist, wurden die Messungen bei zwei Werten der Wasserstoffionenkonzentration, und zwar bei 0,3 g l in 1 Liter Methanol und 0,3 g l in 1 Liter Methanol + 6,1 ml 1N- H_2SO_4 in Methanol durchgeführt und die Ergebnisse wurden auf die gleiche Aktivität des solvatisierten Protons umgerechnet. Die Bestimmung wurde beim Wert des zweiten Absorptionsmaximums der ionisierten Form auf die gleiche Weise wie bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten im wäßrigen Medium durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß die Absorptionskurven der Molform im Medium von 1N- H_2SO_4 in Methanol und die Absorptionskurven der dissoziierten Form im Medium von 1M Natriummethanolat gemessen wurden.

ERGEBNISSE

Einfluß der Äthanolkonzentration auf den pK_a -Wert

Die chlorierten Phenole, besonders die höherchlorierten, sind in Wasser sehr wenig löslich. Es mußte daher in wäßrig-äthanolischen Lösungen gearbeitet und der Einfluß der Äthanolkonzentration auf den Wert der Dissoziationskonstanten festgestellt werden (Tab. II).

TABELLE II

Abhängigkeit des pK_A -Wertes des 2,4,5-Trichlorphenols von der Äthanolkonzentration

Äthanolkonzentration, %	1	3	5	10	20	30	40
pK_A -Wert	6,72	6,75	6,78	6,87	7,06	7,27	7,50

Durch Extrapolation der Werte zur Alkoholnullkonzentration wurde der pK_A -Wert 6,70 ermittelt. Wie bei der Berechnung festgestellt wurde, ändert sich der Wert des ersten Gliedes der rechten Seite der Gleichung (1), während der zweite Wert, d.h. der Logarithmus des Dissoziationsgrades, konstant bleibt. Die gleichen Ergebnisse wurden für 4-Chlorphenol erreicht. Wie aus dem Angeführten hervorgeht, kann die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Phenole ohne wesentlichen Fehler in 1–2% Äthanol enthaltenden Lösungen durchgeführt werden.

Absorptionskurven und Molextinktionskoeffizienten

Die Absorptionsmaxima der einzelnen Phenole in der dissoziierten und nichtdissoziierten Form und die entsprechenden Molextinktionskoeffizienten sind in Tabelle III zusammengefaßt.

TABELLE III

Bei der Lichtabsorption der Chlorphenole beobachtete Maxima

Substanz	c mol l^{-1}	λ_{max} , nm				ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}$			
		nichtdiss. Form	diss. Form I	diss. Form II	nichtdiss. Form	diss. Form I	diss. Form II		
Phenol	$2,0 \cdot 10^{-4}$	269	233	286	1 180	8 630	2 390		
2-Chlorphenol	$1,5 \cdot 10^{-4}$	273	236	293	1 680	7 770	3 660		
3-Chlorphenol	$3,0 \cdot 10^{-4}$	273	240	292	1 634	8 240	2 920		
4-Chlorphenol	$1,7 \cdot 10^{-4}$	279	244	298	1 440	10 460	2 410		
2,3-Dichlorphenol	$8,7 \cdot 10^{-5}$	276	240	298	1 850	7 140	4 160		
2,4-Dichlorphenol	$9,3 \cdot 10^{-5}$	284	246	305	2 110	8 760	3 570		
2,5-Dichlorphenol	$1,1 \cdot 10^{-4}$	279	242	299	2 450	7 270	4 640		
2,6-Dichlorphenol	$1,2 \cdot 10^{-4}$	276	238	299	1 940	6 390	4 960		
3,4-Dichlorphenol	$1,1 \cdot 10^{-4}$	282	243	302	1 830	10 600	3 020		
3,5-Dichlorphenol	$1,0 \cdot 10^{-4}$	276	244	297	1 620	7 680	3 370		
2,3,4-Trichlorphenol	$7,5 \cdot 10^{-5}$	289	246	309	2 000	9 940	3 800		
2,3,5-Trichlorphenol	$9,7 \cdot 10^{-5}$	280	—	300	1 960	—	4 090		
2,3,6-Trichlorphenol	$1,1 \cdot 10^{-4}$	284	—	304	2 070	—	5 580		
2,4,5-Trichlorphenol	$8,1 \cdot 10^{-5}$	288	244	310	2 760	9 510	4 660		
2,4,6-Trichlorphenol	$7,3 \cdot 10^{-5}$	286	245	311	2 230	8 710	4 920		
3,4,5-Trichlorphenol	$8,0 \cdot 10^{-5}$	292	246	307	1 930	10 610	3 190		
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	$5,6 \cdot 10^{-5}$	293	—	308	1 830	—	4 980		
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	$6,6 \cdot 10^{-5}$	296	247	315	2 300	8 880	5 210		
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	$5,9 \cdot 10^{-5}$	284	—	308	2 120	—	5 380		
Pentachlorphenol	$4,6 \cdot 10^{-5}$	301	249	319	2 130	10 220	5 280		

Durch den Eintritt des Chlors in das Phenolmolekül erfolgt offensichtlich eine bathochrome Verschiebung, wobei mit Bezug auf die Hydroxylgruppe die Besetzung der 4-Stellung den größten, die Besetzung der 3-Stellung den kleinsten Einfluß ausübt. Diese Verschiebungen sind beim Absorptionsmaximum der nichtionisierten Form und beim zweiten Absorptionsmaximum des Phenolats offensichtlich. In einigen Fällen bildet sich das erste Absorptionsmaximum des Phenolats überhaupt nicht oder es äußert sich lediglich durch einen Haltepunkt am absteigenden Kurventeil (Abb. 1).

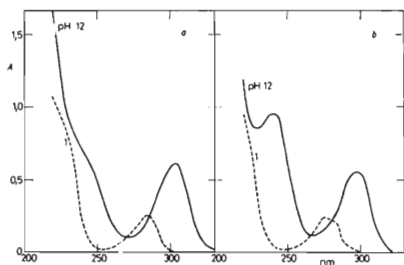


ABB. 1

Kurven der Lichtabsorption der dissoziierten und nichtdissoziierten Formen
 a 2,3,6-Trichlorphenol, b 2,3-Dichlorphenol. 10^{-4} Molarlösung des Phenols, Medium 1%iger Äthylalkohol in Wasser.

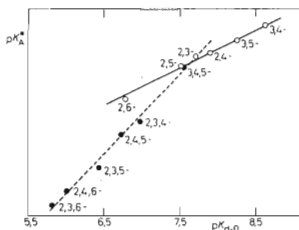


ABB. 2

Relative Azidität der Dichlor- und Trichlorphenole in Methanol

Ausgezogene Linie Dichlorphenole, gestrichelte Linie Trichlorphenole; pK_A^* -Werte bezeichnen den Dissoziationsgrad der Substanz in Methanol bei konstantem Aktivitätswert der Wasserstoffionen (siehe Gleichung (2)).

Dissoziationskonstanten

Die gemessenen Werte der Dissoziationskonstanten und deren Anwachsen durch den Einfluß einer weiteren Substitution in die einzelnen Stellungen sind in Tabelle IV angeführt.

Durch den Eintritt des Chlors in das Phenolmolekül steigt die Phenolazidität wesentlich; am markantesten zeigt sich die Substitution in der 2-Stellung, weniger in der 3-Stellung, am wenigsten ausgeprägt ist der Einfluß der Besetzung in der 4-Stellung. Das Anwachsen der Azidität für die 2-Stellung ist annähernd gleich der Summe des Anwachsens für die 3- und 4-Stellung.

Relative Aziditäten der Dichlor- und Trichlorphenole

Die Messungsergebnisse sind in Abb. 2 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß es sich bei der Azidität der Substanz in Methanol in der wäßrigen Lösung der Dissoziationskonstanten um eine lineare Funktion handelt; in der Reihe der Dichlorphenole gilt jedoch eine andere Proportionalitätskonstante als in der Reihe der Trichlorphenole. Wie aus den gemessenen Werten weiter hervorgeht, zeigt die Reihenfolge der Sub-

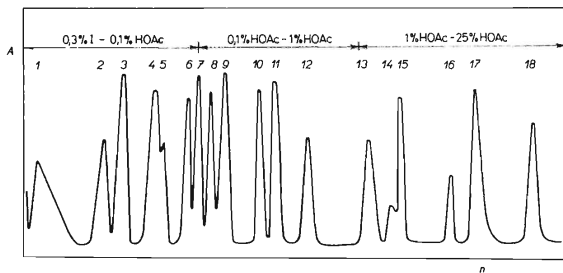


ABB. 3

Elutionskurve der chlorierten Phenole

Kolonnen: 8×340 mm, Dowex 2 X 8, 200—400 Siebmaschen in Acetatform, Methanolmedium. Elution: 0,4 ml/min; linearer Gradient 250 ml 0,3% Tris(hydroxymethyl)aminomethan — 250 ml 0,1% CH_3COOH , 250 ml 0,1%ige CH_3COOH — 250 ml 1%ige CH_3COOH , 250 ml 1%ige CH_3COOH — 250 ml 30%ige CH_3COOH . 1 Phenol, 2 4-Chlorphenol, 3 3-Chlorphenol, 4 2-Chlorphenol, 5 3,4-Dichlorphenol, 6 3,5-Dichlorphenol, 7 2,4-Dichlorphenol, 8 2,3-Dichlorphenol, 9 2,5-Di- und 3,4,5-Trichlorphenol, 10 2,6-Di- und 2,3,4-Trichlorphenol, 11 2,4,5-Trichlorphenol, 12 2,3,5-Trichlorphenol, 13 2,4,6-Trichlorphenol, 14 2,3,6-Trichlorphenol, 15 2,3,4,5-Tetrachlorphenol, 16 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, 17 2,3,5,6-Tetrachlorphenol, 18 Pentachlorphenol.

stanzen auf Grund der Dissoziationskonstanten in Wasser und Methanol mit Ausnahme des Paares 2,6-Dichlor- und 2,3,4-Trichlorphenol keine Änderung.

Austauscherchromatographie

Der Verlauf der chromatographischen Teilung chlorierter Phenole an der Anionenaustauscherkolonne ist in Abb. 3 erfaßt.

TABELLE IV

Die Werte der Dissoziationskonstanten und des ΔpK_A -Zuwachses

Der ΔpK_A -Zuwachs drückt die Änderung der Dissoziationskonstanten beim weiteren Eintritt des Chlors in die einzelnen Stellungen des nächstniedrigen Phenols aus.

Substanz	pK_A	ΔpK_A		
		<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
Phenol	9,92	—	—	—
2-Chlorphenol	8,52	-1,40	—	—
3-Chlorphenol	8,97	—	-0,95	—
4-Chlorphenol	9,37	—	—	-0,55
2,3-Dichlorphenol	7,71	-1,26	-0,81	—
2,4-Dichlorphenol	7,90	-1,47	—	-0,62
2,5-Dichlorphenol	7,51	-1,46	-1,01	—
2,6-Dichlorphenol	6,78	-1,74	—	—
3,4-Dichlorphenol	8,62	—	-0,75	-0,35
3,5-Dichlorphenol	8,25	—	-0,72	—
2,3,4-Trichlorphenol	6,97	-1,65	-0,93	-0,74
2,3,5-Trichlorphenol	6,43	-1,82	-1,28 ^a	—
			-1,08 ^b	
2,3,6-Trichlorphenol	5,80	-1,91 ^a	-0,98	—
		-1,71 ^b		
2,4,5-Trichlorphenol	6,72	-1,90	-1,18	-0,79
2,4,6-Trichlorphenol	5,99	-1,91	—	-0,79
3,4,5-Trichlorphenol	7,55	—	-1,07	-0,70
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	5,64	-1,91	-1,33 ^c	-0,79
			-1,08 ^d	
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	5,22	-1,75 ^c	-0,77	-0,58
		-1,50 ^d		
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	5,03	-1,40	-0,77	—
Pentachlorphenol	4,74	-0,90	-0,48	-0,29
Mittlerer ΔpK_A -Wert		-1,61	-0,95	-0,62

^a Unterschied von 2,3-Dichlorphenol, ^b Unterschied von 2,5-Dichlorphenol, ^c Unterschied von 2,3,4-Trichlorphenol, ^d Unterschied von 2,4,5-Trichlorphenol.

Die einzelnen Chlorphenole eluieren in symmetrischen, gut getrennten Zonen, lediglich das nichtsubstituierte Phenol äußert sich durch eine unsymmetrische Welle. Unvollständig, fallweise überhaupt nicht, teilen sich die Stoffpaare 2-Chlor- und 3,4-Dichlorphenol, 2,5-Dichlor- und 3,4,5-Trichlorphenol, 2,6-Dichlor- und 2,3,4-Trichlorphenol, 2,3,6-Trichlor- und 2,3,4,5-Tetrachlorphenol. Die übrigen Kombinationen der chlorierten Phenole lassen sich in dieser Anordnung gut trennen.

DISKUSSION

Bei der Austauschchromatographie der chlorierten Phenole macht sich im entscheidenden Maß die Azidität der einzelnen Derivate geltend; die Substanzen eluieren grundsätzlich in der Reihenfolge ihrer Dissoziationskonstanten. Die Stoffpaare, die sich unter den beschriebenen Bedingungen unvollkommen teilen, unterscheiden sich durch die Anzahl der Chloratome im Molekül; anstelle des Chlors in der 2-Stellung des einen Derivates befinden sich in der zweiten Substanz zwei Chlore in der 3- und 4-Stellung. Wie aus der vorhergehenden Messung hervorgeht, sind dies auch Paare mit sehr nahen Dissoziationskonstanten. Es existieren allerdings weitere Chlorphenolpaare mit gleichnahen oder sogar näheren Paaren von Dissoziationskonstanten, die sich trotzdem an der Austauscherkolonne gut teilen, wie beispielsweise 2,3- und 2,4-Dichlorphenol, 2,6-Di- und 2,4,5-Trichlorphenol. Dies führt zur Ansicht, daß das chromatographische Verhalten nicht nur von der Azidität, sondern auch von der selektiven Moladsorption der vom Austauscherharz zu teilenden Substanzen beeinflusst wird. Der quantitative Anteil der Adsorption am chromatographischen Vorgang kann jedoch vorläufig nur schwer geschätzt werden.

Die Verallgemeinerung der gewonnenen Ergebnisse ist für eine Reihe von Substanzen sehr schwierig. Aus der Größe der Dissoziationskonstanten im wäßrigen Medium und ihren Unterschieden kann das Verhalten der Substanzen bei der Austauschchromatographie vorausgesagt werden, es können sich aber bedeutsame Abweichungen ergeben, die durch Änderung der relativen Substanzaziditäten im bei der Elution verwendeten Lösungsmittel oder durch selektive Adsorption am Austauscherharz verursacht wird.

In der vorliegenden Arbeit kann die angeführte qualitative Teilung der chlorierten Phenole als Grundlage für die Ausarbeitung von quantitativen Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Komponenten in technischen Gemischen dienen. Die gewonnenen Ergebnisse wurden beispielsweise bei der kompletten Analyse des Reaktionsgemisches nach der Chlorierung des 2,4,6-Trichlorphenols herangezogen.

LITERATUR

1. Skelly N. E.: *Anal. Chem.* **33**, 271 (1961).
2. Kawai A.: *Japan Analyst* **12**, 1191 (1963).
3. Logie D.: *Analyst* **82**, 563 (1957).
4. Murray J. W., Gordon N. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 110 (1935).
5. Tiessens G. J.: *Rec. Trav. Chim.* **48**, 1066 (1929).
6. Vacek Z., Štota Z., Staněk J.: *J. Chromatog.* **19**, 572 (1965).
7. Holeman A. F., Rinkes I. J.: *Rec. Trav. Chim.* **30**, 48 (1911).
8. Štota Z., Schiessl O.: *Tschechoslow. Pat.* 105 281 (1962).
9. Holeman A. F.: *Rec. Trav. Chim.* **37**, 96 (1918).
10. Holeman A. F.: *Rec. Trav. Chim.* **37**, 195 (1918).
11. Holeman A. F., van der Hoeven C.: *Rec. Trav. Chim.* **39**, 736 (1920).
12. Hodgson H. H., Kershaw A.: *J. Chem. Soc.* **1929**, 2917.
13. Kohn M., Fink S.: *Monatsh. Chem.* **56**, 137 (1930).
14. Tiessens G. J.: *Rec. Trav. Chim.* **50**, 112 (1931).
15. Livař M., Schiessl O., Záhorský T., Marčeková V.: *Sborník prac výskumného ústavu agrochemickej technológie, Bratislava* **2**, 101 (1961).
16. Sýkora V., Zátka V.: *Příruční tabulky pro chemiky*, S. 65. Herausgegeben von Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1967.
17. Albert A., Serjeant E. P.: *Ionisation Constants of Acids and Bases*. Wiley, New York 1962.

Übersetzt von K. Grundfest.