

Arbeiten zur Chromatographie von Epoxydverbindungen. I

Das Verhalten von Epoxydverbindungen beim Chromatographieren und ihr Nachweis auf dem Papier¹⁾

VON W. SCHÄFER, W. NUCK UND H. JAHN

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Das Verhalten von Epoxydverbindungen (Epichlorhydrin, Glycidol sowie verschiedener Mono- und Bis-Glycidäther) bei der Papierchromatographie und insbesondere ihr Nachweis auf dem Papier wurde untersucht. Epichlorhydrin und Alkyl-monoglycidäther von C₁ bis C₆-Alkoholen verdunsten zu schnell vom Papier und lassen sich daher nicht direkt chromatographieren.

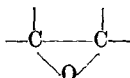
Schwerer flüchtige hydrophile Epoxydverbindungen können mit Petroläther-n-Propanol-Wasser (1:7:2) bzw. Petroläther-Methanol-Wasser (2:1:1) chromatographiert werden.

Höhere Bis-glycidäther sind bereits zu hydrophob und laufen auf nicht vorbehandeltem Papier in allen Fließmittelsystemen an der Front mit.

Der Nachweis von Epoxydverbindungen auf dem Papier mit Na-Thiosulfat/Bromthymolblau bzw. nach Umwandlung auf dem Papier in γ -Oxyamine mit Ninhydrin ist ziemlich unempfindlich (Nachweisgrenzen 150 bis 300 bzw. 50 bis 100 μg). Es ist daher zweckmäßiger, die Epoxydverbindungen in Form leicht nachweisbarer, schwerflüchtiger Derivate zu chromatographieren.

1. Einleitung

Epoxydverbindungen enthalten einen sehr reaktionsfähigen Dreiring:



Sie lassen sich daher aus Reaktionsgemischen oft nur schwer unverändert isolieren und analysieren.

Bei unseren Arbeiten über die Chemie der Epoxydverbindungen (insbesondere Epoxydharze) ergab sich die Notwendigkeit, oft komplizierte Substanzgemische zu trennen und zu charakterisieren. Be-

¹⁾ Diese Arbeiten wurden im Rahmen der Diplomarbeit von W. NUCK ausgeführt.

sonders erfolgversprechend für diese Zwecke erschienen uns chromatographische Verfahren. Wir beschäftigten uns daher zunächst mit der Papierchromatographie der Epoxydverbindungen¹⁾. Zur Lösung dieser Aufgabe waren folgende Fragen zu klären:

1. Welche Möglichkeiten bestehen, um Epoxydverbindungen auf dem Papier nachweisen zu können?

2. In welche Derivate müssen die Epoxydverbindungen zum Chromatographieren überführt werden, falls der Nachweis der Epoxydverbindungen auf dem Papier nicht möglich oder zu unempfindlich ist (siehe 2. Mitteilung²⁾)?

3. Welche Lösungsmittelsysteme und welche Papiere eignen sich zum Chromatographieren der Epoxydverbindungen bzw. ihrer Derivate?

In der Literatur sind bisher keine Arbeiten über die Chromatographie von Epoxydverbindungen veröffentlicht worden. Als einziger trennte bisher A. PIETSCH³⁾ Epoxydverbindungen papierchromatographisch mit n-Propanol-Wasser-Petroläther (7:2:1) als Fließmittel. Der Nachweis auf dem Papier erfolgt in Anlehnung an Ross⁵⁾ durch Sprühen mit Natriumthiosulfat.

Durch Reaktion mit dem Epoxydring wird NaOH frei, das von PIETSCH durch nachfolgendes Sprühen mit Phenolphthalein als pH -Indikator nachgewiesen wurde. PIETSCH hat so Gemische von Glycidol und Phenylglycidäther sowie Glycidester von C_4 - bis C_{12} -Karbonsäuren getrennt und identifiziert.

2. Untersuchte Epoxydverbindungen

In unsere Arbeiten wurden die folgenden Epoxydverbindungen^{5a)} einbezogen:

Epichlorhydrin,
Glycidol,
Methyl-glycidäther,
Äthyl-glycidäther,
n-Propyl-glycidäther,
n-Butyl-glycidäther,

²⁾ Siehe 2. Mitt. über Chromatographie von Epoxydverbindungen, im Druck.

³⁾ Wir danken Herrn Dr. A. PIETSCH für die freundliche Mitteilung seiner nicht veröffentlichten Versuchsergebnisse.

⁴⁾ A. PIETSCH, früher Fa. Henkel u. Cie., Düsseldorf; Privatmitteilung über unveröffentlichte Arbeiten (1956).

⁵⁾ W. C. Ross, J. chem. Soc. (London) 2257 (1950).

^{5a)} Über die Darstellung der verwendeten Epoxydverbindungen siehe H. JAHN, Plaste u. Kautschuk 6, 583 (1959).

n-Hexyl-glycidäther,
 Allyl-glycidäther,
 Phenyl-glycidäther,
 Diglycidäther,
 Äthylen-bisglycidäther,
 1.3-Propylen-bis-glycidäther
 1.4-Butylen-bisglycidäther,
 Hexamethylen-bisglycidäther,
 4.4'-Dioxydiphenylpropan-bis-glycidäther.

3. Überprüfung der Arbeiten von A. PIETSCH

Wir haben die Angaben von A. PIETSCH überprüft und dabei folgendes festgestellt:

a) Glycidol und Phenylglycidäther lassen sich nach der angegebenen Methode chromatographieren. Mit den genannten Sprühreagens kann man Epoxydverbindungen bis zu min. 150 γ nachweisen.

b) Es ist vorteilhafter, Bromthymolblau als Indikator zu verwenden. Das entwickelte Chromatogramm besprüht man zuerst mit der Natriumthiosulfatlösung, dann erwärmt man das Chromatogramm etwa 10 Minuten auf 60 bis 80 °C und sprüht danach den p_H -Indikator auf. Durch diese veränderte Arbeitsmethode wird der Nachweis jedoch nicht wesentlich empfindlicher.

c) 4.4'-Dioxydiphenylpropan-bis-glycidäther und Epoxydharze lassen sich nach der Methode von PIETSCH nicht chromatographieren. Sie laufen unter starker Schwanzbildung mit der Fließmittelfront mit.

d) Monoglycidäther, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Allyl-, Butyl- und Hexylglycidäther sowie Epichlorhydrin, verdunsten während des Chromatographierens, beim Trocknen der Chromatogramme und während der Nachweisreaktionen vom Papier. Da auf der anderen Seite der Nachweis der Epoxydverbindungen relativ unempfindlich ist, entziehen sich so die genannten Verbindungen dem Nachweis.

e) Von den Bis-glycidäthern läuft dicht hinter der Lösungsmittelfront der Diglycidäther. Die anderen Bis-glycidäther, wie Äthylen-, Butylen-, Hexamethylen- und 4.4'-Dioxydiphenylpropan-bis-glycidäther, laufen mit der Lösungsfront mit.

Zu den Arbeiten von PIETSCH kann abschließend gesagt werden, daß man mit dem angeführten Lösungsmittelsystem Glycidol, Diglycidäther und Phenylglycidäther chromatographieren kann. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion nicht unter 150 γ liegt.

4. Nachweis von Epoxydverbindungen auf dem Papier

Es wurden zum Teil in Anlehnung an bekannte Nachweisreaktionen zahlreiche Möglichkeiten zum Nachweis von Epoxydverbindungen auf dem Papier ausgetestet. Ein Teil dieser Versuche trägt nur orientierenden Charakter.

4.01 Anlagerung von Alkalisalzen

1,2-Epoxyde vermögen im annähernd neutralen Medium Anionen zu addieren. Dabei wird Alkali frei. Neben Natriumthiosulfat (ROSS⁶⁾) sind unter anderen auch Natriumchlorid (CASTAN⁶⁾), Natriumsulfit (SWAN⁷⁾) und Natriumrhodanid (DECKERT⁸⁾) in der Analytik der Epoxydverbindung angewendet worden.

Bei unseren Versuchen hat sich gezeigt, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit Natriumthiosulfat (150 γ bis 250 γ) mit den anderen Salzen nicht unterschritten wird.

4.02 Reaktion mit Pyridin

LOHMANN⁹⁾¹⁰⁾ fand, daß sich Pyridin und Pyridinderivate, wie z. B. α -Picolin, Chinolin, Isochinolin und Chinaldin, in alkoholischer Lösung mit Epoxydverbindungen (Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Epichlorhydrin, Styroloxyd usw.) unter Bildung farbiger Reaktionsprodukte umsetzen. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Nachweisreaktionen liegt in methanolischer Lösung sowohl für Epichlorhydrin als auch für Pyridin bei etwa 0,05%.

Es wurde versucht, die Farbreaktionen zum Nachweis von Epoxydverbindungen auf dem Papier anzuwenden. Die Versuche schlugen für 1proz. Lösungen von schwerflüchtigen Epoxydverbindungen fehl. Erst das Tüpfeln mit 10proz. Epoxydverbindungen auf Papier gab nach dem Sprühen mit Pyridin und Erwärmen auf 100 °C schwach gefärbte Flecke. Die Reaktion mit Pyridin ist daher für den papierchromatographischen Nachweis von Epoxydverbindungen zu unempfindlich.

4.03 Reaktion mit p-Phenylendiamin

LEWIN¹¹⁾ fand, daß beim Kochen einer wäßrigen p-Phenylendiaminlösung mit einer Epoxydgruppen enthaltenden Substanz eine Rosafärbung entsteht. Da für die Probe 0,5 bis 1 g Substanz benötigt werden, ist dieser Nachweis für die Papierchromatographie der Epoxydverbindungen ungeeignet. Versuche mit schwerflüchtigen Epoxydverbindungen bestätigten dies. Fluoreszenzerscheinungen wurden nicht beobachtet.

4.04 Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure

DECKERT¹²⁾ gibt an, daß eine wäßrige Lösung von kristallisiertem Aluminiumchlorid und fuchsinschwefliger Säure durch Spuren von Äthylenoxyd rot gefärbt wird. Für den Nachweis von Äthylenoxyd findet er die Reaktion aber nicht besonders brauchbar. Die

⁶⁾ A. M. PAQUIN, Epoxydverbindungen und Epoxydharze, Berlin 1958. S. VII.

⁷⁾ J. D. SWAN, Analytic. Chem. **26**, 878 (1954).

⁸⁾ W. DECKERT, Angew. Chem. **45**, 758 (1932).

⁹⁾ H. LOHMANN, J. prakt. Chem. **135**, 57 (1939).

¹⁰⁾ H. LOHMANN, Angew. Chem. **52**, 407 (1939).

¹¹⁾ G. LEWIN, Paint Manufact. **24**, 434 (1954).

¹²⁾ W. DECKERT, Angew. Chem. **45**, 559 (1932).

Epoxydverbindungen reagieren hierbei analog den Aldehyden, zu denen sie ja auch isomerisiert werden können.

Bei der Erprobung für die Papierchromatographie wurde festgestellt, daß dieser Nachweis bei normaler Temperatur relativ empfindlich ist. Wenige Sekunden nach dem Auftreten der roten Flecke färbt sich jedoch das ganze Chromatogramm rot. In den wenigen Sekunden kann man die Flecke nicht markieren.

4.05 Reaktion mit Jod

Das Sprühen der Chromatogramme mit einer alkoholischen Jodlösung gibt bei größeren Mengen aufgetragener Epoxydverbindungen braune Flecke auf weißem Untergrund. Der Nachweis ist äußerst unempfindlich.

Das Sprühen mit einer Jod—Jodkalium-Lösung und nachfolgendes Sprühen mit einer Stärkelösung ergibt keine Verbesserung des Nachweises.

4.06 Reaktion mit Kaliumpermanganat

Der Nachweis der Epoxydverbindungen auf dem Papier mit einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung gibt ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse. Enthalten die Epoxydverbindungen ungesättigte Kohlenstoffbindungen, z. B. Allylglycidäther, so entstehen weiße Flecke auf violetterm Grund. Der Nachweis ist dann sehr empfindlich. Die Empfindlichkeit beträgt bei Allylglycidäther 1 γ .

Das Verhalten beim Sprühen mit Kaliumpermanganat zeigt, daß die angewendeten Reagenzien zum Nachweis der Epoxydgruppe zu langsam oder nicht quantitativ reagieren bzw. nur schwach gefärbte Produkte liefern, während andere funktionelle Gruppen (in diesem Falle die Doppelbindung) unter den gleichen Bedingungen mit den Nachweisreagenzien schnell und quantitativ reagieren.

4.07 Oxydation mit Perjodsäure

SIGGLIA¹³⁾ oxydiert zur quantitativen Bestimmung die Epoxydgruppen mit Perjodsäure in Eisessig und titriert nach Zugabe von Jodkalium und einer Spur Stärke das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfatlösung. Das Sprühen der Chromatogramme mit einer Perjodsäure-Eisessig-Lösung und anschließendes Sprühen mit einer Kaliumjodid-Stärke-Lösung gibt keinen brauchbaren Nachweis.

4.08 Nachweis der Epoxydgruppe durch Umwandlung in Glykolderivate

Da die bekannten Nachweismethoden für Epoxydverbindungen auf dem Papier nicht empfindlich genug sind, wurde versucht, die Epoxydverbindungen nach dem Entwickeln in Glykole umzuwandeln und diese nachzuweisen.

α -Glykole können durch verschiedene Methoden auf dem Papier identifiziert werden. HOUGH¹⁴⁾ sprüht zum Nachweis der Glykole mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung (Empfindlichkeit $\sim 10 \gamma$). BUCHANAN, DECKER und LONG¹⁵⁾ fanden, daß man die α -Glykole auf dem Papier durch die Blei-tetraacetat-Oxydation (weiße Flecken auf braunem Grund; Empfindlichkeit 50–100 γ) bzw. die Natriumperjodat-Oxydation nachweisen kann.

¹³⁾ S. SIGGLIA, Quantitative Analysis via functional Groups.

¹⁴⁾ L. HOUGH, Nature **165**, 400 (1950).

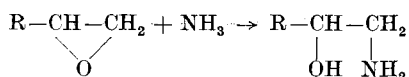
¹⁵⁾ J. G. BUCHANAN, C. A. DECKER u. A. G. LONG, J. chem. Soc. (London) 3162 (1950).

CIFONELLI und SMITH¹⁶⁾ sprühen zum Nachweis von α -Glykolen auf dem Papier ebenfalls mit einer Perjodatlösung und anschließend mit Benzidin. Das Benzidin wird durch das nicht umgesetzte Perjodat zu Benzidinblau oxydiert (weiße Flecke auf blauem Grund; Empfindlichkeit 2–8 γ).

Diese Reaktionen wurden an Äthylenglykol, Propylenglykol und Glycerin nachgeprüft. Während der Nachweis der α -Glykole mit ausreichender Empfindlichkeit möglich ist, gelingt es nicht, die Epoxydverbindungen auf dem Papier zu den entsprechenden α -Glykolen zu verseifen, obwohl man Epoxydverbindungen in wäßriger Lösung in Gegenwart von katalytischen Mengen Säuren oder Basen bei normaler Temperatur bzw. in der Siedehitze ohne weiteres zu α -Glykolen hydrolysieren kann. Verwendet man als Katalysatoren Säuren, so verläuft die Hydrolyse schneller als bei der Verwendung von Basen. Auf dem Papier gelingt der Nachweis der entstehenden α -Glykole jedoch erst, wenn mehr als 500 γ der Epoxydverbindung (geprüft an Glyzidol, Phenylglyzidäther, Hexylglyzidäther und Diglyzidäther) angewendet werden. Weder durch Änderung der Säure- bzw. Basenkonzentration (0,1 bis 0,001 n HCl bzw. NaOH) noch durch Abwandeln der Hydrolysebedingungen (2 Stunden bei 20, 50 und 100 °C) konnte die Empfindlichkeit unter 500 γ gesteigert werden. Offensichtlich wirkt sich das Papier auf die katalytische Anlagerung von Wasser an den Epoxydring ungünstig aus.

4.09 Nachweis der Epoxydgruppen durch Umwandlung in α -Oxyamine

Die Umwandlung der Epoxydverbindungen auf dem Papier in α -Oxyamine und der Nachweis derselben gibt im Vergleich zu den oben beschriebenen Methoden bessere Resultate für den papierchromatographischen Nachweis von Epoxydverbindungen. Die Chromatogramme werden nach dem Entwickeln in eine mit Ammoniakdämpfen gesättigte Kammer gehängt. In wenigen Minuten wandeln sich die Epoxydverbindungen in α -Oxyamine um:



Diese werden nach den folgenden Methoden nachgewiesen. Der Diandiglyzidäther setzt sich mit Ammoniak nur langsam unter Bildung von α -Oxyaminen um.

4.091 Nachweis der α -Oxyamine mit Ninhydrin

Der Nachweis der Aminosäuren mit einer Ninhydrin-Butanol-Lösung nach CONSDEN¹⁷⁾ kann auch für den Nachweis von α -Oxyaminen, wie bereits FROMAGEOT¹⁸⁾ fand, herangezogen werden. Die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion ist aber um das 20- bis 100fache geringer als für Aminosäuren. Nach dieser Methode kann man 50 bis 100 γ der aufgetragenen Menge Epoxydverbindungen nach dem Entwickeln nachweisen.

Durch nachfolgendes Sprühen mit einer Kupferchlorid-Lösung (KAWERAU und WIELAND¹⁹⁾ kann man die mit Ninhydrin erzielte Färbung haltbar machen. BAROLLIER²⁰⁾

¹⁶⁾ J. A. CIFONELLI u. F. SMITH, *Analytic. Chem.* **26**, 1132 (1954).

¹⁷⁾ R. CONSDEN u. Mitarb., *Biochem. J.* **38**, 224 (1944).

¹⁸⁾ C. FROMAGEOT, *Biochem. Biophys. Acta* **6**, 283 (1950).

¹⁹⁾ E. KAWERAU u. T. WIELAND, *Nature (London)* **168**, 77 (1951).

²⁰⁾ J. BAROLLIER, *Naturwiss.* **428**, 416 (1955).

zeigte, daß man diesen Effekt sofort erzielen kann, wenn man mit einer Ninhydrin-Cadmiumchlorid-Lösung sprüht. Der Nachweis wird durch den Zusatz von Cadmiumchlorid etwas empfindlicher.

4.092 Folies-Reagens

Das Besprühen der entstandenen α -Oxyamine mit einer alkalischen α -Naphthochinon-sulfosäurelösung (DIHLMANN²¹) ergibt einen bedeutend weniger empfindlichen Nachweis.

4.093 Reaktion mit Jod

Das Räuchern mit Jod bzw. das Sprühen des entstandenen Amins mit einer alkoholischen Jodlösung nach MARCONI²²) ergibt ebenfalls keine brauchbaren Resultate.

4.094 Fluoreszenznachweis mit o-Azeto-azetyl-phenol

Sprüht man die Chromatogramme nach BAKER²³) mit einer alkoholischen Lösung von o-Azeto-azetyl-phenol, so entsteht durch Umsetzung mit dem α -Oxamin auf dem Papier ein fluoreszierender Fleck. Die Empfindlichkeit dieses Nachweises beträgt wie bei der Ninhydrinreaktion der α -Oxyamine 50 bis 100 γ .

4.10 Überführung der Epoxydverbindungen in farbige Glycerin- bzw. Glykolderivate

Für eine Überführung in farbige Glycerin- bzw. Glykolderivate auf dem Papier würden sich nur starke Säuren oder Basen eignen. Die entstehenden Verbindungen müßten sehr farbintensiv, die Säuren bzw. Basen selbst aber farblos sein.

Derartige Verbindungen sind nicht bekannt. Ein Weg, der in diese Richtung weist, ist das Sprühen der Chromatogramme nach dem Entwickeln mit Pikrinsäure und nachfolgendem Erwärmen. Pikrinsäure bildet, wie unsere späteren Arbeiten zeigten²⁾, mit Epoxydverbindungen braun gefärbte Verbindungen, die nach einiger Zeit im alkalischen Medium gelbe Fluoreszenz zeigen. Da die Pikrinsäure aber nur langsam mit dem Epoxydring reagiert, außerdem gelb gefärbt ist und fluoreszenzlöschend wirkt, sind die entstandenen fluoreszierenden Umsetzungsprodukte nur sehr schlecht sichtbar.

5. Verdunsten der Epoxydverbindungen

Um den Einfluß der Verdunstung zu untersuchen, tropften wir jeweils etwa 10 mg der einzelnen Verbindungen auf Papier von SCHLEBI-

²¹) W. DIHLMANN, Naturwiss. 40, 343 (1953).

²²) M. MARCONI, Experientia 6, 309 (1950).

²³) W. BAKER, J. chem. Soc. (London) 3215 (1952).

CHER und SCHÜLL (SuS) 2043 b auf und verfolgten die Gewichtsabnahme. Abb. 1 gibt den zeitlichen Verlauf der Verdunstung der einzelnen Epo-

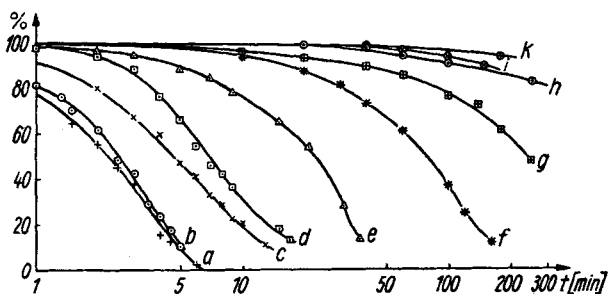


Abb. 1. Verdunstung verschiedener Epoxydverbindungen und Glycidäther. a = Epichlorhydrin; b = Methylglycidäther; c = Äthylglycidäther; d = Propylglycidäther; e = n-Butylglycidäther; f = n-Hexylglycidäther; g = Diglycidäther; h = Phenylglycidäther; i = Äthylen-bisglycidäther; K = 1.3-Propylen-bisglycidäther

xydverbindungen wieder. Aus den Kurven von Abb. 1 kann man entnehmen, daß die vorgegebenen Substanzmengen bis zu 85% in folgenden Zeiten verdunsten:

Verdunstungszeiten (85%)	
Epichlorhydrin	4 Minuten
Methyl-Glycidäther	4,8 Minuten
Äthyl-Glycidäther	12 Minuten
Propyl-Glycidäther	16 Minuten
Allyl-Glycidäther	32 Minuten
Butyl-Glycidäther	37 Minuten
Hexyl-Glycidäther	160 Minuten.

Die angeführten Verbindungen verdunsteten vom Papier so schnell, daß man sie nicht direkt chromatographieren kann.

Aus Abb. 1 geht weiter hervor, daß man nur die Diglycidäther, das Glycidol und den Phenylglycidäther auf Grund ihrer geringen Verdunstungsgeschwindigkeit direkt chromatographieren kann.

6. Chromatographische Arbeitsweise

Es wurde immer aufsteigend chromatographiert. Die einzelnen Bahnen wurden nach REINDEL und HOPPE²⁴⁾ spitz zugeschnitten, um die Flecke zu verbreitern und die Schwanzbildung zu vermindern. Orien-

²⁴⁾ F. REINDEL u. W. HOPPE, Naturwiss. 40, 245 (1953).

tierende Vorversuche wurden in einfachen WITTschen Töpfen durchgeführt, während die Hauptversuche in den Chropa-Geräten (Abb. 2) des VEB Glaswerk Ilmenau ausgeführt wurden. Für die Versuche wurde Papier SuS 2043b sowie WHATMAN Nr. 1 verwendet.

7. Auswahl des Lösungsmittelsystems

Nachdem festgestellt wurde, daß der größte Teil der vorliegenden Epoxydverbindungen leicht flüchtig ist und der Nachweis der schwerflüchtigen Epoxydverbindungen auf dem Papier nicht unter 50 bis 100 γ geführt werden kann, wurden für die Auswahl geeigneter Lösungsmittelsysteme nur orientierende Versuche unternommen.

Zum Entwickeln von Glycidol, Phenylglycidäther und Diglycidäther eignet sich ein Lösungsmittelsystem, bestehend aus Petroläther-n-Propanol-Wasser (1:7:2). Für höhermolekulare Monoglycidäther, z. B. Hexylglycidäther, kann man ein Gemisch von Petroläther-Methanol-Wasser (2:1:1) verwenden. Als Papier eignet sich in diesen Fällen SuS 2043b und WHATMAN Nr. 1. Die höheren Diglycidäther sind so hydrophob, daß sie auf nicht vorbehandeltem Papier nicht mehr entwickelt werden können.

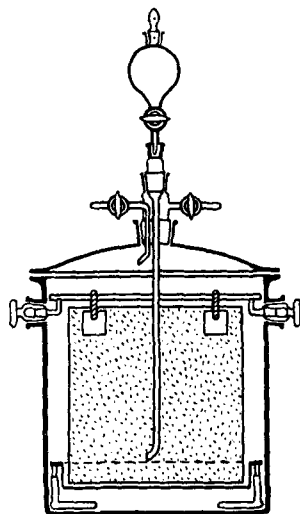


Abb.2. Chropa-Entwicklungsgerät für aufsteigende und absteigende Chromatographie (VEB Glaswerke Ilmenau)

8. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

8.1 Es wurde gefunden, daß Epichlorhydrin, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Allyl-, Butyl- und Hexylglycidäther leicht verdunsten. Man kann daher diese Epoxydverbindungen nicht direkt chromatographieren.

8.2 Zum Nachweis von Epoxydverbindungen auf dem Papier eignen sich folgende Methoden:

a) der Thiosulfat-Nachweis mit Bromthymolblau als p_H -Indikator. Empfindlichkeit 150 bis 300 γ ;

b) die Umwandlung der Epoxydverbindungen auf dem Papier in α -Oxyamine durch Behandeln mit Ammoniakdämpfen. Nachfolgend wird mit einer Ninhydrin-Lösung, der eventuell Kadmiumchlorid zugesetzt werden kann, bzw. mit einer Lösung von o-Azeto-azetyl-phenol gesprüht. Empfindlichkeit 50 bis 100 γ .

Alle anderen angeführten Nachweisreaktionen sind unempfindlicher.

8.3 Als Lösungsmittel eignen sich zum Entwickeln schwerflüchtiger, hydrophiler Epoxydverbindungen unter anderen Mischungen von Petroläther-n-Propanol-Wasser (1:7:2) bzw. Petroläther-Methanol-Wasser (2:1:1).

8.4 Zum Chromatographieren wird Papier SuS 2043 oder WHATMAN Nr. 1 verwendet.

8.5 Von den untersuchten Epoxydverbindungen kann man direkt nur Glycidol, Phenylglycidäther und den Diglycidäther chromatographieren. Nachweisgrenze 50 bis 100 γ . Die höheren Bis-glycidäther sind bereits zu hydrophob. Sie laufen auf nicht vorbehandeltem Papier an der Front mit.

8.6 Bei diesem Stand der Untersuchungen zur papierchromatographischen Trennung von Epoxydverbindungen erschien es zweckmäßiger, aus den Epoxydverbindungen Derivate herzustellen und diese zu chromatographieren. Über diese Arbeiten wird in der folgenden Mitteilung berichtet²⁾.

Berlin-Adlershof, Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. September 1959.