

PAPIERCHROMATOGRAPHIE EINIGER NAPHTHALIN- UND ALKYLNAPHTHALINSULFOSÄUREN*

G. v. HORNUFF UND ELISABETH WIENHAUS

*Technische Hochschule,
Dresden (D.D.R.)*

(Eingegangen den 29. August 1961)

EINLEITUNG

Der Nachweis von Sulfonierungsprodukten des Naphthalins auf Papierchromatogrammen gestaltete sich bisher ziemlich schwierig. Die angewandten Methoden waren nicht sehr empfindlich und teilweise nicht universell anwendbar.

SPENCER UND NIELD¹ legten das Chromatogramm der Naphthalinsulfosäuren zwischen Glasplatten, an denen Elektroden entlang geführt wurden. Man liess Verschiebungsströme durch das Glas pulsieren und las an einem Mikroamperemeter die Impedanz der entsprechenden Stellen ab.

LATINÁK² erhitze die Chromatogramme nach dem Verfliegen des ammoniakalischen Fliessmittels auf 200°, wobei sich die Ammoniumsalze zersetzten und die freien Säuren das Papier verkohlen liessen. Durch Besprühen der Chromatogramme mit Bromphenolblau-Formaldehyd-Indikator konnte der gleiche Verfasser die Säuren nach thermischer Zersetzung der Ammoniumsalze ebenfalls sichtbar machen. Beide Methoden sind nach Angaben des Verfassers nicht sehr empfindlich und reagieren auch auf anorganische Säuren, die im Analysenmuster vorhanden sind.

ITÔ³ analysierte Naphthalinsulfosäuren, indem er die durch Alkalischemelze entstandenen Naphthole chromatographierte und als Azofarbstoffe sichtbar machte.

Nach Abschluss unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit LATINÁK⁴, in der ein sehr empfindlicher Nachweis für Naphthalinsulfosäuren durch Besprühen mit einer Lösung von Pinakryptolgelb beschrieben wird. Die Substanzen fluoreszieren nach dem Trocknen im U.V. Licht. Die Empfindlichkeit dieser Methode liegt bei 0.5–1.5 γ bei punktförmigem Auftragen und absteigender Entwicklung.

NACHWEISMETHODEN

Bei unseren Untersuchungen über die *Trennung der Monosulfosäuren des Naphthalins* und die *Chromatographie von Textilhilfsmitteln auf Naphthalinsulfosäurebasis* wandten wir mit Erfolg zwei neue Methoden der Sichtbarmachung an.

* Auszug aus der Dissertation von ELISABETH WIENHAUS, Technische Hochschule, Dresden, 1961.

(1) *Sichtbarmachung mit Fluoreszenzschirm*

Wie auf Fig. 1 zu sehen ist, absorbieren die Naphthalinmonosulfosäuren hauptsächlich im U.V. Gebiet unterhalb 320 m μ . Wir legten Folien unter das Chromatogramm, die Leuchtstoffe enthielten, welche nur durch Licht unterhalb 300 m μ angeregt wurden. Bei Bestrahlung mit dem Licht einer Hanauer Analysenquarzlampe (Filter UG 5 von Schott) erschienen die Naphthalinsulfosäuren als dunkle Flecken auf fluoreszierendem Untergrund. Die Naphthalinsulfosäuren wirken als Filter für die erregenden kurzwelligen Strahlen.

Zur Herstellung der Leuchtschirme eignen sich folgende Leuchtstoffe vom VEB

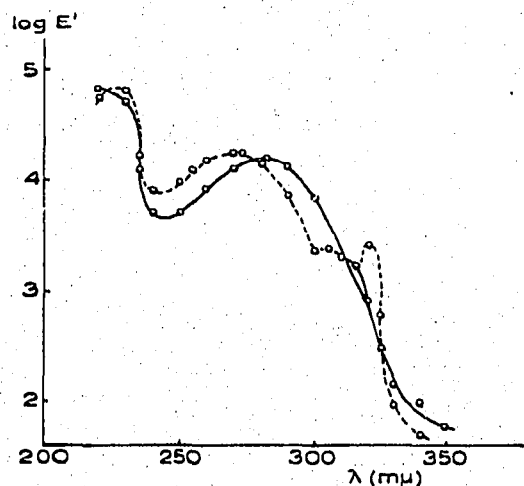


Fig. 1. U.V.-Absorption von α - und β -naphthalinsulfosaurem Na. — = α -naphthalinsulfosaures Na; --- = β -naphthalinsulfosaures Na, 0.01 % in Wasser.

Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein (D.D.R.): N 83 weiss W/R, N 83 weiss I/R, N 40 grün/R, N 83 weiss G/R und N 61 blau R.

15 g Leuchtstoffpulver wurden in 25 ml 2 %-iger acetonischer Lösung von Acetylzellulose gut aufgeschwemmt. Die Suspension wurde in einen Filmgiesskasten (Firma Hugo Keyl, Dresden) gegossen und mit diesem schnell über eine stärkere weisse Pappe gezogen. Der Filmgiesskasten besteht aus einem viereckigen Rahmen, dessen eine Seite je nach der gewünschten Dicke des Filmes nach oben gezogen werden kann. Unregelmässigkeiten im Film liessen sich sofort noch durch leichtes Anheben der Pappen korrigieren. Die Filme werden in waagerechter Lage getrocknet und sind gut vor Staub geschützt einige Monate haltbar. Allmählich lassen sie etwas in der Fluoreszenzintensität nach.

Die Sichtbarmachung mit dem Fluoreszenzschirm ist nicht sehr empfindlich. Wir konnten gerade noch 5–10 γ Naphthalinmonosulfosäure bei punktförmigem Auftragen und aufsteigender Entwicklung nachweisen. Kondensationsprodukte von β -Naphthalinmonosulfosäure mit Formaldehyd (Wotamol WS, VEB Farbenfabrik Wolfen, Avolan IS, Bayer Leverkusen) konnten ebenfalls sichtbar gemacht werden.

(2) *Sichtbarmachung durch Nachleuchten*

Die von uns angewandte Methode des Nachleuchtens ist ein äusserst empfindlicher Nachweis für Naphthalinsulfosäuren.

Nach Besprühen mit einer wässrigen Lösung von Magnesiumsulfat zeigen die trockenen Chromatogramme an den Stellen, wo die Sulfosäuren sitzen, beim Bestrahlen mit einer Hanauer Analysenquarzlampe (Filter UG 5 von Schott) Luminiszenz. Nach Abschalten oder Abblenden der Lichtquelle tritt diese Luminiszenz besonders stark als gelbes Nachleuchten in Erscheinung, welches bei sehr grossen Substanzmengen bis zu 7 Sekunden zu sehen ist. Dieses Nachleuchten lässt sich natürlich auch mit ungefiltertem Licht, welches die entsprechenden kurzwelligen U.V. Strahlen enthält, anregen.

Chromatogramme, die mit organischen Lösungsmitteln ausgeführt wurden, zeigen dieses Nachleuchten auch ohne Besprühen, wenn man sie etwas erwärmt und dann mit kurzwelligem oder ungefiltertem U.V. Licht bestrahlt.

Zur Erkennung von sehr kleinen Substanzmengen muss das Auge gut an das Dunkle adaptiert werden. Die Nachweisempfindlichkeit für die einzeln gelaufenen Naphthalinmonosulfosäuren ist bei punktförmigem Auftragen und aufsteigender Entwicklung 0.1 γ . Beim Chromatographieren von Gemischen, bei denen eine Substanz in grossem Überschuss vorhanden ist, liegt die Nachweisgrenze bei 0.5 γ Naphthalinmonosulfosäure.

Mit dieser Methode lassen sich alle Naphthalinmono- und -polysulfosäuren, Kondensationsprodukte von β -Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd vom Typ Wotamol WS bzw. Avolan IS und Alkyl-naphthalinsulfosäuren vom Typ Nekalit BXW sichtbar machen.

PAPIERCHROMATOGRAPHIE DER EINZELNEN PRODUKTE

(1) Naphthalinmono- und -disulfosäuren

Zur Trennung der Naphthalinmonosulfosäuren und auch einiger Disulfosäuren konnten wir erfolgreich fast gesättigte Lösungen von Magnesiumsulfat in Wasser verwenden (Tabelle I, Fig. 2).

Die absteigende Methode ist besser geeignet als die Rundfiltermethode. Auf

TABELLE I

R_F -WERTE VON NAPHTHALINSULFOSÄUREN

Papier: WF 11 (VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag/Erzgeb., D.D.R.); Fließmittel: 37 g Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) in 100 ml Wasser; Temperatur: 23–24.5°; absteigende Entwicklung; Entfernung Start-Front: 27–30 cm; Laufzeit 5 St. 10–25 Min.

Stellung der Sulfogruppen im Naphthalin	R_F -Wert
1	0.46
2	0.37–0.38
1.5	0.63
1.6	0.60
2.7	0.56

Rundfiltern bilden die Disulfosäuren leicht Guirlanden und lassen sich schlecht identifizieren. Die beiden Monosulfosäuren lassen sich auf Rundfiltern trennen,

wenn die Laufzeit des Fließmittels bis zum Rand eines Filters von *ca.* 23 cm Durchmesser mindestens 2 1/2 Stunden beträgt. Wir führten das Lösungsmittel durch zusammengerollte Papierdochte zu. Durch Verringern der Breite der Dochte konnte die Laufgeschwindigkeit herabgesetzt werden. Bei der absteigenden Methode ist eine Laufzeit von etwa 5 Stunden ausreichend, während der das Lösungsmittel einen Weg von etwa 30 cm zurückgelegt hat.

Da die β -Naphthalinsulfosäure ein sehr schwer lösliches Magnesiumsalz bildet,



Fig. 2. Absteigendes Chromatogramm von Naphthalinsulfosäuren in Magnesiumsulfatlösung. Sichtbarmachung durch Nachleuchten im U.V. Von links nach rechts: je 100 γ α -Naphthalinsulfosäure, β -Naphthalinsulfosäure, technisches Natriumsalz der α -Naphthalinsulfosäure, 1,5-, 1,6-, 2,7-Naphthalindisulfosäure.

finden wir bei Auftragen von Mengen über 50 γ erhebliche Schwanzbildung. Dies stört aber normalerweise nicht, da alle anderen Naphthalinsulfosäuren in Magnesiumsulfatlösung grössere R_F -Werte haben.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, lässt sich in technischer α -Naphthalinsulfosäure gut die β -Naphthalinsulfosäure und 1,6-Naphthalindisulfosäure nachweisen.

(2) *Kondensationsprodukt von β -Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd (Typ Wotamol WS)*

Wotamol WS und entsprechende Produkte lassen sich gut auf Rundfiltern von etwa 23 cm Durchmesser trennen. Als Fließmittel eignet sich die organische Phase des Gemisches *n*-Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5. Wir trugen die Lösungen auf einem kleinen Kreis um den Mittelpunkt auf. Günstige Mengen sind 10 ml 3 %-ige Lösungen pro Viertelkreis. Wie auf Fig. 3 zu sehen ist, kann man nach der Methode des Nachleuchtens 5 verschiedene Komponenten erkennen.

Die Substanz mit dem grössten R_F -Wert läuft so weit wie die Naphthalinmono-

sulfosäuren. Durch zusätzliches Chromatographieren nach der absteigenden Methode in Magnesiumsulfatlösung können die beiden Monosulfosäuren getrennt nachgewiesen werden.

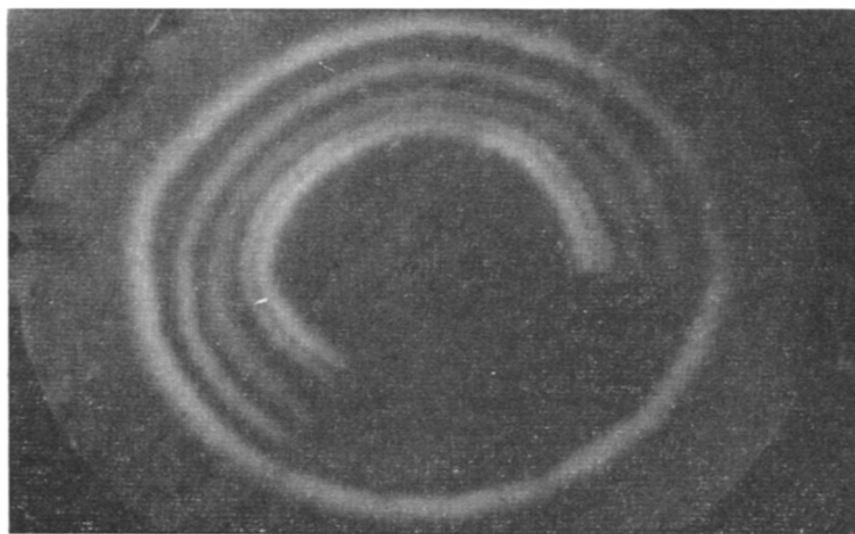


Fig. 3. Chromatogramm von Textilhilfsmitteln vom Typ Wotamol WS in *n*-Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5. Sichtbarmachung durch Nachleuchten. Von unten beginnend im Uhrzeigersinn: 50 γ β -naphthalinsulfosaures Natrium, je 300 γ Solegal A, Irgasol DA, Avolan IS, Wotamol WS, 50 γ α -naphthalinsulfosaures Natrium.

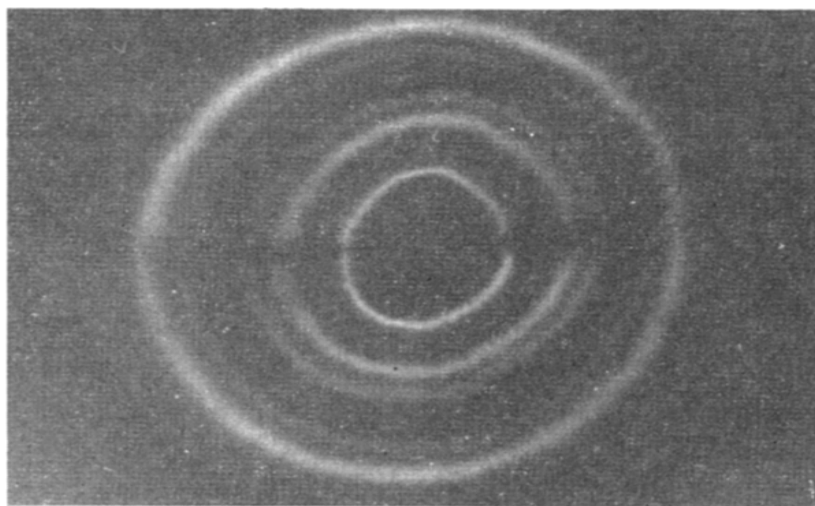


Fig. 4. Chromatogramm von Alkylnaphthalinsulfosäuren in *n*-Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5. Nachleuchten bei U.V. Bestrahlung. Unten: 600 γ Nekalit BXW, oben: 600 γ Invadin BL (Ciba).

(3) Alkylnaphthalinsulfosäuren vom Typ Nekalit BXW (Wolfen)

Produkte vom Typ Nekalit BXW konnten in der gleichen Weise chromatographiert werden wie die Produkte vom Typ Wotamol WS. Zur Sichtbarmachung eignet sich die Methode mit Fluoreszenzschirm nicht sehr gut. Mit der Methode des Nachleuchtens konnten wir im Wesentlichen 5 verschiedene Komponenten nachweisen (Fig. 4).

DANK

Wir danken der VEB Farbenfabrik Wolfen für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden zwei neue Methoden zur Sichtbarmachung von Naphthalinsulfosäuren und Textilhilfsmitteln auf Naphthalinsulfosäurebasis auf Papierchromatogrammen beschrieben:

- (1) Sichtbarmachung mit Fluoreszenzschirm,
- (2) Sichtbarmachung durch Nachleuchten im kurzwelligen U.V.

SUMMARY

Two new methods are described for rendering spots on paper chromatograms visible in the case of naphthalenesulphonic acids and naphthalenesulphonic acid type textile auxiliary agents. This is achieved by means of:

- (1) a fluorescent screen,
- (2) the afterglow produced by short-wave U.V. light.

LITERATUR

- ¹ G. SPENCER UND V. NIELD, *Chem. & Ind. (London)*, (1956) 922.
- ² J. LATINÁK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 922.
- ³ A. ITÔ, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 60 (1957) 1006; *Chem. Zentr.*, (1959) 240.
- ⁴ J. LATINÁK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1649.

J. Chromatog., 8 (1962) 90-95