

Prevention of excessive foaming

Excessive foaming during the concentration or distillation of aqueous solutions is a common problem, which is generally solved by the addition of silicone oil to the solution. In many cases, however, such as when the concentrate is to be analysed by means of paper chromatography, this should be avoided, since it might affect the results.

It was found that in such cases the inconvenience of excessive foaming could be prevented by coating a partly straightened paper clip with a silicone grease, such as Dow Corning Stopcock Grease, and hanging it on the mouth of the vessel. Sometimes it is desirable to replace the paper clip by a glass capillary similarly bent. In the case of distillations the silicone grease can be applied as a thin layer on the tip of the condenser.

Thus when the foam rises it touches the silicone coated paper clip (or bent capillary, or condenser tip) and then breaks down.

The author received a grant for research work from the National Research Council of Brazil.

*Central Laboratory of Tuberculosis and
Institute of Phthiisology and Pneumology**,
Rio de Janeiro (Brazil)

R. C. R. BARRETO

Received February 27th, 1962

* P.O. Box 4485, Rio de Janeiro, Brazil.

J. Chromatog., 9 (1962) 121

Nachweis schwer hydrolysierbarer Phosphatester mit Hilfe von H_2O_2 und $FeSO_4$

Der Nachweis mancher Phosphatester stösst auf Schwierigkeiten, da sich die Phosphatgruppe unter den üblichen Nachweisbedingungen nicht abspalten lässt. Bei dem Versuch, Phenyl- bzw. Naphthylphosphat nach dem Verfahren von HANES UND ISHERWOOD¹ auf dem Chromatogramm nachzuweisen, erhielten wir keine Phosphatflecke. Wir haben daher für derartige Phosphatester eine Methode entwickelt, die die Abspaltung der Phosphatgruppe gestattet. Der Nachweis des freien Phosphates kann dann nach einem der üblichen Verfahren erfolgen.

Die Methode beruht auf der Tatsache, dass Aromaten durch H_2O_2 und $FeSO_4$ leicht hydroxyliert bzw. unter Öffnung des aromatischen Ringes oxydiert werden können. Die oxydierende Wirkung von H_2O_2 und $FeSO_4$ wurde bereits 1894 von FENTON² entdeckt. Später haben HABER UND WEISS³ die Reaktion des Eisensalzes mit dem H_2O_2 näher untersucht und kamen zu dem Schluss, dass hierbei OH-Radikale entstehen, die als Oxydationsmittel auf verschiedene Verbindungen einwirken können. Bei der Behandlung von Benzol mit FENTON's Reagenz erhielten HABER UND WEISS⁴ Phenol und Polyphenole.

Bei der Einwirkung von FENTON's Reagenz auf Naphthylphosphat stellten wir

fest, dass der Aromat unter Aufspaltung des Ringes bis zu Phthalsäure oxydiert wird. Gleichzeitig wird hierbei die Phosphatgruppe abgespalten. Die Reaktion verläuft über mehrere Zwischenstufen (eine eingehendere Beschreibung unserer Untersuchung hinsichtlich dieser Reaktion erfolgt demnächst in einem anderen Zusammenhang). Möglicherweise kann als eine der ersten Stufen der Reaktion eine Hydroxylierung angenommen werden. Die aromatischen *p*- und *o*-Hydroxyphosphatester werden relativ leicht unter Abspaltung der Phosphatgruppe weiteroxydiert, wie PATTERMANN UND WIELAND⁵ am Beispiel des Naphthohydrochinonphosphates zeigen konnten. Unsere Versuche ergaben, dass sich die Reaktion der Phosphatester mit FENTON'S Reagenz auch auf dem Papier durchführen lässt. Wir haben zu diesem Zweck die Chromatogramme zunächst mit einer 5 %igen FeSO₄-Lösung und anschliessend mit einer 5 M H₂O₂-Lösung besprüht. Bei dieser Behandlung wird das Phosphat abgespalten, kann aber nicht unmittelbar darauf nach einem der üblichen Verfahren nachgewiesen werden, da H₂O₂ oder eines der Reaktionsprodukte, möglicherweise Peroxyde, die Molybdänreaktion stören. Diese Produkte werden völlig beseitigt, wenn man die trockenen Chromatogramme über Nacht in einer Ammoniakatmosphäre hängen lässt.

Zum Vergleich unserer Entwicklungsmethode mit der von HANES UND ISHERWOOD haben wir je zwei Chromatogramme von Äthanolamin-N-phosphatmonobenzylester, Naphthylphosphat und Phenylphosphat laufen lassen und das eine Mal das Phosphat nach Vorbehandlung mit FENTON'S Reagenz, das andere Mal ohne dieses nach HANES UND ISHERWOOD nachzuweisen versucht. Nur im ersten Falle erhielten wir positive Ergebnisse.

Das Verfahren wurde mit Erfolg bei einer Reihe von Monobenzylphosphoryl-estern und -amiden angewendet, bei denen die üblichen Nachweismethoden versagten. Die Methode versagte jedoch bisher bei den aromatischen Triestern der Phosphorsäure.

*Institut für angewandte Isotopenforschung**
*der Institute für Medizin und Biologie***
 der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
 Berlin-Buch (Deutschland)

PETER VENKER
 GERHARD SCHMIDT

¹ C. S. HANES UND F. A. ISHERWOOD, *Nature*, 164 (1949) 1107.

² F. HABER UND R. WILLSTÄTTER, *Ber.*, 64 (1931) 2844.

³ F. HABER UND J. WEISS, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 147 (1934) 332.

⁴ TH. WIELAND UND F. PATTERMANN, *Ber.*, 92 (1959) 2917.

Eingegangen den 6. Februar 1962

* Direktor, Dr. G. VORMUM.

** Präsident, Prof. Dr. Dr. h.c. W. FRIEDRICH.

J. Chromatog., 9 (1962) 121-122

Gas chromatography of the amino acid esters in ammonia

The voltages and temperatures used with the hydrogen flame ionization detector¹ are such that the water vapor formed in the combustion and introduced with the sample contributes little to the signal of the detector. Similarly, ammonia gas (commercial anhydrous) added to nitrogen as the carrier gas in gas chromatography increases the de-

J. Chromatog., 9 (1962) 122-123