

## Ein Allgemeinverfahren zur Fleckenfärbung bei der Papierchromatographie von Vulkanisations-Beschleunigern

Bei der Papierchromatographie von Vulkanisations-Beschleunigern werden einzelne Gruppenreagenzien zum Anfärben von Flecken eingesetzt, die auf Beschleuniger bestimmter Gruppen zurückzuführen sind. Es liegt z.Z. noch kein einziges Reagens vor, das imstande wäre, die von sämtlichen oder zumindest den meisten Beschleunigern herrührenden Flecken anzufärben. Zur Anfärbung der Flecken versuchten wir das Papier abwechselnd mit N-Bromsuccinimid- bzw. Fluoresceinlösung zu behandeln. Mit dem Originalreagens von Cook<sup>1</sup> (N-Bromsuccinimid, in Methylchloroform aufgelöst) fielen die Ergebnisse unserer Versuche unbefriedigend aus, denn nur wenige der angewandten Beschleuniger ergaben deutlich gefärbte Flecken. Da das N-Bromsuccinimid je nach der Polarität des Lösungsmittels ein unterschiedliches Verhalten aufweist, entschlossen wir uns, weitere Lösungsmittel heranzuziehen: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Essigsäure. Die besten Ergebnisse erzielten wir mit nachstehendem Verfahren.

Reagenzien: (1) Man löst 0.5 g N-Bromsuccinimid in 100 ml Eisessig. Im Dunkeln ist die Lösung mehrere Tage haltbar. Blassgelbe Färbung (freies Brom!) setzt die Empfindlichkeit nicht herab (2). Auflösung von 0.01 g Fluorescein in 100 ml Äthylalkohol. Die Lösung ist längere Zeit haltbar.

Das Chromatogramm wird nach vollständiger Beseitigung der Lösungsmittel zunächst mit fein zerstäubter N-Bromsuccinimid- und gleich darauf mit Fluoresceinlösung besprüht. Nach dem Trocknen beobachtet man beim Tages- und im U.V.-Licht. Die meisten Beschleuniger bewirken gelbgefärbte Flecken, die im Dunkeln grünlich schimmern; der Hintergrund ist rosenrot, im U.V.-Licht hingegen orange-farben. Die scharfen Umrisse der Flecken im rosenroten Grund des Papiers sind zum Teil von der Papierart abhängig. Am deutlichsten treten die Flecken hervor am Papier Schleicher & Schüll 2045 b gl und 2040 b m bzw. Niederschlag FN 12, FN 13 und FN 17.

Einzelne Beschleuniger liefern unterschiedlich gefärbte Flecken, was die Erkennung erleichtert. Tabelle I gibt Aufschluss über die von uns geprüften, in der Praxis meistverwendeten Beschleuniger der verschiedenen Gruppen.

TABELLE I

Beschleuniger	Handelsbezeichnung	Fleckenfärbung	
		in sichtbarem Licht	in U.V.-Licht
<i>Thiazole</i>			
Merkaptobenzthiazol	Captax Vulcacit Mercapto Thiotax Vulcafor MBT	gelb	grün
Dibenzothiazolyldisulfid	Altax Vulkacit DM Vulcafor MBTC Thiofide	orange (blass)	braun
Zink-Merkaptobenzthiazol	Bantex Vulkacit ZM	blassgelb	grünlichbraun
Merkaptobenzimidazol	Antioxydant MB	gelb	dunkelgrün

(Fortsetzung, S. 257)

TABELLE (Fortsetzung)

Beschleuniger	Handelsbezeichnung	Fleckenfärbung	
		in sichtbarem Licht	in U.V.-Licht
<i>Guanidine</i>			
Diphenylguanidin	Vulcafor DPG DPG	rot	rot
Di- <i>o</i> -tolylguanidin	Vulkacit D	rot	rot
Diphenylguanidinphthalat	Vulcafor DOTG Guantal	rot	rot
<i>Thiurame</i>			
Tetramethylthiuramdisulfid	Vulkacit Thiuram Vulcafor TMT Thiurad	gelb	blaugrün
Tetramethylthiurammonosulfid	Vulkacit Thiuram MS Vulcafor MS Monothiurad	gelb	blaugrün
Tetramethylthiuramdisulfid	Vulcafor TET Ethyl Thiurad	gelb	blaugrün
<i>Dithiocarbamate</i>			
Natrium-Dimethyldithiocarbamat	—	gelb	gelbgrün
Natrium-Diäthylthiocarbamat	Vulcafor SDC	gelb	gelbgrün
Natrium-Cyclohexyldithiocarbamat	Vulkacit WL	gelb	gelb
Zink-Dimethyldithiocarbamat	Vulkacit L Methasan	gelb	grün
Zink-Diäthylthiocarbamat	Vulkacit LDA Vulcafor ZDC Ethasan	gelb	hellgrün
Zink-Dibutyldithiocarbamat	Vulkacit LDB	gelb	hellgrün
Piperidin-pentamethylendithiocarbamat	Vulkacit P	gelb	hellgelb
Zink-Äthylphenyldithiocarbamat	Uskoritel 552 Vulkacit Pextra N	gelb	grün
Diäthylammoniumdiäthyl-dithiocarbamat	Vulcafor ZEP	gelb	grün
Cyclohexyläthylammoniumdithiocarbamat	Vulcafor DDCN Vulkacit 774	gelb	grün
		gelbrot	orange
<i>Xanthogenate</i>			
Natrium-Isopropylxanthat	Vulcafor SPX	gelb	grün
Zink-Isopropylxanthat	Vulcafor ZIX	gelb	grün
<i>Sulfenamide</i>			
Benzothiazolylsulfendiäthylamid	Vulkacit AZ	gelb	grün
Benzothiazolylsulfencyclohexylamid	Vulkacit CZ Santocure	gelb	grün
2-(4-Morpholinyl-merkapto)-benzthiazol	Vulcafor HBS Santocure MOR	gelb	grün
N-Butyl-2-benzthiazolsulfenamid	Santocure NS	gelb	grün
<i>Aldehydamine</i>			
Butyraldehydanilin	Vulcafor BA	gelb	grau
Hexamethylentetraamin	Vulkacit H	rosenrot	orange

Das beschriebene Verfahren kann auch als Tüpfelreaktion zur Erkennung mancher Beschleuniger Verwendung finden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist hierbei recht verschieden; so lassen sich z.B. 2–5  $\gamma$  Thiurame und Dithiocarbamate, hingegen 20–50  $\gamma$  Beschleuniger der übrigen Gruppen sicher nachweisen.

Für erwiesene Unterstützung bei der experimentellen Arbeit schulden wir Frau V. ANTONOVA Dank und Anerkennung.

*Institut für Organische Chemie,  
Bulgarische Akademie der Wissenschaften,  
Sofia (Bulgarien)*

A. POPOV  
V. GÄDEVA

<sup>1</sup> I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 670.

Eingegangen den 1. April 1964

*J. Chromatog.*, 16 (1964) 256–258

### **Separation of Al, Ga, In and Tl by reversed-phase chromatography on papers treated with di-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid**

The potentiality and selectivity of reversed-phase partition chromatography with paper treated with di-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid (HDEHP) in inorganic separations has been applied in this laboratory to the rare earths<sup>1</sup> and to the alkali metals and alkaline earths<sup>2,3</sup>.

During the systematic study on the chromatographic behaviour of a large number of cations on HDEHP-treated papers, as a function of HCl molarity in the eluent, the possibility of a good separation of Al, Ga, In and Tl became apparent.

Recently, the interest in such elements has considerably increased in connection with new fields of research and technology such as nuclear energy, space communication and semiconductors. It was therefore considered worthwhile to investigate the behaviour of these elements in reversed phase chromatography with HDEHP-treated papers.

The separation of Al, Ga, In and Tl by classical paper chromatography has been attempted by various authors using alcohol–HCl mixtures<sup>4, 5, 12</sup> or phenol–alcohol–HCl mixtures<sup>6</sup> as eluents.

In the present investigation a good separation of the four elements was obtained on Whatman No. 1 paper pre-treated with 0.1 *M* HDEHP–cyclohexane solutions and eluted with 1 *M* or 8 *M* HCl, these two molarities being selected on the basis of the systematic study referred to above. Preparation of the paper and general procedure are described in a previous work<sup>3</sup>. Chromatography was by the ascending technique at room temperature ( $23^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ) in tightly closed large jars, with  $7 \times 46$  cm paper strips cut perpendicular to the machine direction.

*J. Chromatog.*, 16 (1964) 258–261