

CHROM. 5273

Quantitative gas-chromatographische Analysen von Phosphornitridchlorid-Polymeren $[\text{PNCl}_2]_n$, für $n = 3-8$

Vor kurzem erschien eine Arbeit über Synthese von Phosphornitridchlorid-Polymeren aus Ammoniak, Chlor und PCl_3 (ref. 1). Die dabei anfallenden Reaktionsgemische wurden vor allem durch physikalisch-chemische Analysemethoden wie IR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Gas-Chromatographie charakterisiert.

Zur quantitativen Bestimmung der Polymerenverteilung der anfallenden cyclischen Produkte $[\text{PNCl}_2]_n$ mit $n = 3-8$ diente die ^{31}P -NMR-Spektroskopie¹ und vor allem die Gas-Chromatographie. Über letztere soll hier kurz berichtet werden. Die qualitative Trennung von homologen Phosphornitridchlorid-Polymeren ist schon von Gimblett² beschrieben, allerdings werden keine genaueren Angaben gemacht über die Trennung der Homologen mit $n > 4$. ROTZSCHE *et al.*³ beschrieben die gas-chromatographische Trennung von Phosphornitrid-Chlorid-Bromiden der Zusammensetzung $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_n\text{Br}_{6-n}$ ($n = 0-6$). Sie erhielten beim Auftragen von $\log t_r$ gegen die Zahl der Bromatome pro Molekül eine Gerade, wie zu erwarten war.

Unsere eigenen Arbeiten, welche die quantitative Bestimmung der Homologenverteilung der Phosphornitridchloride zum Ziel hatten, erbrachten ein ähnliches Ergebnis. Analysiert man das Reaktionsgemisch an einer Silikongummisäule SE-30, wobei das System möglichst weitgehend nur aus Glas bestehen soll, mit einem Temperaturprogramm (150–280°), so lassen sich die PNCl_2 -Polymeren bis zu einem Poly-

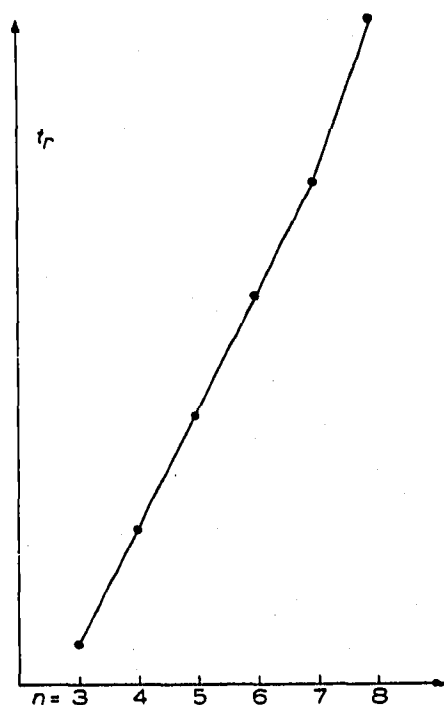


Fig. 1. Gas-Chromatogramm von $[\text{PNCl}_2]_n$; Temperatur-Programm von 150–280°.

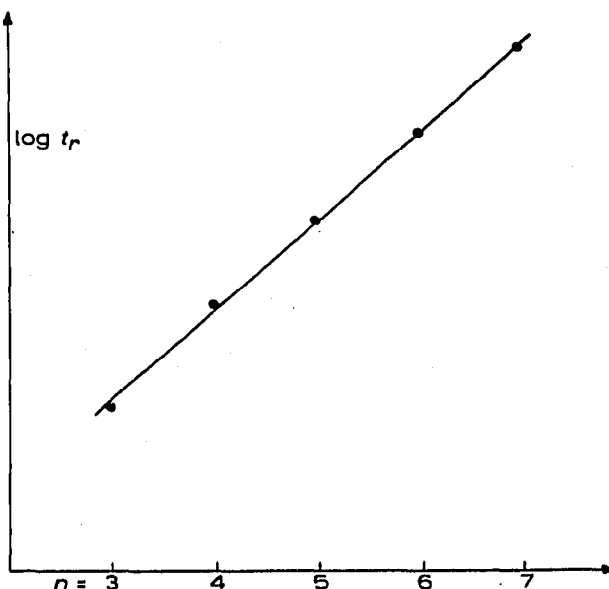


Fig. 2. Gas-Chromatogramm von $[\text{PNCl}_2]_n$; Isotherm bei 230°.

merisationsgrad $n = 8$ gut voneinander abtrennen. Höhere Homologe erleiden bei den angewendeten hohen Temperaturen Zersetzung.

Trägt man die Nettoretentionszeit (t_r) gegen die Zahl der PNCl_2 -Glieder n auf, so erhält man bei dem oben angegebenen Temperatur-Programm eine Gerade bis $n = 7$. Der Wert für $n = 8$ liegt etwas zu hoch (Fig. 1). Bei isothermer Analyse ergibt sich für $\log t_r$ gegen n ebenfalls eine Gerade bis $n = 7$, für $n = 8$ war kein exakter Wert mehr zu messen (Fig. 2). Diese Messungen stellen neben den ^{31}P -NMR-Daten einen weiteren Beweis für die Ringstruktur der Glieder $n = 3-7$ dar.

Experimentelles

Die gas-chromatographischen Bedingungen waren: Glas-Säule, 1.2 m, Silikon-gummi SE-30, 10% auf Chromosorb W-HMDS, 60-80 mesh; Einspritzblock-Temperatur, 180° (Glaseinsatz); Säulentemperatur, programmiert $150-280^\circ$, $10^\circ/\text{Min.}$; Detektor, Wärmeleitfähigkeitszelle; Trägergas, 80 ml He/Min.

Es wurde ein Perkin-Elmer F 7 Gas-Chromatograph verwendet. Vergleichende ^{31}P -NMR-spektrometrische und gas-chromatographische Messungen erbrachten quantitativ übereinstimmende Resultate¹.

Herrn G. GANSERT danke ich für die sorgfältige Durchführung der Analysen.

Untersuchungslaboratorium der Badischen-Anilin und Soda-Fabrik AG, D-6700 Ludwigshafen/Rhein (B.R.D.) KARL SIEGFRIED BRENNER

1. G. WUNSCH, R. SCHIEDERMAIER, V. KIENER, E. FLUCK UND G. HECKMANN, *Chem. Ztg.*, 90 (1970) 832.
2. F. G. R. GIMBLETT, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 365.
3. H. ROTZSCHE, R. STAHLBERG UND E. STEGER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 687.

Eingegangen am 5. Januar 1971

J. Chromatogr., 57 (1971) 131-132

CHROM. 5242

Analysis of dihydric phenols by gas chromatography

The continuously increasing demand and use of new production methods of dihydric phenols has caused an increasing demand for analytical methods for these substances. In addition to a higher operative readiness of the analytical method, a higher degree of sensitivity and accuracy of the determinations has been claimed in some cases, though not all methods available comply with these requirements.

Paper chromatography¹⁻⁴, probably one of the most developed methods for the determination of phenols, is quantitatively not the most suitable. A decidedly unfavourable aspect of this method is that it is rather time-consuming. Similarly liquid-liquid chromatography is of little use^{5,6}. The use of ionisation detectors for regis-

J. Chromatogr., 57 (1971) 132-136