

mit einem Lösungsmittelgemisch aus sekundärem Butanol, 90% iger Ameisensäure und Wasser (75:15:10 Vol). Das Papier trocknet man 30 min an der Luft und 15 min im Trockenschrank (105° C) und bezeichnet im UV-Licht die dabei aufleuchtenden 3 Flecke. Nach dem Aufsprühen von Ninhydrinlösung (0,3 g in n-Butanol und 2 n Essigsäure, 95:5 Vol) trocknet man wie vorher, worauf I und II als violette Flecke zum Vorschein kommen. Nun zerschneidet man das Papier der Länge nach und trennt dadurch die Chromatogramme der beiden Tropfen Hydrochloridgemisch. Den einen Streifen besprüht man mit 1% iger Glucoselösung, trocknet ihn bei 105° C, besprüht ihn weiter mit einer Mischung von 1 n Ammoniak- und 0,1 n Silbernitratlösung (1:1), läßt ihn 30 min an der Luft trocknen, wobei sich ein von III herrührender weißer Fleck zwischen den violetten von I und II entwickelt, und trocknet noch 5 min bei 105° C nach, wodurch der weiße III-Fleck auf braunem Untergrund fixiert wird, der violette II-Fleck unverändert bleibt und der I-Fleck rotbraun wird. R_F-Werte: I 0,56; II 0,13; III 0,30. — Bei der Säulenchromatographie der Hydrochloride von I, II und III mit Cellulosepulver und demselben Lösungsmittel wie bei der Papierchromatographie oder mit Äthylmethylketon-Propionsäure-Wasser (75:25:30 Vol) konnte wohl II isoliert, aber nicht I von III getrennt werden. War die Säule mit Aluminiumoxyd beschickt, so konnte man mit Wasser-Äthanol (75:25) II und III als nichtgetrenntes Hydrochloridgemisch eluieren, während I adsorbiert blieb.

F. NEUMANN

Zur Bestimmung von Methylolgruppen in Resolen vereinfachen M. VAŠTA und V. ULBRICH¹ die Methode von R. W. MARTIN², indem sie das bei der Umsetzung mit Phenol entstandene Wasser nicht abdestillieren, sondern unmittelbar im Reaktionsgemisch nach K. FISCHER titrieren. Dies ist möglich, weil die Reaktion mit Phenol bei normaler Temperatur praktisch quantitativ verläuft. Die so ermittelte Menge Wasser muß durch Bestimmung des in der Probe ursprünglich vorhandenen Wassers und des bei Kondensation des freien Formaldehyds entstehenden (1 Mol CH₂O äquivalent 1 Mol H₂O) korrigiert werden. — *Das Reagens auf Methylolgruppen* stellt man durch Auflösen von 500 g Phenol und 75 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 200 ml Dioxan und 30 ml Benzol und azeotropes Abdestillieren des vorhandenen Wassers mit Benzol mit Hilfe des MARCUSSEN-Aufsatzes her. Nach dem Abkühlen fügt man 300 ml absolutes Methanol hinzu und bewahrt das Reagens in einer dicht verschließbaren Glasflasche auf. — *Ausführung.* Man wägt in einen 50 ml-Erlenmeyer-Schließkolben 0,3—0,5 g Harz ein, fügt 5 ml Reagens hinzu und verschließt. Nach dem Auflösen des Harzes läßt man bei Raumtemperatur 24 Std stehen und titriert dann in üblicher Weise mit dem K. FISCHER-Reagens nach der Deadstop-Methode. In gleicher Weise ermittelt man den Wassergehalt in 5 ml Reagens. Bei dieser Titration bewegt sich der Zeiger des Mikroamperemeters sofort nach Zugabe einiger Tropfen Meßflüssigkeit. Nach Hinzufügen weiterer Tropfen aber geht der Zeiger wieder zurück und dann kann wie gewohnt weiter titriert werden. Es ist $-\text{CH}_2\text{OH}$ in % = $\frac{[(a-b) f - c \cdot n \cdot 10] \cdot 0,17226}{n} - 1,034d$. Darin

bedeuten *a* die von der Einwaage (*n* Gramm) verbrauchten Milliliter FISCHER-Reagens, *b* die vom Methylol-Reagens verbrauchten Milliliter FISCHER-Reagens, *f* dessen Faktor, *c* den Wassergehalt des Harzes in Prozenten und *d* den Prozentgehalt an freien Formaldehyd, *c* bestimmt man durch Auflösen von 0,5—1 g Harz in 5 ml Methanol und Titration nach FISCHER. Den freien Formaldehyd *d* ermittelt man nach

¹ Chem. Listy **49**, 1311—1314 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. synthet. Harze, Pardubice (ČSR).

² Analyt. Chemistry **23**, 883 (1951); vgl. diese Z. **136**, 220 (1952).

der Cyanid-Methode¹ oder dem modifizierten Verfahren mit dem NESSLER-Reagens². Die Reproduzierbarkeit der neuen Methode beträgt $\pm 0,2\%$. H. FREYTAG

Die Analyse von Lacken, die Nitrocellulose, Alkydharze und Weichmacher vom Phthalattyp enthalten, wird von M. H. SWANN, M. L. ADAMS und G. G. ESPOSITO³ beschrieben. — *Bestimmung von Nitrocellulose*. Man löst eine gewogene Menge Lack, die 0,6 g nichtflüchtiger Substanz entspricht, in 2 ml Aceton und gießt die Lösung sehr langsam in einen Erlenmeyer-Weithalskolben, der 200 ml kochendes Wasser enthält. Man kocht 5 min, filtriert durch Filterpapier Whatman Nr. 54, drückt die Probe möglichst in einen Klumpen zusammen und preßt sie zwischen Blättern von trockenem gehärteten Filterpapier, bis dieses nicht mehr feucht erscheint. Man bringt die Probe sofort in einen 250 ml-Kolben, fügt 83 ml trockenes Benzol hinzu und kocht 30 min unter Rückfluß. Der durch Wasser gefällte Niederschlag soll weich und formbar sein, falls eine harte Masse entstand, beginnt man die Analyse von neuem und fügt 2 Tr. Trikresylphosphat vor der Zugabe von Aceton hinzu. Nach Verlauf der 30 min fügt man 17 ml absoluten Äthylalkohol langsam tropfenweise durch den Rückflußkühler hinzu und kocht weitere 3 Std. Während dieser Zeit lösen sich das Harz und der Weichmacher. Nach dem Abkühlen filtriert man die Nitrocellulose durch einen Glasfiltertiegel, der mit einer dicken Schicht von Asbest belegt ist, wäscht mit Benzol und trocknet bei 105° C. Das Filtrat dient zur Analyse des Alkydharzes. — *Zur gravimetrischen Bestimmung des Gesamtgehaltes an Phthalsäureanhydrid* wird das Filtrat nochmal filtriert und das Papier mit Benzol gewaschen. Man fügt 60 ml 1,0 n alkoholische Kalilauge hinzu, kocht 1,5 Std unter Rückfluß und wägt das gebildete Dikaliumphthalat. Wenn Weichmacher vom Phthalattyp vorhanden sind, korrigiert man das Ergebnis, nachdem man eine gesonderte Probe in folgender Weise analysiert hat: *Abtrennung des Lackweichmachers und Bestimmung des Phthalsäureanhydridgehaltes* (adsorptive Filtration). Eine Adsorptionssäule von 20 mm Durchmesser und 400 mm Länge, die unten etwas Glaswolle und darüber eine 2,5 cm hohe Schicht von Filterasbest enthält, wird mit einer Mischung von 20 g kurzfasrigem Filterasbest und 20 g gepulverter Knochenkohle in 10 g-Portionen beschickt. Jede Portion wird mit Alkohol gesättigt und leicht mit einem Glasstab angedrückt. Auf die Spitze schiebt man einen Baumwoll- oder Glaswollestopfen. Die Lackprobe, entsprechend 1 g nichtflüchtiger Substanz, wird eingewogen, in 5 ml Aceton gelöst und langsam mit 75 ml absolutem Alkohol versetzt. 25 ml des Lösungsmittels werden durch Destillation entfernt; man kühlt ab, gibt 0,3 g Filterschleim hinzu, setzt 20 min in ein Eisbad und filtriert die kalte Lösung durch einen Glasfiltertiegel mit grober Fritting, der eine dicke Schicht von Filterasbest enthält. Das Filtrat ist manchmal trübe, aber das schadet nichts, da der Hauptteil des Alkydharzes und der Nitrocellulose entfernt worden ist. Man gießt das Filtrat auf die Säule und regelt die Durchlaufgeschwindigkeit auf 40–60 Tr. je Minute. Wenn die Flüssigkeitsoberfläche die Spitze des Adsorbenses erreicht, fügt man 2 Portionen von je 10 ml Äthylalkohol, dann 130 ml von Äthylalkohol in passenden Portionen hinzu, so daß immer Flüssigkeit über der Spitze des Adsorbenses steht. Das Eluat wird mit 75 ml 1,0 n alkoholischer Kalilauge versetzt, 1½ Std unter Rückfluß gekocht. Dann filtriert man, berechnet die Phthalsäureanhydridmenge und zieht sie von der Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, die vorher bestimmt wurde, ab und erhält so den Phthalsäuregehalt des Alkydharz-

¹ PFEIL, E., u. G. SCHROTH: diese Z. **134**, 333 (1951/52); DE JONG, J. I.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 356 (1953); vgl. diese Z. **142**, 309 (1954).

² BRING, A.: Chem. průmysl **1**, 272 (1951).

³ Analyt. Chemistry **27**, 1426–1429 (1955). Paint and Chem. Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).