

Qualitative Analyse von Weichmachern mittels Dünnschichtchromatographie *

Von D. BRAUN

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

I. Einleitung

Für viele Anwendungsgebiete ist der Einsatz von Kunststoffen ohne die gleichzeitige Verwendung von Weichmachern kaum denkbar. Besondere Bedeutung hat die Weichmachung bei dem in der internationalen Kunststoffpalette immer noch führenden Polyvinylchlorid, wo die Herstellung weichgemachter Artikel etwa drei Viertel der gesamten PVC-Produktion aufnimmt; dementsprechend gehen augenblicklich etwa 70 Gewichtsprozent aller hergestellten Weichmacher in den PVC-Sektor.

Die Zahl aller zur Verwendung als Weichmacher vorgeschlagenen Substanzen ist heute kaum noch zu überblicken; Schätzungen gehen auf etwa 20000. In chemischer Hinsicht gehören die meisten technisch eingesetzten Weichmacher in fünf verschiedene Gruppen: Phthalsäureester, Phosphorsäureester, aliphatische Dicarbonsäureester, Epoxyde und hochmolekulare Weichmacher

(besonders Polymerisate und Polyester). Diese fünf Gruppen machten z.B. in den USA 1962 zusammen mengenmäßig 87% der Weichmacherproduktion aus; die Aufteilung geht aus Abb. 1 hervor, wobei für den

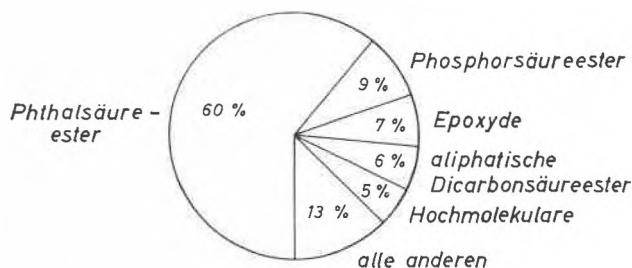


Abb. 1. Aufteilung der Weichmacherproduktion in den USA 1962

Analytiker die Tatsache interessant ist, daß gewichtsmäßig über drei Viertel aller hergestellten Weichmacher Ester sind. – Nach der Statistik der U.S. Tariff Commission entfielen 1962 von der gesamten amerikanischen Weichmachererzeugung von 351000 t fast genau zwei

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

Drittel auf 29 chemisch definierte niedermolekulare Substanzen (vgl.¹), die übrigens auch alle zu den Estern gehören. Diese Angaben mögen genügen, um zu zeigen, mit welchen Stoffklassen der Analytiker bei der Untersuchung technischer Weichmacher vor allem zu rechnen hat.

Es ist verständlich, daß bei der großen praktischen Bedeutung der Weichmacher aus vielerlei Gründen Interesse an Methoden zu ihrer analytischen Erfassung besteht. Abgesehen von Rohstoffprüfungen und Qualitätskontrollen spielt z. B. die Untersuchung von Kunststoffen auf die bei der Verarbeitung verwendeten Weichmacher eine wichtige Rolle, nicht zuletzt im Zusammenhang mit dem Einsatz von weichgemachten Kunststoffartikeln für Verpackungszwecke, wo die Erfassung etwaiger gesundheitsschädlicher Stoffe in den letzten Jahren steigende Bedeutung erlangt hat.

Methodisch ist die qualitative Analyse von Weichmachern in den letzten Jahren durch die Entwicklung chromatographischer Verfahren wesentlich vereinfacht worden. Außer der Dünnschichtchromatographie kommen dabei die Säulenchromatographie, die Papierchromatographie und die Gaschromatographie in Betracht. Nachfolgend soll der Stand der Analyse von Weichmachern mittels Dünnschichtchromatographie besprochen werden; die mit den anderen Verfahren bisher erzielten Ergebnisse sind an anderer Stelle ausführlich dargestellt² und sollen deshalb hier nur kurz zusammengefaßt werden, soweit sie sich auf die direkte Analyse der chemisch unveränderten Weichmacher beziehen; zunächst nicht berücksichtigt wird hier die Identifizierung der Verseifungsprodukte von Weichmachern.

Die Säulenchromatographie von Weichmachern ist in der Literatur nur sehr selten beschrieben worden; daraus und aus einigen eigenen Versuchen ergibt sich, daß es prinzipiell möglich ist, Trennungen von Weichmachern an Säulen aus anorganischen Materialien, wie Kieselgel, zu erreichen. Für die praktische Anwendung derartiger Verfahren wäre jedoch eine wesentliche Steigerung der Trennschärfe und die Entwicklung einfacherer Nachweismethoden für die eluierten Substanzen unbedingt erforderlich. Nachdem in den letzten Jahren aber die Dünnschichtchromatographie als eine Art «Chromatographie an offenen Säulen» zu einer bequemen und raschen Arbeitsmethode entwickelt wurde, scheint es heute für analytische Zwecke kaum noch lohnend, die Säulenchromatographie zur Weichmacheranalyse heranzuziehen.

Die Papierchromatographie hat überraschenderweise zur direkten Trennung und Identifizierung von Weichmachern bisher ebenfalls nur wenig Anwendung gefunden. In der Literatur liegen lediglich zwei Arbeiten vor, die sich beide mit der Trennung von Weichmachern für Polyvinylchlorid auf mit PVC imprägniertem Papier

befassen^{3, 4}. Die Chromatographie auf nicht vorbehandeltem Papier brachte keine befriedigenden Ergebnisse; die Trenneffekte sind der Dünnschichtchromatographie keinesfalls überlegen, dagegen ist die Herstellung des imprägnierten Papiers umständlicher als die Herstellung von Dünnschichtchromatographieplatten; die Anfärbung der Weichmacherflecken nach der Trennung auf dem Papier ist nicht immer ganz einfach. Besonders nachteilig dürften aber die – verglichen mit der Dünnschichtchromatographie – recht langen Laufzeiten sein. Aus allen diesen Gründen bietet auch die Papierchromatographie der Weichmacher keine praktischen Vorteile gegenüber den bewährten dünnschichtchromatographischen Verfahren.

Die Gaschromatographie von Weichmachern ist schon wegen der hohen Siedepunkte der meisten in Frage kommenden Substanzen problematisch. In der Literatur ist besonders die Chromatographie von Weichmachern vom Estertyp beschrieben worden⁵; erforderlich sind allerdings Arbeitstemperaturen von etwa 300°C, womit sich dann recht befriedigende Trenneffekte erzielen lassen. Z. B. können die Phthalsäureester von 2-Äthylhexylalkohol, 2-Äthylbutylalkohol und *n*-Butylalkohol infrarotspektroskopisch nicht unterschieden werden; im Gaschromatogramm sind die drei Komponenten dagegen glatt trennbar. Mit steigendem Siedepunkt der zu untersuchenden Substanzen wird die Trennung allerdings schlechter, und die Peaks werden immer breiter und unschärfer. Man sollte deshalb wohl besser mit Temperaturprogrammierung arbeiten, worüber bisher jedoch keine Erfahrungen vorliegen. In komplizierten Fällen wird aber nach dem bisherigen Stand der Untersuchungen die gaschromatographische Analyse der Verseifungsprodukte der Weichmacher vorzuziehen sein, da hierbei die Zuordnung der Peaks meist einfacher ist. Schließlich sind Aufwand und Kosten der Gaschromatographie nicht unerheblich, was die Anwendbarkeit dieser Methode begrenzt.

Demgegenüber ist die Dünnschichtchromatographie von Weichmachern ein rasch arbeitendes und verhältnismäßig einfaches Hilfsmittel zu ihrer Erkennung. Äußerlich ähnelt die Dünnschichtchromatographie der Papierchromatographie, wobei jedoch an Stelle von Papier dünne Schichten meist anorganischer Materialien verwendet werden, die zur besseren Handhabung auf Glasplatten aufgetragen sind. Viel benutzt wird besonders Kieselgel, dem kleine Gipsmengen zugesetzt sind; durch das Abbinden des Gipses nach dem Ausstreichen der mit Wasser angeteigten Mischung wird die Haftung der Schichten auf den Platten verbessert. Für die Herstellung der Platten und die Durchführung der Chromatographie sind verschiedene geeignete Geräte im Handel.

³ W. BURNS, *J. Appl. Chem.* 5 (1955) 599.

⁴ A. GUDE, *Kunststoffe* 52 (1962) 679.

⁵ J. S. LEWIS und H. W. PATTON, in *Gaschromatography*, herausgegeben von V. J. COATES, H. J. NOBELS und I. S. FAGERSON, Academic Press, New York 1958.

¹ E. W. LINES und T. F. MOONEY, *Mod. Plastics* 41 (Sept. 1963) 126.

² D. BRAUN, *Series Advances in Chemistry*, im Druck.

Unsere eigenen Untersuchungen zur Analyse von Weichmachern beschäftigten sich zunächst besonders mit der direkten Identifizierung unbekannter Weichmacher und mit der Trennung von Gemischen. Wir konnten schon vor einiger Zeit zeigen⁶, daß sich dünn-schichtchromatographisch zahlreiche technisch verwendete Weichmacher trennen und erkennen lassen. Die hierfür geeigneten Verfahren wurden inzwischen weiterentwickelt, doch ergab sich im Laufe der Untersuchungen, daß bei der Vielzahl oft recht verschiedenartiger Substanzen, die in der Praxis vorkommen können, die direkte Identifizierung allein nicht immer zur absolut sicheren und vollständigen Charakterisierung unbekannter Weichmacher oder Weichmachergemische ausreicht. Es müssen daher in manchen Fällen zusätzlich andere Verfahren herangezogen werden. Hier bietet sich in erster Linie die Möglichkeit an, durch chemische Umwandlungen aus den Weichmachern zur dünn-schichtchromatographischen Trennung geeigneterer Reaktionsprodukte herzustellen. Da – wie bereits erwähnt – der ganz überwiegende Teil der in der Praxis verwendeten Weichmacher chemisch zu den Estern gehört, war es naheliegend, Methoden zur dünn-schichtchromatographischen Analyse ihrer Verseifungsprodukte zu entwickeln. Damit ist es jetzt möglich, auf diesem Wege die als Komponenten verseifbarer Weichmacher in Frage kommenden Säuren, Phenole und Alkohole zu trennen und daraus auf die vorliegenden Weichmacher zu schließen.

II. Direkte dünn-schichtchromatographische Identifizierung von Weichmachern

Der direkte dünn-schichtchromatographische Nachweis von Weichmachern wurde schon vor einigen Jahren von PEERBOOM⁷ und von BRAUN⁶ beschrieben. PEERBOOM untersuchte besonders Weichmacher, die in den USA zur Verwendung in Lebensmittelverpackungen zugelassen sind; er benutzte als Elutionsmittel Mischungen aus Isooctan und Äthylacetat oder Benzol und Äthylacetat bzw. Dibutyläther und Hexan. Zum Erkennen der Flecken setzte er den Schichten bei der Herstellung eine kleine Menge eines wasserlöslichen Fluoreszenzindikators zu, so daß die Flecken im UV-Licht erkennbar wurden. Bei unseren eigenen Versuchen bevorzugen wir aus praktischen Gründen Methylenchlorid als Elutionsmittel.

Zum Erkennen der Flecken eignet sich fast in allen Fällen das Besprühen mit einer Lösung von Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff, wodurch beim anschließenden Erwärmen der Platten auf 120°C dunkle Flecken auf hellem Grund entstehen. Daneben sind auch andere Reagentien zum Besprühen geeignet; sie liefern zum Teil charakteristisch gefärbte Flecken und sind so

⁶ D. BRAUN, *Kunststoffe* 52 (1962) 2.

⁷ J. W. PEERBOOM, *J. Chromatogr.* 4 (1960) 323.

Tabelle 1
Erkennung von Weichmachern auf Kieselgel-G-Platten

Reagens	Zusammensetzung	Bemerkung
Antimonpentachlorid	20 Volum-% SbCl ₅ in CCl ₄	Erwärmen auf 120°C; braune Flecken auf hellem Grund, eventuell im UV betrachten; unspezifisch
Jod	Dampf von einigen Körnchen Jod in Glastrog	Einige Minuten eintauchen; braune Flecken; unspezifisch
Diazoniumreagens	0,8 g <i>p</i> -Nitroanilin in 250 ml Wasser, dann 20 ml 25-prozentige HCl dazu und mit 5-prozentigem NaNO ₂ bis zur Farblosigkeit diazotieren	Platten besprühen mit 0,5- <i>n</i> alkoholischer KOH, 15 Min. bei 60°C trocknen, dann mit Reagens besprühen. Gelbe bis orangefarbene Flecken auf hellem Grund; besonders für Phosphorsäureester
Resorcinlösung	20-prozentige alkoholische Resorcinlösung, der etwas ZnCl ₂ zugesetzt ist	Nach Besprühen 10 Min. auf 150°C erhitzen, mit 4- <i>n</i> H ₂ SO ₄ besprühen, wieder 20 Min. auf 120°C erwärmen, dann mit 40-prozentiger KOH besprühen; orangefarbene Flecken auf gelbem Grund; besonders für Phthalsäureester

ein weiteres Hilfsmittel zur Identifizierung. Einige Anfärbereagentien sind in Tabelle 1 zusammengestellt. An Stelle von Antimonpentachlorid besonders vorteilhaft ist die Anfärbung mit Joddampf; die Flecken erscheinen dann deutlich erkennbar braun gefärbt. Nach dem Markieren durch Umranden der Flecken mit einer Nadel kann man das anhaftende Jod an der Luft verdampfen lassen, so daß die Platten wieder farblos werden. Anschließend können die Flecken abgekratzt und zu weiteren Untersuchungen, z.B. Farbreaktionen oder zur Aufnahme von IR-Spektren, herangezogen werden.

Die R_F -Werte einiger besonders wichtiger Weichmacher sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß sich die R_F -Werte der niedermolekularen Weichmacher je nach deren Aufbau mehr oder weniger

Tabelle 2. Dünn-schichtchromatographie wichtiger Weichmacher auf Kieselgel G; Elutionsmittel: Methylenchlorid

Dimethylphthalat	0,51	Dinonyladipat	0,44
Dihetylphthalat	0,69	Adipinsäurepolyester	0,02
Dihexylphthalat	0,80	Dibutylsebazat	0,41
Diocetylphthalat	0,86	Diocetylsebazat	0,61
Di-2-äthylhexylphthalat	0,85	Di-2-äthylhexylsebazat	0,61
Didecylphthalat	0,85	Sebazinsäurepolyester	0,02
Diisodecylphthalat	0,84	Triäthylcitrat	0,12
Triocetylphosphat	0,23	Tributylcitrat	0,14
Diphenyloctylphosphat	0,42	Acetyltriäthylcitrat	0,15
Triphenylphosphat	0,47	Acetyltributylcitrat	0,24
Diphenylkresylphosphat	0,51	Acetyltri-2-äthylhexylcitrat	0,46
Triphenylphosphat	0,53	Glycerintriacetat	0,13
Diocetylphthalat	0,42		
Di-2-äthylhexyladipat	0,44		

deutlich unterscheiden; z. B. lassen sich die Phthalsäureester niedriger Alkohole gut trennen, während die Ester mit länger-kettigen Alkoholen nur sehr wenig verschiedene R_F -Werte besitzen. Ähnliches gilt auch für andere homologe Reihen; Ester isomerer linearer und verzweigter Alkohole sind ebenfalls dünn-schichtchromatographisch meist nicht trennbar. Hochmolekulare Weichmacher wandern erwartungsgemäß nicht, sondern bleiben am Startpunkt zurück.

Für die Untersuchung von Weichmachern, die in weichgemachten Kunststoffen vorliegen, eignet sich besonders die Extraktion mit Benzol oder Äther, sofern darin das Polymere nicht gelöst wird. Die Extrakte können dann direkt aufgetragen werden; die Größe der Flecken nach dem Eluieren nimmt mit steigendem Weichmachergehalt zu, gleichzeitig steigen allerdings auch die R_F -Werte etwas an, so daß bei hohen Weichmacherkonzentrationen und großen Flecken eine zweite Probe mit stärkerer Verdünnung chromatographiert werden muß. Mit Hilfe von Vergleichsproben wird auf diese Weise auch eine halbquantitative Abschätzung der im Polymeren vorliegenden Weichmacherkonzentration möglich.

III. Analyse der Bestandteile verseifbarer Weichmacher

Wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, ist die Dünnschichtchromatographie allein nicht in allen Fällen zur eindeutigen Entscheidung über die chemische Natur eines unbekannteten Weichmachers geeignet. Hier hilft die Analyse der Verseifungsprodukte weiter; Säuren und Phenole können als solche dünn-schichtchromatographiert werden, während zur Erkennung der Alkoholkomponenten die Chromatographie ihrer 3,5-Dinitrobenzoesäureester erforderlich ist.

1. Nachweis der Säuren

Die dünn-schichtchromatographische Identifizierung von Säuren ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden. Nach BRAUN und GEENEN⁸ lassen sich die aliphatischen Dicarbonsäuren von Oxalsäure bis Sebacinsäure und verschiedene andere, für die Weichmacheranalyse wichtige Säuren auf Kieselgel G trennen, wobei als Elutionsmittel ein Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak dient. Als Indikator zum Anfärben eignet sich Bromkresolgrün. – Nach KNAPPE und PETERI⁹ ist es für höhere aliphatische Dicarbonsäuren günstiger, Kieselgelplatten zu verwenden, die mit Polyäthylenglykol M 1000 imprägniert sind. Dieses Verfahren eignet sich nach unseren Befunden auch für die Trennung einiger anderer, in Weichmachern vorkommender Säuren (siehe Abb. 2). Die zugehörigen R_F -Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

⁸ D. BRAUN und H. GEENEN, *J. Chromatogr.* 7 (1962) 56.

⁹ W. KNAPPE und D. PETERI, *Z. anal. Chem.* 188 (1962) 188.

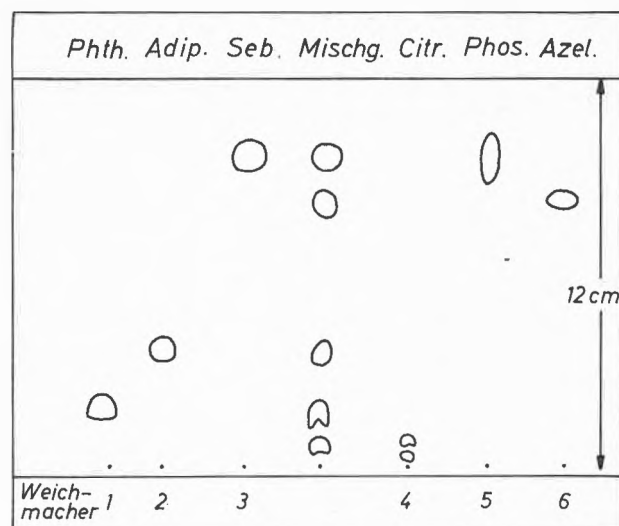


Abb. 2. Dünnschichtchromatographische Trennung von Säuren aus verseiften Weichmachern auf mit Polyäthylenglykol M 1000 imprägniertem Kieselgel G. Verwendete Weichmacher:

- 1 Phthalsäuredidecylester
- 2 Adipinsäuredinonylester
- 3 Sebacinsäuredioctylester
- 4 Acetyl-(tri-2-äthylhexyl)-citrat
- 5 Diphenyloctylphosphat
- 6 Azelainsäuredi-2-äthylhexylester

Tabelle 3. R_F -Werte von Säuren bei der Dünnschichtchromatographie auf mit Polyäthylenglykol M 1000 imprägniertem Kieselgel G (Arbeitsbedingungen siehe bei KNAPPE und PETERI⁹)

Citronensäure	0,07	Azelainsäure	0,70
Phthalsäure	0,16	Sebazinsäure	0,81
Adipinsäure	0,31	Phosphorsäure	0,75 bis 0,85

2. Nachweis von Phenolen

Für den Nachweis phenolischer Komponenten in Weichmachern mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie lagen keine direkt anwendbaren Arbeitsvorschriften in der Literatur vor. Beschrieben ist die Trennung mehrerer Phenole und Phenolcarbonsäuren auf Kieselgel G (Merck), wobei als Elutionsmittel Benzol oder Benzol-Methanol-Gemische verwendet wurden^{10, 11}. Es erwies sich jedoch für unsere Zwecke als günstiger, mit imprägnierten Schichten zu arbeiten. Zuerst wurde in Anlehnung an ein papierchromatographisches Verfahren versucht, die wichtigsten Phenole, die in Weichmachern vorkommen können, auf Kieselgel zu trennen, das vorher mit Calciumchloridlösung imprägniert worden war. Es ergab sich aber im Laufe der Untersuchungen, daß es zweckmäßiger ist, die Schichten mit einer Mischung aus Aceton und Formamid (2:1 Volumteile) zu imprägnieren und als Elutionsmittel eine Mischung aus 55 Volumteilen Methylenchlorid und 45 Volumteilen Cyclohexan zu verwenden. Zum Erkennen der Flecken

¹⁰ G. PASTUSKA, *Z. anal. Chem.* 179 (1961) 355.

¹¹ G. PASTUSKA und J. H. PETROWITZ, *Chemiker-Ztg.* 86 (1962) 311.

werden die Platten mit einer diazotierten Benzidinlösung besprüht, wodurch sehr beständige Anfärbungen erzielt werden. Die genauen Arbeitsbedingungen und die R_F -Werte der wichtigsten Phenole sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben¹².

Phenolische Bestandteile kommen hauptsächlich in Weichmachern vor, die Ester der Phosphorsäure sind. Zur qualitativen Weichmacheranalyse genügt es – trotz der bekannten schwierigen Verseifbarkeit von derartigen Phosphorsäureestern –, die Analysesubstanz drei Stunden mit 1-n alkoholischer Kalilauge zu kochen. Zur Abtrennung der relativ großen Salzmengen wird die alkalische Verseifungslösung mit einem sauren Ionenaustauscher (Amberlite IR 120, H-Form) bis zur neutralen Reaktion geschüttelt und dann direkt zur Chromatographie auf die Platten aufgetragen. Ein Beispiel für die Dünnschichtchromatographie einiger verseifter technischer Phosphorsäureester zeigt Abb. 3.

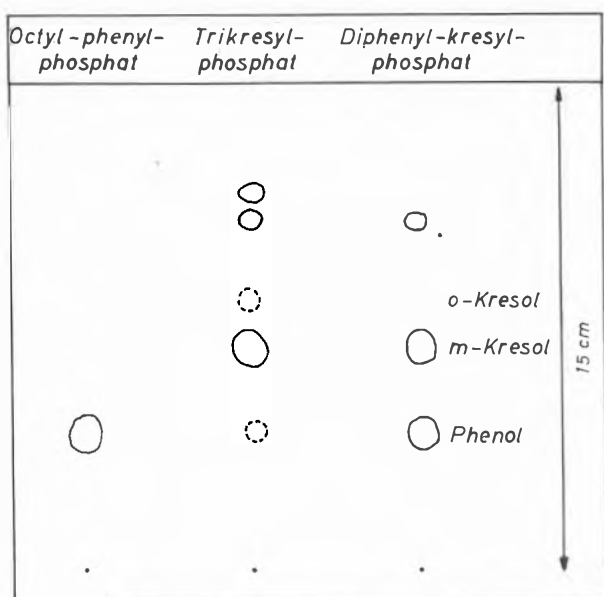


Abb. 3. Dünnschichtchromatographische Trennung von Phenolen aus verseiften Weichmachern auf formamid-imprägniertem Kieselgel G

3. Nachweis von Alkoholen

Im Gegensatz zu den Phenolen lassen sich die bei der Verseifung von Estern entstehenden Alkohole direkt nur gaschromatographisch identifizieren. Für die Trennung und Identifizierung von Alkoholen mit Hilfe der Papier- oder Dünnschichtchromatographie ist die vorherige Überführung in geeignete Derivate erforderlich; hierzu dienen meist die 3,5-Dinitrobenzoesäureester oder auch die sauren Halbestere der 3-Nitrophthalsäure oder der Diphensäure. – Die dünnschichtchromatographische Trennung von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern verschie-

dener Alkohole wurde schon von DHONT und DE ROOY¹³ beschrieben; als Elutionsmittel verwendeten sie eine 1:1-Mischung von Benzol und Petroläther (Kp. 60 bis 80°C). – Für die Weichmacheranalyse hat sich als sehr vorteilhaft die direkte Umesterung der betreffenden Weichmacher mit 3,5-Dinitrobenzoesäure erwiesen, was bei 150°C in Gegenwart einiger Tropfen Schwefelsäure in etwa 30 Minuten gelingt. Durch die Umesterung läßt sich die sonst erforderliche vorherige Verseifung der Weichmacher und die Isolierung der entstandenen Alkohole umgehen; außerdem braucht dann für die Herstellung der Ester nicht das sonst immer frisch zu bereitende 3,5-Dinitrobenzoylchlorid verwendet zu werden. Die aus der Umesterung entstandenen Ester werden mit Äther aufgenommen und auf Kieselgel G dünn-schichtchromatographiert. Als Elutionsmittel dient ein Gemisch aus 150 Volumteilen Benzol und 1 Volumteil Essigsäuremethylester. Die Trennung dauert für eine Laufstrecke von 10 cm etwa 25 bis 30 Minuten. Die Flecken lassen sich durch Besprühen mit einer 0,5-prozentigen Lösung von Rhodamin B in Alkohol erkennen.

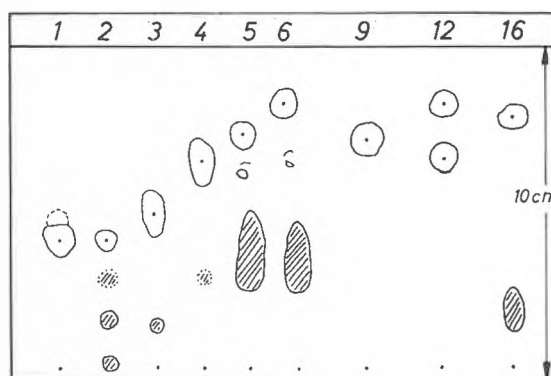


Abb. 4. Dünnschichtchromatographie von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern aus Weichmachern:

- 1 Dimethylphthalat
- 2 Methylacetylricinoleat
- 3 Triäthylcitrat
- 4 Dibutylphthalat
- 5 Dihexylphthalat
- 6 Di-n-octylsebazat
- 9 Dicyclohexylphthalat
- 12 Benzyloctyladipat
- 16 Diphenyloctylphosphat

(Kieselgel G, Elutionsmittel: Benzol/Methylacetat [150 + 1 Volumteil])

In Abb. 4 sind die Chromatogramme der Reaktionsprodukte der Umesterung einer Reihe verschiedener Weichmacher zu sehen. Tabelle 4 enthält die R_F -Werte von Dinitrobenzoesäureestern einiger für die Weichmacheranalyse wichtiger Alkohole. Man erkennt daraus, daß die Umesterung für die Erkennung der Alkoholkomponente in praktisch allen gängigen Weichmachertypen geeignet ist.

² D. BRAUN und G. VORENDORF, *Z. anal. Chem.* 207 (1965) 26.

¹³ J. H. DHONT und C. DE ROOY, *Analyst* 86 (1961) 527.

Tabelle 4. Dünnschichtchromatographie von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern auf Kieselgel G

Elutionsmittel	150 Volumteile Benzol 1 Volumteil Methylacetat
Ester	R_F
Methyl-	0,40
Äthyl-	0,49
Butyl-	0,65
n-Hexyl-	0,73
n-Octyl-	0,80
2-Äthylhexyl-	0,81
n-Decyl-	0,81
Cyclohexyl-	0,68
Benzyl-	0,63
Glycerin-	0,05

IV. Gang der Weichmacheranalyse

Die hier beschriebenen dünn-schichtchromatographischen Methoden ermöglichen für die meisten technischen Weichmacher – jedenfalls soweit sie verseifbar sind – eine verhältnismäßig einfache und rasche Identifizierung. Häufig wird dabei neben der direkten Chromatographie auch die Verseifung einer Probe mit alkoholischer Kalilauge erforderlich sein, wonach dann in getrennten Arbeitsgängen auf Säuren und Phenole geprüft werden muß. Für den Alkoholnachweis ist dagegen die Umesterung mit 3,5-Dinitrobenzoesäure notwendig.

Wenn auch in manchen speziellen Fällen nur mit größerem Aufwand und unter Heranziehen weiterer Prüfungen eine eindeutige Identifizierung zu treffen sein wird, so dürften doch die hier beschriebenen Verfahren für die Erkennung fast aller häufiger vorkommenden Weichmacher ausreichen.

V. Experimentelles

Die Herstellung der Dünnschichtchromatographieplatten erfolgt mit den von STAHL beschriebenen Geräten (Hersteller: Firma C. Desaga, Heidelberg). 30 g Kieselgel G (Merck) werden mit 60 ml Wasser angerührt und wie üblich aufgestrichen. Dann werden die Platten 30 Minuten bei 105°C im Trockenschrank getrocknet und bis zum Gebrauch im Exsikkator aufbewahrt.

Zur Chromatographie der Weichmacher werden etwa 2 mm³ einer 5 prozentigen Lösung in Benzol oder Äther mittels einer Blutzuckerpipette aufgetragen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels (eventuell mit Hilfe eines Föhns) wird wie üblich aufsteigend chromatographiert mit Methylenchlorid; als Laufstrecke genügen 10 cm, wofür etwa 20 bis 45 Minuten erforderlich sind. Anfärbereagentien siehe Tabelle 1.

Nachweis der Säuren: Je 2 g der betreffenden Weichmacher werden mit 50 ml 1-n alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 3 bis 4 ml der Lösung (gegebenenfalls zusammen mit etwas ausgefallenem Salz) mit einem sauren Ionenaustauscher (Amberlite IR 120, H-Form) versetzt, bis die Lösung neutral reagiert. Dann wird wie beschrieben auf Kieselgel G⁸ oder auf mit Polyäthylenglykol M 1000 imprägniertem Kieselgel G⁹ chromatographiert.

Nachweis der Phenole: Arbeitsbedingungen siehe bei BRAUN und VORENDOHRE¹².

Nachweis der Alkohole: 2 ml der zu untersuchenden Weichmacher werden mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 1,5 g 3,5-Dinitrobenzoesäure 30 Minuten im Ölbad auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 25 ml Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit 25 ml 5 prozentiger Sodaa-lösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers kristallisiert das entstandene 3,5-Dinitrobenzoesäure manchmal direkt aus und kann eventuell durch Umkristallisieren gereinigt werden. Bleibt nach dem Abdampfen des Äthers ein dunkler, öliges Rückstand, so kann dieser mit wenig Äther aufgenommen und direkt chromatographiert werden. Als Elutionsmittel dient ein Gemisch aus 150 Volumteilen Benzol und 1 Volumteil Essigsäuremethylester; die Anfärbung erfolgt am besten durch Besprühen der Platten mit einer 0,5 prozentigen alkoholischen Lösung von Rhodamin B; im UV-Licht sind die Ester dann deutlich als helle Flecken auf rot fluoreszierendem Grund zu erkennen.