

ANALYSE VON ORGANOSILICIUMVERBINDUNGEN VI.*

RETENTIONSINDICES DER ORGANOSILICIUMVERBINDUNGEN BEI DER GASCHROMATOGRAPHIE

M. WURST und J. CHURÁČEK

*Východočeské chemické závody Synthesia, Werk Kolin, und
Institut für analytische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice*

Eingegangen am 9. September 1970

Für die systematische Auswertung und Klassifizierung der Elutionsdaten der Organosiliciumverbindungen wurde eine Modifikation des Retentionsindex I vorgeschlagen. Der modifizierte Retentionsindex I_{S_i} wurde durch zahlreiche Messungen der Elutionsdaten überprüft und bei einer Reihe gaschromatographischer Analysen von Gemischen niedermolekularer Organosiliciumverbindungen praktisch angewendet. Die Einführung des Retentionsindex I_{S_i} bei der Analyse niedermolekularer Organosiliciumverbindungen hat sich zur Identifizierung dieser Substanzen in komplizierten Gemischen sehr gut bewährt.

Für die Publikation gaschromatographischer Elutionsdaten wird meist das Retentionsverhältnis $r_{1,2}$ herangezogen. In der Praxis wird so verfahren, daß man für eine gewählte Substanz (Standard) im chromatographischen Spektrum der Stoffe das spezifische Retentionsvolumen V_R berechnet^{1,2}. Die Retentionswerte der übrigen Stoffe des getrennten Gemisches werden dann relativ zu der gewählten Substanz angegeben. Zur Klassifizierung und systematischen Auswertung der Elutionsdaten organischer Verbindungen eignet sich das System der Retentionsindices von Kováts. Der Retentionsindex I beruht auf den relativen Retentionsverhältnissen, wobei das normale Retentionsvolumen der analysierten Substanz V_N auf die homologe n-Paraffinreihe bezogen wird³. Evans und Smith^{4,5} arbeiteten ein ähnliches Verfahren für die Publikation der Elutionscharakteristika aus. Als Standard wurde von diesen Autoren „theoretisches“ Nonan herangezogen, das auf der Geraden liegt, die die Abhängigkeit des $\log V_R$ von der Anzahl der Kohlenstoffatome in der homologen Reihe der n-Paraffine veranschaulicht. Den Retentionsindex bezeichneten sie als I' .

Bei der Berechnung neuer struktureller Beziehungen, die in der Gaschromatographie^{6,7} bei der Identifizierung von Organosiliciumverbindungen in Gemischen gelten, fanden wir, daß sich die als Standardreihe zur Berechnung der Kováts-Indices gewählten n-Paraffine für Organosiliciumverbindungen nicht eignen, da sie mit diesen Verbindungen überhaupt nicht verwandt sind, und deshalb strukturelle Änderungen im Molekül der Organosiliciumverbindungen nicht vollauf widerspie-

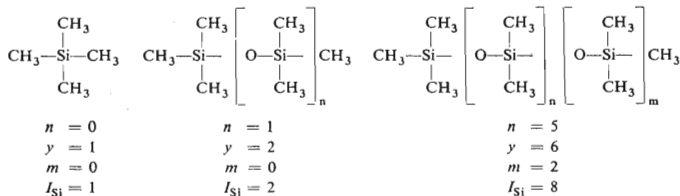
* V. Mitteilung; diese Zeitschrift 34, 3297 (1969).

geln können. Deshalb schlagen wir zur Charakterisierung der niedersiedenden Organosiliciumverbindungen die oligomere Reihe der Dimethylsiloxane als Standardreihe vor. Der auf den relativen Retentionsverhältnissen beruhende und auf die Reihe der linearen Dimethylsiloxane bezogene Retentionsindex I_{Si} wird durch Gleichung (1) definiert:

$$I_{Si} = y + m \frac{\log V_N(x) - \log V_N(y)}{\log V_N(y + m) - \log V_N(y)}, \quad (1)$$

wo $V_N(x)$ das normale Retentionsvolumen der analysierten Substanz und $V_N(y)$ oder $V_N(y + m)$ das normale Retentionsvolumen der linearen Dimethylsiloxane mit y oder $y + m$ Siliciumatomen ist.

In der Praxis muß die Wahl derart erfolgen, daß $V_N(y) < V_N(x) < V_N(y + m)$ ist. Schematisch kann man die oligomere Reihe der linearen Dimethylsiloxane, in denen der Grundbaustein die Gruppe $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ ist, folgendermaßen veranschaulichen:



Unter diesen Voraussetzungen gilt die Beziehung $y = 1 + n$, wobei n die Anzahl der Dimethylsiloxangruppen im niedrigeren Siloxan ist. Die Summe $(1 + n + m)$ gibt die resultierende Anzahl der Siliciumatome im Molekül der Dimethylsiloxane an, $(n + m)$ die Anzahl der Dimethylsiloxangruppen und m den Unterschied der Anzahl der Siloxangruppen zwischen dem höheren und dem niedrigeren Glied der oligomeren Siloxanreihe.

Die normalen Retentionsvolumina in Gleichung (1) können durch eine beliebige entsprechende Elutionscharakteristik ersetzt werden. Da bei den linearen Dimethylsiloxanen $\log V_N$ der Anzahl der Siliciumatome proportional ist, kann man Gleichung (1) in Gleichung (2) umformen:

$$I_{Si} = [\log V_N(x) - \log V_N(y)]/k + y. \quad (2)$$

In Gleichung (2) bedeutet k die Richtungskonstante der Geraden, die die Abhängigkeit der korrigierten Retentionsvolumina der linearen Methylsiloxane von der Anzahl der Siliciumatome bei der gegebenen stationären Phase ausdrückt:

$$k = [\log V_N(y + m) - \log V_N(y)]/m. \quad (3)$$

EXPERIMENTELLER TEIL

Die gaschromatographischen Analysen der Gemische niedermolekularer Organosiliciumverbindungen erfolgte unter Anwendung des Chromatographen D6 der Fa. Griffin & George Ltd., England, dessen Eigenschaften bereits früher beschrieben wurden^{6,7}. Bei den chromatographischen Analysen der niedersiedenden Organosiliciumverbindungen diente als Träger der stationären Phase Celit 545 (Johns-Manville, USA) der Korngröße 0,12—0,15 mm, das mit dem Silikonelastomer Lukopren G 1000 (VCHZ-Synthesia, Betrieb Kolín, ČSSR) im Verhältnis 1 g stationäre Phase pro 10 g Trägermaterial imprägniert wurde. Säulenlänge 2 m, Innendurchmesser 4 mm, Füllung 12,8 g. Als Trägergas gelangte Stickstoff der Strömungsgeschwindigkeit 60 ml/min zur Anwendung. Die Temperatur der chromatographischen Säule betrug bei der Messung der Elutionsdaten der Alkylchlorosilane 40°C und bei Messung der Elutionsdaten der Phenylchlorosilane 165°C. Die Elutionsdaten der Alkylalkoxysilane wurden bei der Säulentemperatur 40 und 70°C, die der Tetraalkoxysilane bei 140°C und die der Phenylalkoxysilane bei 165°C gemessen. Die Messung der Elutionsdaten der linearen und cyclischen Dimethyl- und Methylvinylsiloxane wurde bei 190°C, der verzweigten Methylsiloxane bei 120°C und der Vinyläthoxysilane und Methylphenylsiloxane bei 165°C vorgenommen. Die flüssigen Proben wurden mit einem speziellen Dosierungsgerät der obengenannten Firma vom Typ einer Injektionsspritze in Mengen von 4, 2, 1 und 0,5 µl in die chromatographische Säule dosiert.

Zur Bestimmung der *Elutionscharakteristika* nach Gleichung (1) wurde die Retentionszeit einer jeden Organosiliciumverbindung der einzelnen Gruppen gemeinsam mit den Retentionszeiten des nächstliegenden niedrigeren und höheren linearen Dimethylsiloxans gemessen. Aus diesen Daten wurden die auf die Reihe der niedermolekularen Dimethylsiloxane bezogenen Retentionsindices I_{Si} berechnet. Tetramethylsilan als Grundsubstanz hat den Retentionsindex $I_{Si} = 1$, Hexamethyldisiloxan $I_{Si} = 2$, Octamethyltrisiloxan $I_{Si} = 3$ usw.

In Tabelle I—V sind angeordnet nach den Stoffgruppen die Retentionsindices gemeinsam mit den Siedepunkten und den Molekulargewichten der einzelnen niedermolekularen Organosiliciumverbindungen aufgeführt. Die meisten Siedepunkte und Molekulargewichte wurden der Literatur⁸ entnommen, und nur einige Siedepunkte wurden experimentell bestimmt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei den Organosiliciumverbindungen bestimmt vorwiegend Silicium die charakteristischen Eigenschaften dieser Substanzen. Da bei den Synthesen der Organosiliciumverbindungen nur selten und in kleiner Menge organische Verbindungen entstehen, war es zum Zweck der systematischen Klassifizierung der Elutionscharakteristika der niedermolekularen Organosiliciumverbindungen günstiger für die Berechnung der Retentionsindices I_{Si} , anstatt der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, eine für Organosiliciumverbindungen grundlegende Reihe als Standardreihe heranzuziehen.

Die den aliphatischen Kohlenwasserstoffen analogen Silane kann man nicht als Standardverbindungen anwenden, da sie leicht der Zersetzung unterliegen⁸. Als Grundverbindung wurde Tetramethylsilan (Sdp. 26,6°C) gewählt, aus welcher

TABELLE I
Alkyl- und Phenylchlorsilane

Verbindung	Sdp. °C/Torr	Mol.-Gew.	I_{Si}
Dichlorsilan	8,3	101,0	0,75 ^a
Tetramethylsilan	26,6	88,2	1,00
Trichlorsilan	31,5	135,5	1,10
Dimethylchlorsilan	36,0	94,0	1,33
Methyldichlorsilan	40,7/755	115,0	1,33
Siliciumtetrachlorid	57,6	169,9	1,39
Trimethylchlorsilan	57,7	108,7	1,39
Methyltrichlorsilan	65,7	149,5	1,62
Dimethyldichlorsilan	70,1	129,1	1,62
Äthylchlorsilan	74,5	129,1	1,67
Methylvinylchlorsilan	92,5—93	141,1	2,00
Vinyltrichlorsilan	92,5/750	161,5	2,00
(Chlormethyl)trimethylsilan	97,1/734	122,7	2,05
Methyläthylchlorsilan	100/747	143,1	2,06
Äthyltrichlorsilan	100,5	163,5	2,04
Propylchlorsilan	101,5/747	143,1	2,08 ^a
(Chlormethyl)dimethylchlorsilan	115,1/762	143,1	2,12 ^a
Propyltrichlorsilan	122,2/740	177,6	2,53
Methylpropylchlorsilan	124,4/754	157,1	2,52
Diäthylchlorsilan	128,9	157,1	2,55
(Dichlormethyl)trimethylsilan	133/730	157,1	3,19
Triäthylchlorsilan	146,8	150,7	2,91
Butyltrichlorsilan	148,8	191,5	2,98
(Dichlormethyl)dimethylchlorsilan	149,0	177,6	2,87
Tetraäthylsilan	154,1/748	144,3	2,99
Dipropylchlorsilan	165,3	185,2	3,47 ^a
Tripropylchlorsilan	198/739	192,8	4,54 ^a
Tetrapropylsilan	213—215/751	200,4	5,00 ^a
Phenylchlorsilan	181,5/750	177,1	4,51
Phenyltrichlorsilan	201,1	211,6	5,10
Methylphenylchlorsilan	205,5	191,1	4,88
Äthylphenylchlorsilan	225,5	205,2	5,38
Methyl(chlorphenyl)chlorsilan	128—129/30	225,6	5,73
(Chlorphenyl)trichlorsilan	240—245/744	246,0	5,95
Methyl(dichlorphenyl)chlorsilan	257—258	260,0	6,60 ^a
(Dichlorphenyl)trichlorsilan	102—103/7	280,5	6,91
Methyldiphenylchlorsilan	295	232,8	7,59
(Trichlorphenyl)trichlorsilan	117—118/7	314,9	7,69
Diphenylchlorsilan	304,1	253,2	8,02
(Tetrachlorphenyl)trichlorsilan	135—137/10	349,4	8,64
Methyltriphenylsilan	196—200/9	274,4	10,3 ^a
Triphenylchlorsilan	240—243/35	294,9	10,9 ^a

^a Durch Korrelation der Elutionsdaten zu den Molvolumen der Substanzen erhaltene Werte.

Verbindung sich dann fortschreitend die Reihe der linearen Dimethylsiloxane ableitet. Das Wachstum des Moleküls in dieser Reihe erfolgt durch den Grundbaustein der Methylsiloxane, $-\text{[OSi(CH}_3)_2-]$. Die linearen Dimethylsiloxane sind allgemein gut zugängliche, stabile Verbindungen, die sich leicht in reiner Form bereiten lassen.

TABELLE II

Alkyl- und Phenylalkoxysilane

Verbindung	Sdp. °C/Torr	Mol.-Gew.	I_{SI}
Trimethylmethoxysilan	55,5/740	104,2	1,36
Trimethyläthoxysilan	75,7	118,3	1,70
Dimethyldimethoxysilan	82,2	120,2	1,75 ^a
Trimethoxysilan	84	122,1	1,87
Trimethylisopropoxysilan	87	132,3	1,87
Methyläthoxysilan	94/731	134,3	2,07
Trimethylpropoxysilan	100,5/735	132,3	2,10
Methyltrimethoxysilan	102	136,2	2,14
Dimethyldiäthoxysilan	113,8	148,3	2,35
Tetramethoxysilan	42,5/34	152,2	2,43
Trimethylbutoxysilan	124	146,3	2,53
Triäthoxysilan	131,5	164,3	2,75
Trimethyl-1-chlorisopropoxysilan	137—138,5	166,7	2,94
Methyltriäthoxysilan	143,5	178,3	3,04
Dimethyldipropoxysilan	152	176,3	3,15 ^a
(Chlormethyl)trimethoxysilan	—	170,6	3,22
Tetraäthoxysilan	168,5	208,3	3,61
Trimethyl-1,3-dichloroisopropoxysilan	181,5	201,2	3,93
Tetraisopropoxysilan	185,5	264,4	3,92
Dimethyldibutoxysilan	190,3	204,4	4,00
Tripropoxysilan	190—194/750	206,4	3,63 ^a
Methyltripropoxysilan	83,5/13	220,4	4,20 ^a
(Dichlormethyl)trimethoxysilan	—	205,0	4,35 ^a
Methyltributoxysilan	134,5/20	262,5	5,45 ^a
Tetrapropoxysilan	225—227	264,4	5,21
Tetraisobutoxysilan	247	320,6	5,87
Tetrabutoxysilan	268/752	320,6	6,97
Methylphenyldimethoxysilan	199/750	182,3	4,67
Phenyltrimethoxysilan	130/45	198,3	4,97
Phenyltriäthoxysilan	235—238	240,4	5,71
Diphenyldimethoxysilan	161/15	244,4	7,46
Diphenyldiäthoxysilan	302—304/767	272,4	7,82
Triphenylmethoxysilan	—	290,4	10,0
Triphenyläthoxysilan	304	304,5	10,01

^a Durch Korrelation der Elutionsdaten zu den Molvolumen der Substanzen erhaltene Werte.

TABELLE III

Lineare und verzweigte Dimethyl- und Methylvinylsiloxane

Verbindung	Sdp. °C/Torr	Mol.-Gew.	t_{Si}
Hexamethyldisiloxan	98,5	162,4	2,00
Octamethyltrisiloxan	153/774	236,6	3,00
Decamethyltetrasiloxan	194	310,7	4,00
Dodecamethylpentasiloxan	229,0	384,9	5,00
Tetradecamethylhexasiloxan	245,5	459,0	6,00
Hexadecamethylheptasiloxan	270,0	533,2	7,00
Octadecamethyloctasiloxan	290,0	607,3	8,00
Eikosamethylnonasiloxan	307,5	681,5	9,00
Dokosamethyldecasiloxan	314,0	755,7	10,00
Tetrakosamethylundecasiloxan	322,8	829,8	11,0
Hexakosamethyldodecasiloxan	—	904,0	12,0
1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyl-3-vinyltrisiloxan	101,5/100	248,6	3,74
1,1,1,3,5,7,7,7-Octamethyl-3,5-divinyltetrasiloxan	—	334,4	5,12
1,1,1,3,5,7,9,9,9-Nonamethyl-3,5,7-trivinylpentasiloxan	—	420,6	6,45
1,1,1,3,5,7,9,11,11,11-Decamethyl-3,5,7,9-tetravinylhexasiloxan	—	506,7	7,74
1,1,1,3,5,7,9,11,13,13,13-Undecamethyl-3,5,7,9,11-pentavinylheptasiloxan	—	592,8	9,08
1,1,1,3,5,7,9,11,13,15,15,15-Dodecamethyl-3,5,7,9,11,13-hexavinyl-octasiloxan	—	678,9	10,4
1,1,1,3,5,7,9,11,13,15,17,17,17-Tridecamethyl-3,5,7,9,11,13,15-heptavinyl-nonasiloxan	—	765,1	11,7
1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan	142	222,4	2,79
1,1,1,3,5,7,7,7-Octamethyltetrasiloxan	177	282,6	3,59
1,1,1,3,5,7,9,9,9-Nonamethylpentasiloxan	85,6/10	338,8	4,35
1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyl-disiloxan	139	186,4	3,42
1,1,3,5,5-Pentamethyl-1,3,5-trivinyltrisiloxan	—	272,4	4,66
1,1,3,5,7,7-Hexamethyl-1,3,5,7-tetravinyltetrasiloxan	—	358,5	6,06
1,1,3,5,7,9,9-Heptamethyl-1,3,5,7,9-pentavinylpentasiloxan	—	444,6	7,31

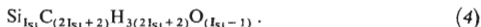
TABELLE III
(Fortsetzung)

Verbindung	Sdp. °C/Torr	Mol.-Gew.	I_{Si}
1,1,3,5,7,9,11,11-Octamethyl-1,3,5,7,9,11-hexavinyl-hexasiloxan	—	530,7	8,67
1,1,3,5,7,9,11,13,13-Nonamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptavinylheptasiloxan	—	616,8	9,92
1,1,3,5,7,9,11,13,15,15-Decamethyl-1,3,5,7,9,11,13,15-octavinyl-octasiloxan	—	703,0	11,35
Methyltris-(trimethylsiloxy)silan	190	310,7	3,91
1,1,1,3,5,7,7,7-Octamethyl-3,5-bis-(trimethylsiloxy)tetrasiloxan	256	458,8	5,47
1,1,1,3,5,7,9,9,9-Nonamethyl-3,5,7-tris-(trimethylsiloxy)pentasiloxan	—	606,8	7,18 ^a
Tetrakis-(trimethylsiloxy)silan	220	384,9	4,68
1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3,5-tris-(trimethylsiloxy)tetrasiloxan	—	533,2	5,78

^a Durch Korrelation der Elutionsdaten zu den Molvolumen der Substanzen erhaltene Werte.

Diese Verbindungen umfassen, beginnend von 26°C, das gesamte in der Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie üblicherweise angewandte Temperaturintervall. Im Temperaturbereich unter 26°C, in dem nur wenige übliche, stabile niedersiedende Organosiliciumverbindungen auftreten, die in der technischen Praxis Anwendung finden, kann man I_{Si} in der Weise bestimmen, daß man für das tote Retentionsvolumen einen $V_N(y)$ -Wert und für Tetramethylsilan einen zweiten $V_N(y, m)$ -Wert wählt und den Retentionsindex I_{Si} der Substanz mit der niedrigeren Elutionscharakteristik als Tetramethylsilan ($I_{Si} < 1$) berechnet.

Die Elutionsdaten der Verbindungen wurden grundsätzlich in zwei große Gruppen unterteilt, u.zw. in Verbindungen, deren Molekül bloß ein Siliciumatom enthält (Organosilane) und in Verbindungen, deren Molekül mehrere Siliciumatome enthält (Organosiloxane). Die in den Tabellen I–V aufgeführten Verbindungsreihen gehören dann in eine oder die andere Gruppe. Bei den linearen Dimethylsiloxanen bestimmt der I_{Si} -Wert der einzelnen Glieder dieser Reihe auch die Anzahl der Siliciumatome im Molekül. Für diese Reihe wurde die Summenformel mit Hilfe des Retentionsindex folgendermaßen bestimmt:



Der Ersatz einer Methylgruppe im Grundbaustein durch eine Vinylgruppe führt zur Reihe der Methylvinylsiloxane, und der Unterschied im Retentionsindex zwischen den einzelnen Gliedern dieser Reihe beträgt dann 1,3–1,4 I_{Si} -Einheiten. Bei den linearen Methylhydrogensiloxanen, deren Grundbaustein anstatt einer Methylgruppe Wasserstoff enthält, betragen die Unterschiede im Retentionsindex zwischen den einzelnen Gliedern dieser Reihe 0,7–0,8 I_{Si} -Einheiten. Bei den Vinyläthoxysilanen, deren Grundbaustein die Vinyl- und Äthoxygruppe enthält, betragen die Unterschiede im Retentionsindex zwischen den einzelnen Gliedern 1,7–1,8 I_{Si} -Einheiten. Bei den linearen Dimethylsiloxanen bewirkt der Austausch einer Methylgruppe gegen die Phenylgruppe eine Erhöhung des Retentionsindex (bei den Methylphenylsiloxanen) um 2,8–2,9 I_{Si} -Einheiten.

TABELLE IV
Cyclische Dimethyl- und Methylvinylsiloxane

Verbindung	Sdp. °C/Torr	Mol.-Gew.	I_{Si}
Hexamethylcyclotrisiloxan	134	222,5	2,84
Octamethylcyclotetrasiloxan	175,8	296,6	3,84
Decamethylcyclopentasiloxan	210	370,8	4,74
Dodecamethylcyclohexasiloxan	170/100	445,0	5,82
Tetradecamethylcycloheptasiloxan	154/20	519,1	6,75
Hexadecamethylcyclooctasiloxan	290	593,3	7,73
Octadecamethylcyclononasiloxan	188/20	667,4	8,69
Eikosamethylcyclodecasiloxan	150/1	741,6	9,54
Dokosamethylcycloundecasiloxan	169/1	815,8	10,4
1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan	79,5/20	258,5	4,42
1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxan	224	344,7	5,62
1,3,5,7,9-Pentamethyl-1,3,5,7,9-pentavinylcyclopentasiloxan	261–262/750	430,9	6,82
1,3,5,7,9,11-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11-hexavinylcyclohexasiloxan	296–297	517,0	8,14
1,3,5,7,9,11,13-Heptamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptavinylcycloheptasiloxan	—	603,3	9,47 ^a

^aDurch Korrelation der Elutionsdaten zu den Molvolumen der Substanzen erhaltene Werte.

Bei den verzweigten Methylsiloxanen, bei denen der Unterschied im Retentionsindex zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe 1,6–1,7 I_{Si} -Einheiten für das Wachstum des Moleküls um $Si_2C_4H_{12}O_2$ beträgt, ergibt sich für SiC_2H_6O , dem analogen Grundbaustein wie bei den linearen Dimethylsiloxanen, der I_{Si} -Wert 0,85, der also kleiner als Eins ist. Der kleinere Wert des Retentionsindex I_{Si} charakterisiert somit die verzweigte Struktur der Methylsiloxane. Die Größe der Verringerung des I_{Si} -Wertes erhöht sich mit wachsender Verzweigung des Moleküls.

Bei den cyclischen Dimethylsiloxanen ist der Unterschied der Retentionsindices I_{Si} zwischen den einzelnen Gliedern gleich Eins. Aus den experimentellen Resultaten ergibt sich ein Mittelwert von 0,98 I_{Si} -Einheiten. Die I_{Si} -Werte der einzelnen Glieder der cyclischen Dimethylsiloxanreihe sind niedriger als jene der entsprechenden linearen Dimethylsiloxane. Bei den cyclischen Methylvinylsiloxanen betragen die Unterschiede im Retentionsindex zwischen den einzelnen Gliedern, ebenso wie bei den linearen Methylvinylsiloxanen, 1,3–1,4 I_{Si} -Einheiten. Gegenüber den entsprechenden linearen Siloxanen sind die I_{Si} -Werte der einzelnen Glieder dieser Reihe niedriger. Die Verringerung des Retentionsindex I_{Si} charakterisiert die cyclische Struktur, wobei die Größe der Verringerung des I_{Si} -Wertes mit der Kohlenstoffzahl im Ring zunimmt. Die niedrigeren I_{Si} -Werte der cyclischen und verzweigten Siloxane stimmen allgemein mit der größeren Flüchtigkeit dieser Verbindungen gegenüber den linearen Verbindungen überein.

Bei den Alkylchlorsilanen bewirkt Wachstum der Alkylgruppe um $-CH_2-$ eine Erhöhung des Retentionsindex um 0,4–0,5 I_{Si} -Einheiten. Ein Chloratom an der Alkyl- oder Phenylgruppe erhöht den Retentionsindex um 0,75–0,9 I_{Si} -Einheiten. Bei den Phenylchlorsilanen bewirkt der Ersatz eines Chloratoms durch die Phenyl-

TABELLE V
Lineare Methylphenyl- und Vinyläthoxysiloxane

Verbindung	Sdp. °C/Torr	Mol.-Gew.	I_{Si}
Vinyltriäthoxysilan	148,1/535	190,3	3,39
1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetraäthoxydisiloxan	119/19	306,5	5,34
1,3,5-Trivinyl-1,1,3,5,5-pentaäthoxytrisiloxan	—	442,4	7,05
1,3,5,7-Tetravinyl-1,1,3,5,7,7-hexaäthoxytetrasiloxan	—	538,6	8,84
1,1,1,3,3-Pentamethyl-3-phenyldisiloxan	206	224,5	4,88
1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-diphenyldisiloxan	—	286,4	7,87
1,1,1,3-Tetramethyl-3,3-diphenyldisiloxan	—	286,4	7,74

gruppe den Anstieg des Retentionsindex um die gleiche Größe wie bei den Phenylsiloxanen, d. i. um $2,8-2,9 I_{Si}$ -Einheiten.

Bei den Methylalkoxysilanen erhöht das Wachstum der Alkylgruppe um $-\text{CH}_2-$ den Retentionsindex um $0,2-0,4 I_{Si}$ -Einheiten. Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom an der Alkylgruppe erhöht den Retentionsindex ähnlich wie bei den Alkyl- und Phenylchlorsilanen um $0,9-1,0 I_{Si}$ -Einheiten. Eine Methoxygruppe ruft eine Änderung des Retentionsindex um $0,3-0,4$, eine Äthoxygruppe um $0,6-0,7$, eine n-Propoxygruppe um $1,0-1,1$ und schließlich eine n-Butoxygruppe um $1,4-1,5 I_{Si}$ -Einheiten hervor. Bei den Phenylmethoxysilanen bewirkt der Austausch einer Methoxygruppe gegen eine Phenylgruppe einen Anstieg des Retentionsindex um $2,5 I_{Si}$ -Einheiten, hingegen bei den Phenyläthoxysilanen der Austausch einer Äthoxygruppe gegen eine Phenylgruppe bloß um $2,1 I_{Si}$ -Einheiten.

Alle Änderungen der oben angeführten Retentionsindices I_{Si} wurden aus den gemessenen Elutionsdaten (Tab. I–V) berechnet und sind natürlich mit experimentellen Fehlern behaftet. Verarbeitet wurden die Elutionsdaten von etwa 130 Verbindungen, was eine verhältnismäßig geringe Zahl ist, um Schlußfolgerungen ziehen zu können, jedoch ist es bereits jetzt möglich, einige Befunde zusammenzufassen, die bei der Auswertung der Elutionsdaten niedermolekularer Organosiliciumverbindungen gewonnen wurden. Die angeführten Beiträge zur Größe der Elutionsindices können dann als orientierende Kriterien bei der Identifizierung von Gemischen niedermolekularer Organosiliciumverbindungen unter Anwendung der gaschromatographischen Analyse dienen.

LITERATUR

1. *Gas Chromatography*, S. 369 (R.P.W. Scott, Ed.). Butterworth, London 1960.
2. Purnel H.: *Plynová chromatografie*, S. 448. Herausgegeben von SNTL, Prag 1966.
3. Kováts E.: *Helv. Chim. Acta* **41**, 1915 (1958).
4. Evans M. B., Smith J. F.: *J. Chromatog.* **6**, 293 (1961).
5. Evans M. B., Smith J. F.: *J. Chromatog.* **8**, 303 (1962).
6. Wurst M.: *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. f. Chem., Geologie u. Biol., Gas-Chromatographie* **1965**, 2; **1966**, F 373.
7. Wurst M.: diese Zeitschrift **34**, 3297 (1969).
8. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J.: *Organosilicon Compounds*. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1965.

Übersetzt von M. Wichsová.