

Anwendung der Gas-Flüssig-Chromatographie bei der Herstellung und Analyse waschaktiver Stoffe und Textilhilfsmittel

Von V. VASILESCU

Mit 14 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Ausgehend von den mit dem Wesen der gas-flüssig-chromatographischen Analyse-methode verbundenen Eigenschaften, Vorteilen und Nachteilen wurden ihre Einsatz-möglichkeiten bei der Herstellung und Prüfung waschaktiver Stoffe und Textilhilfsmittel besprochen.

Während die zur Herstellung dieser Substanzen verwendeten Rohstoffe, Vor- und Zwischenprodukte direkt oder nach vorausgehender Umwandlung gas-chromatographisch untersucht werden können, ist eine direkte Untersuchung diesbezüglicher Endprodukte nicht möglich, weshalb eine Spaltung derselben in verdampfbaren Verbindungen in manchen Fällen eine passende Analysenmöglichkeit darstellt.

Nach einer kurzen Beschreibung der Gas-Flüssig-Chromatographen für Hochtemperaturbetrieb werden geeignete Analysenbedingungen für hochmolekulare Fettsäuren, Fettalkohole, Fettamine, Kohlenwasserstoffe, Phenole und Triglyzeride bei Anwendung polarer bzw. unpolarer Flüssigkeiten als stationäre Phase dargestellt und eine Anzahl gas-chromatographischer Registrierkurven aus der Analyse obengenannter, für die Herstellung waschaktiver Stoffe und Textilhilfsmittel in Frage kommender Substanzen bzw. aus der Spaltung derselben gewonnenen Produkte erläutert.

Aus diesen Ausführungen ergibt sich, daß die Gas-Flüssig-Chromatographie auch auf diesem Gebiet gute Dienste zu leisten vermag.

1. Einführung

Die zur Herstellung waschaktiver Stoffe und Textilhilfsmittel verwendeten Rohstoffe, die daraus gewonnenen Vor- und Zwischenprodukte sowie die Endprodukte müssen gewissen Reinheitsanforderungen entsprechen, die von den erwünschten Eigenschaften bestimmt sind. So muß z. B. die Streuung der Zusammensetzung bzw. der Kennwerte einzelner Einsätze oder Chargen gegenüber den Bezugswerten der „Standard“-Chargen innerhalb gewisser Grenzwerte liegen, die streng einzuhalten sind.

Eine der modernsten analytischen Methoden — die erste diesbezügliche Veröffentlichung geht auf das Jahr 1952 zurück¹⁾ — ist die Gas-Flüssig-Chromatographie, die bekanntlich prinzipiell darin besteht, die zu untersuchende Substanz schnellstens zu verdampfen und dieselbe von einem sogenannten Schlepp- oder Trägergas (meist Wasserstoff, Helium, Argon oder Stickstoff) aufzunehmen und einer Trennsäule zuzuführen, in der die Substanz in einzelne Komponenten zerlegt wird, die nachher von einem Detektor wahrnehmbar gemacht und von einem empfindlichen Gerät registriert werden. Die Trennsäule ist dabei mit einer Flüssigkeit versehen (sog. stationäre Phase), die entweder auf eine körnige Trägersubstanz oder auf die Wand der Trennsäule selbst (bei der sog. Kapillar-Trennsäule) aufgetragen ist.

Die Hauptvorteile der Gas-Flüssig-Chromatographie sind: eine schnelle und gute Zerlegung auch recht komplizierter Gemische bei sehr geringer Substanzmenge, eine sehr einfache Bedienung des Gerätes, sofortige Wiedereinsatzfähigkeit am Ende einer Analyse ohne irgendwelche Vorbereitung und die Möglichkeit einer sofortigen qualitativen und quantitativen Auswertung der Registrierkurve, die vor allem bei Routineuntersuchungen ohne Schwierigkeiten vor sich geht. Dabei beträgt die Eluierzeit meist von einigen Minuten bis zu einer Stunde, die Substanzmenge liegt zwischen einigen Milligramm und weniger als ein Gamma, je nach der Apparatur; die Trennsäule ist bei angepaßter Betriebstemperatur meist monatelang brauchbar.

Diese Analysenmethode wurde in den vergangenen Jahren erstaunlich schnell auf verschiedenen Gebieten der organischen Chemie und in viel geringerem Maß auch in der anorganischen Chemie angewendet. Von besonderer Bedeutung ist ihr Einsatz auf dem fettechemischen Sektor.

Ein Nachteil der Gas-Chromatographie, der sich allerdings aus ihrem eigenen Wesen ergibt, ist ihre Anwendbarkeit nur an solchen Substanzen, die bei der Analysentemperatur als Gas bzw. im Dampfzustand vorliegen.

Es besteht zwar die Möglichkeit, durch Erhöhung der Betriebstemperatur oder durch Anwendung von Vakuum eine Erweiterung des Arbeitsgebietes an hochmolekularen Substanzen bzw. an solchen mit sehr hohen Siedetemperaturen zu erreichen. Dies kann jedoch nicht immer ohne Zersetzung oder Strukturveränderung, wie beispielsweise Polymerisation, Isomerisierung oder Dehydratisierung, die bei ungesättigten Fetten und Fettsäuren bei hoher Temperatur auftreten können, vor-

¹⁾ A. T. JAMES u. I. P. MARTIN, *Biochem. J.* **50**, 679 (1952).

genommen werden. Abgesehen davon ist die Erhöhung der Betriebstemperatur in der Gas-Chromatographie mit apparativen Hindernissen verbunden, die die Konstruktion und den Betrieb der Geräte erschweren²⁾³⁾

2. Einsatzmöglichkeiten der Gas-Flüssig-Chromatographie bei waschaktiven Stoffen und Textilhilfsmitteln

Bei waschaktiven Stoffen und Textilhilfsmitteln trifft fast allgemein zu, daß diese Verbindungen, vor allem wegen des hohen Molekulargewichtes, der $-\text{COONa}$ - bzw. der $-\text{SO}_3\text{Na}$ -Gruppe, zersetzungsfrei unverdampfbar sind, weshalb eine direkte gaschromatographische Analyse unmöglich ist.

Eine indirekte Analyse ist jedoch in manchen Fällen dadurch möglich, daß nach zweckmäßiger Vorbehandlung der Substanz die für dieselbe kennzeichnenden, verdampfbaren Spaltprodukte in üblicher Art und Weise gaschromatographisch untersucht werden. Als Beispiele sollen hier die Analyse der durch Zersetzung der Seife mit Mineralsäure gewonnenen Fettsäure, des durch Verseifung der Fettalkoholsulfate gewonnenen Fettalkoholes bzw. der aus den Sulfonsäuren und deren Salze gewonnenen Sulfonylchloride oder Methylester (s. unten) erwähnt werden.

Die bei der Herstellung waschaktiver Stoffe und Textilhilfsmittel verwendeten Rohstoffe, vorwiegend Fette und Öle, natürliche und Synthese-Paraffine, Olefine, Aromate und Phenole, lassen sich bis auf die zwei ersten gaschromatographisch gut untersuchen. Eine direkte Analyse der Fette und Öle ist trotz allerjüngster Arbeiten betr. Triglyzeride⁴⁾ bisher nur bei vorausgehender Hydrolyse oder Alkohololyse möglich.

Die aus den Rohstoffen gewonnenen Vor- und Zwischenprodukte, beispielsweise Fettsäuren (aus der Fettspaltung bzw. aus der Paraffin-oxidation), Fettalkohole, Fettamine, Glycerin, Mono- und Diglyzeride, Fettsäurechloride, Alkylaryl-Verbindungen, Alkylphenole usw., lassen sich ebenfalls zum großen Teil – trotz der in manchen Fällen mit dem hohen Molgewicht bzw. Siedepunkt verbundenen Schwierigkeiten – gaschromatographisch untersuchen.

Aus diesen Ausführungen ergibt sich zusammenfassend, daß die Gas-Flüssig-Chromatographie eine erhöhte Anzahl der zur Herstellung wasch-

²⁾ V. VASILESCU, Fette, Seifen, Anstrichmittel **63**, 132 (1961).

³⁾ V. VASILESCU, in Gas-Chromatographie 1961, Vorträge des 3. Symposiums in Schkopau, Mai 1961, S. 280–303.

⁴⁾ F. H. FRYER, W. L. ORMAND u. G. B. CRUMP, J. of the Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 11, 589 (1960).

aktiver Stoffe und Textilhilfsmittel in Frage kommenden Rohstoffe bzw. der Vor- und Zwischenprodukte, ja sogar manche Endprodukte, zu analysieren und somit gute Dienste zu leisten vermag. Von höchster Bedeutung ist dabei die Analyse der Fettsäuren, Fettalkohole, Fettamine und Kohlenwasserstoffe, denen im folgenden besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden soll.

3. Gaschromatographische Apparate

In Anbetracht des hochmolekularen Charakters der auf dem Gebiet der waschaktiven Stoffe und Textilhilfsmittel zu untersuchenden Substanzen (s. Pos. 2) kommen hier vorwiegend Hochtemperatur-Gas-Chromatographen zur Anwendung, die mit oder ohne Vakuumanschluß — d. h. in Unter- oder Überdruck — arbeiten.

Bei dem Aufbau und dem Betrieb dieser Geräte sind in zweckmäßiger Weise gewisse Richtlinien zu beachten, die unter anderen im Literaturzitat³⁾ zusammengefaßt wurden. Eine leistungsfähige, ohne Vakuumanschluß arbeitende Apparatur einfacher Bauart, die sich für die Analyse von Paraffinen bis mindestens C_{32} und für Fettdervivate bis mindestens C_{24} (Fettsäuremethylester, Fettalkohole, Nitrile, primäre und sekundäre Amine, Polyalkohole und Weichmacher) bewährt hat, ist im Literaturzitat²⁾ beschrieben worden.

Der Vollständigkeit halber sollen im folgenden die wesentlichen apparativen Merkmale der Gaschromatographie-Apparaturen erwähnt werden.

Angewendet werden bekanntlich gepackte Trennsäulen bzw. Kapillartrennsäulen. Die ersteren haben üblicherweise eine Länge von 1–3 m bei einem Innendurchmesser von 3–6 mm, während die letzteren eine Länge von 20–100 m und eine lichte Weite von 0,2–0,3 mm haben. Als Material wird dabei Glas, Kupfer, Messing oder V2A-Legierung verwendet.

Als stationäre Phase, die auf ein passendes feinkörniges Trägermaterial bei gepackten Trennsäulen bzw. direkt auf die Innenwandfläche bei Kapillar-Trennsäulen aufgetragen wird, kann in unserem Fall Apiezonfett M oder L, Apiezonöl, Silikonöl, Silikonfett, Silikongummi, Polyester aus Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, Polyphenylteer, Borazole, Diester aus Glykol und hochmolekularen Fettsäuren, Salze hochmolekularer Carbonsäuren, einige Salze der Mineralsäuren und anderen mehr verwendet werden.

Als Detektor wird meist die Wärmeleitfähigkeitszelle (Katharometer), der Flammenionisationsdetektor bzw. in steigendem Maße der β -Strahlen-Ionisationsdetektor eingesetzt.

Als Schleppegas (Trägergas bzw. bewegliche Phase) wird meist Wasserstoff, Helium, Stickstoff oder Argon angewendet.

Die Trennsäulen- und Detektortemperatur liegt, in Anbetracht des hohen Molekulargewichtes der zu untersuchenden Stoffe, meist zwischen 150 und 300 °C, während die Temperatur der Probenverdampfungszone um 50–150 °C höher liegt.

Die Substanzprobenmenge liegt je nach der Apparatur zwischen 50 mg und weniger als 0,001 mg.

4. Durchführung der gaschromatographischen Analyse

Fettsäuren: In Frage kommen meist Gemische solcher mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül, gesättigt oder ungesättigt (einmal oder mehrmal), mit oder ohne verzweigt-kettigen Komponenten.

Die Untersuchung erfolgt im allgemeinen nach der Überführung der Fettsäure in Methyl-ester mittels Diazomethan, durch Veresterung mit Methanol und Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffgas als Katalysator bzw. durch Umsetzung mit Bortrifluorid-Methanol-Gemisch⁵⁾. Diese drei Methoden sind bei guter Durchführung gleichwertig⁵⁾, jedoch hat die Diazomethanmethode den Vorteil, bei der Raumtemperatur anwendbar zu sein.

Die Trennung geht beispielsweise auf Apiezonfett L bei 240–275 °C bei gesättigten Fettsäuren und auf Polyester bei 180–250 °C bei Fettsäuren mit ungesättigten Komponenten sehr gut vor sich, wobei im letzten Fall die maximal anwendbare Temperatur vom Polyestertyp abhängig ist. Es soll jedoch hier darauf hingewiesen werden, daß eine Trennung gesättigt-ungesättigt einigermaßen auch mit Apiezonfett möglich ist. Die direkte Analyse der freien Fettsäuren wurde in der letzten Zeit auf Polyester als stationäre Phase und bei Anwendung des β -Strahlen-Ionisationsdetektors durchgeführt^{6) 7)}.

Es soll hierzu noch bemerkt werden, daß bei der Analyse der Fettsäuremethyl-ester eine direkte Bestimmung der eventuell darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe oft nicht möglich ist, da sich die letzten in der gaschromatographischen Registrierkurve mit den Elutionsbanden des Methyl-esters überdecken.

Fettalkohole: Die zur Herstellung waschaktiver Stoffe und Textilhilfsmittel eingesetzten einwertigen Alkohole, meist zwischen C₁₀ und C₁₈

⁵⁾ L. D. METCALFE u. A. A. SCHMITZ, *Analytic. Chem.* **33**, 3, 363 (1961).

⁶⁾ I. R. HUNTER, V. R. ORTEGREN u. I. W. PENCE, *Analyt. Chem.* **31**, 683 (1960).

⁷⁾ W. STUVE, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **63**, 325 (1961).

gesättigt oder ungesättigt, können als Ester (Acetat) oder in vorteilhafter Weise als freie Alkohole²⁾³⁾ gaschromatographisch untersucht werden. Als stationäre Phase kann dabei unter anderen Apiezonfett L²⁾ oder Polyester³⁾ verwendet werden.

Fettamine und Nitrile im Kettenlängenbereich C₁₀–C₂₀ können auf Apiezon L²⁾³⁾⁹⁾ oder Silikonfett⁹⁾ gut getrennt werden.

Kohlenwasserstoffe (Paraffine, Olefine, Aromaten, Alkylaryle usw.) lassen sich je nach der Gattung und dem Kettenlängenbereich mit verschiedenen Flüssigkeiten als stationäre Phase, beispielsweise Apiezonfett M oder L, Silikonöl, Squalen, Polyester und andere mehr, untersuchen.

Phenol, Kresole, Xylenole lassen sich mit verschiedenen Substanzen als stationäre Phase (wie Dinonylphthalat, Inden-Cumaron-Harz mit 12% Ucon, hydroxylhaltige Verbindungen und andere mehr) gut trennen¹⁰⁾¹¹⁾.

Bei polaren Verbindungen können im allgemeinen — je nach der Siedetemperatur — Polyester, Ucon, Polyäthylen mit 30proz. Ucon, Carbowax-1000-Monostearat mit Silikon, Carbowax-4000-Monostearat bzw. Dioleat usw. als stationäre Phase Anwendung finden.

Fette und Öle lassen sich nach Verseifung und Überführung der Fettsäure in Methylester oder in vorteilhafter Weise bei vorausgehender Umesterung mit Methanol und Natriummethylat gaschromatographisch untersuchen. Dabei stellen die gewonnenen Ergebnisse Mittelwerte dar, die für eine Klärung der Triglyzerid-Struktur nicht ausreichen.

Es soll in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß die Gewinnung der Methylester aus Lipiden bei Anwesenheit mehrfach ungesättigter Carbonsäuren unter sehr milden Bedingungen vorgenommen werden muß, da sonst Isomerisierungen mit Bildung konjugiert ungesättigter Verbindungen zustande kommen können¹²⁾.

Versuche wurden in der letzten Zeit mit dem Ziel vorgenommen⁴⁾, Triglyzeride gaschromatographisch direkt zu untersuchen; analysiert wurden dabei Modellgemische aus Triglyzerid-Individua, die aus C₄-bis C₁₄-Fettsäuren hergestellt wurden.

⁸⁾ W. MEYER zu RECKENDORF, Z. analyt. Chem. **175**, 350 (1960).

⁹⁾ W. E. LINK, R. A. MORISSETTE, A. D. COOPER u. C. F. SMULLIN, J. of the Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 364 (1960).

¹⁰⁾ K. WRABETZ u. W. SASSENBERG, Z. analyt. Chem. **179**, 5, 333 (1961).

¹¹⁾ Mitteilungsschrift GC-90-MI(G) der Firma Beckman Instruments GmbH., München.

¹²⁾ N. W. R. DANIELS u. I. W. RICHMOND, Nature (London) **187**, 55 (1960).

Die Lösung dieser Aufgabe ist wissenschaftlich und technisch von besonderer Bedeutung, sie ist allerdings mit der Beseitigung großer prinzipieller und apparativer Schwierigkeiten verbunden.

5. Gaschromatographische Analysenergebnisse im Zusammenhang mit der Herstellung und Prüfung waschaktiver Stoffe und Textilhilfsmittel

Mit dem im VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben entwickelten und in den Literaturzitate^{2) 3)} beschriebenen Hochtemperatur-Gas-Chromatographen sowie mit einer abgeänderten GC-012-Apparatur der Arbeitsgemeinschaft für Gas-Chromatographie in der Deutschen Demokratischen Republik wurde eine Reihe von Substanzen untersucht, die mit der Herstellung bzw. mit der Analyse waschaktiver Stoffe zusammenhängen.

Vorerst sollen jedoch einige charakteristische Zahlenwerte der genannten Gas-Chromatographen angegeben werden.

Erste Apparatur: Trennsäule 3,30 m lang, 4 mm Innendurchmesser, 20% Apiezonfett L auf Kieselgur. Wärmeleitfähigkeitsdetektor; Trägergas Wasserstoff. Trennsäulen- und Detektor-Temperatur 240–275 °C, Verdampfungszone-Temperatur 300–350 °C.

Zweite Apparatur: Trennsäule 1,50 m lang, 4 mm Innendurchmesser, 20% Diäthylenglykol-Succinat-Polyester (auf den Registrierkurven mit DAEGS bezeichnet) auf Sterchamol; Wärmeleitfähigkeits-Detektor; Trägergas Wasserstoff. Thermostaten-Temperatur höchstens 220 °C.

Als Beispiele zur Anwendung der Gas-Chromatographie bei der Herstellung waschaktiver Stoffe und Textilhilfsmittel sollen im folgenden die Abb. 1 bis 8 erläutert werden.

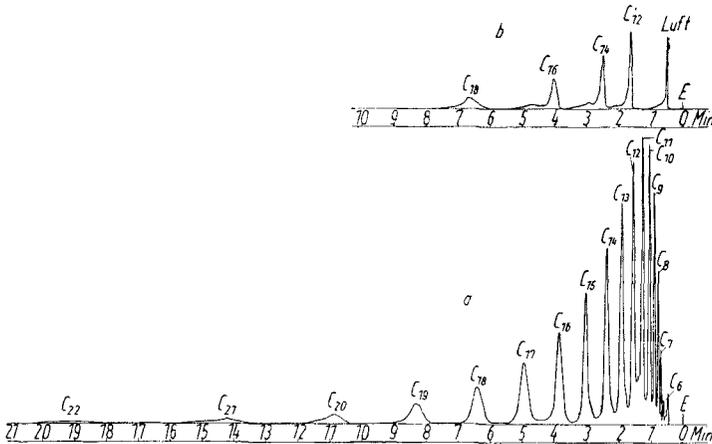


Abb. 1. a: Methylester der synthetischen Fettsäure C_{10} – C_{20} [Paraffinoxydation]; b: Modellgemisch, Methylester der Fettsäuren C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} . 276 °C, 2,00 atü, 100,6 ml H_2 /min, 5 μ l, 3,30 m Apiezon-L auf Kieselgur

Abb. 1 zeigt die Trennung des Methylesters der sogenannten Hauptlauf-Fettsäure aus der Paraffinoxydation Rodleben, die zum größten Teil geradkettige und gesättigte Komponenten zwischen C_{10} und C_{20} enthält. Dem betreffenden Chromatogramm wurde die Registrierkurve eines Modellgemisches aus Methyl ester der Fettsäuren C_{12} bis C_{18} gegenübergestellt. Die Analyse wurde auf Apiezonfett-L bei 276°C durchgeführt.

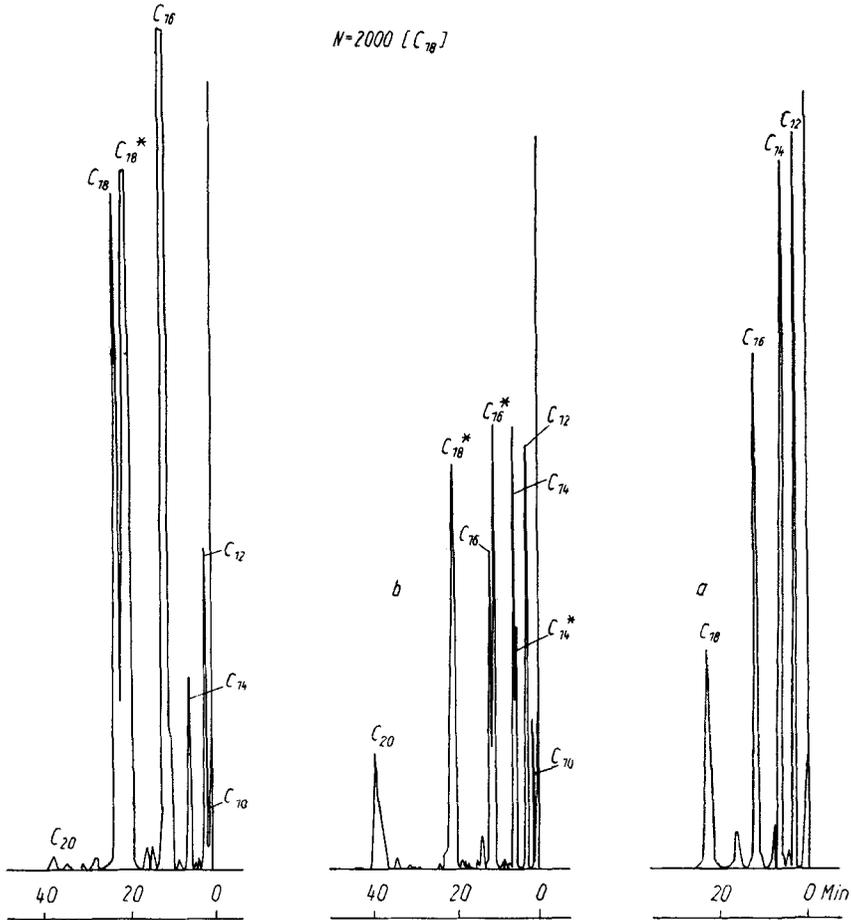


Abb. 2. a: Modellgemisch, Methyl ester der Fettsäuren C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} ; b: Methyl ester der Spermfettsäure ungehärtet; c: Methyl ester der Schweineschmalz-Fettsäure. 244°C , 1,00 atü, $46,8\text{ ml H}_2/\text{min}$, $5\ \mu\text{l}$, 3,30 m Apiezon-L auf Kieselgur. *: einmal ungesättigt

Abb. 2 veranschaulicht die Zerlegung der Methyl ester zweier Fettsäuren tierischer Herkunft, die gesättigte und ungesättigte Komponenten im Kettenlängenbereich C_{10} bis C_{20} enthalten. Die Trennung wurde auf Apiezonfett-L bei 244°C vorgenommen; die theoretische Trennstufenzahl der C_{18} -Komponenten ist 2000. Aus den Chromatogrammen 2b und 2c ist ersichtlich, daß eine Trennung der gesättigten und ungesättigten Komponenten C_{14} , C_{16} und C_{18} vorliegt.

Abb. 3 zeigt die Zerlegung des Methylresters eines Modellgemisches aus Fettsäuren C_6 — C_{22} , das unter anderem die vier C_{18} -Komponente (Stearin-, Öl-, Linol- und Linolensäure) enthält. Als stationäre Phase wurde Polyester DAEGS bei 195°C angewendet. Bemerkenswert ist hier die gute Trennung der 4 C_{18} -Komponenten, ungünstig ist jedoch die Überdeckung der Linolen- und Arachinsäure-Banden.

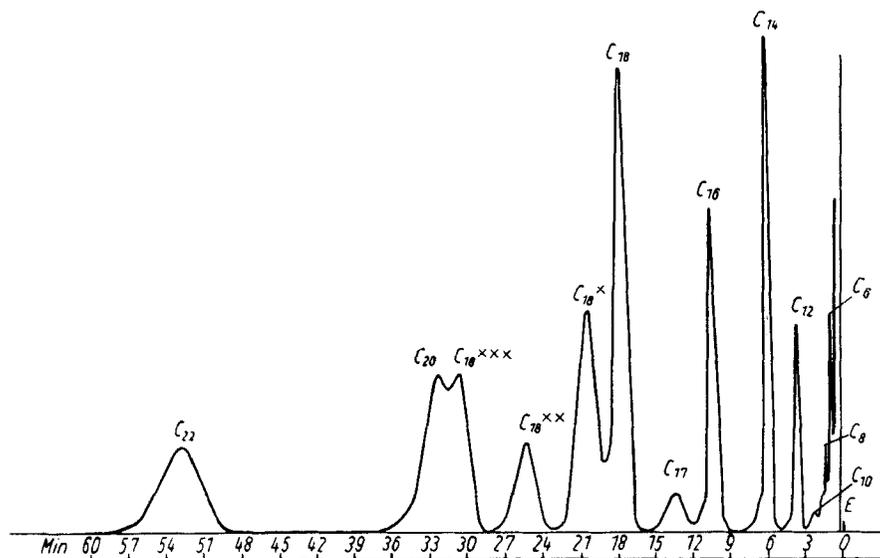


Abb. 3. Methyl ester eines Modellgemisches aus Fettsäuren C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{18}^* , C_{18}^{**} , C_{18}^{***} , C_{20} und C_{22} . 195°C , 0,50 atü, 135 ml H_2/min , 5 μl , Polyester DAEGS auf Sterchmanol. *: einmal ungesättigt, **: zweimal ungesättigt, ***: dreimal ungesättigt

Abb. 4 gibt die Trennung des aus Leinöl durch Alkoholyse gewonnenen Fettsäure-Methylresters wieder, die auf Polyester DAEGS bei 191°C vorgenommen wurde. Die Trennung der 4 C_{18} -Fettsäuren ist sehr gut. Die aus dem Gas-Chromatogramm abgeleitete Zusammensetzung in Flächen-% ist folgende: Palmitinsäure 7,0%, Stearinsäure 5,5%, Ölsäure 21,1%, Linolsäure 15,3%, Linolensäure 51,1% (Mittelwerte aus 2 Registrierkurven). Die Trennung dauerte bei der angegebenen Temperatur und dem Wasserstoff-Durchsatz rund 42 Minuten.

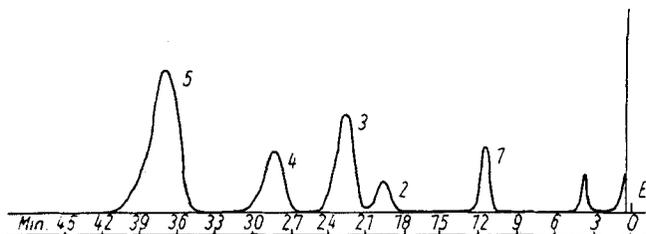


Abb. 4. Methyl ester der Leinöl-Fettsäuren (durch Alkoholyse gewonnen). 191°C , 0,52 atü, 140 ml H_2/min , 5 μl , Polyester DAEGS auf Sterchmanol

Abb. 5 wurde mit einem synthetischen Hauptlauf-Fettalkohol aus dem VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben auf Apiezonfett-L bei 261 °C aufgenommen. Aus der Registrierkurve ist ersichtlich, daß neben normalen Fettalkoholkomponenten auch andere Komponenten in geringem Maße enthalten sind. Der Fettalkohol wurde als solcher (d. h. nicht acetyliert) untersucht; die Eluierzeit beträgt rund 6 Minuten für die C₁₈-Komponente und etwa 19 Minuten für die letzte Komponente (C₂₂-).

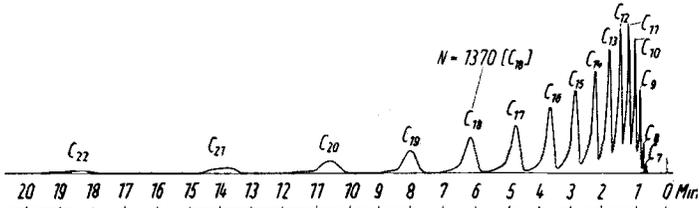


Abb. 5. Fettalkohol C₁₀—C₂₀ aus synthetischer Fettsäure [Paraffinoxydation]. 261 °C, 2,00 atü, 108 ml H₂/min, 5 µl, 3,30 m. Apiezon-L auf Kieselgur

Abb. 6 und 7 zeigen die Trennung des Nitrils aus Sonnenblumenöl-Fettsäure bzw. des primären Amins aus Spermöl-Fettsäure, die Komponenten zwischen C₁₀ und C₂₀ enthalten und auf Apiezonfett-L bei 275 °C vorgenommen wurde. Die C₁₈-Komponente wird dabei in 6 bis 7 Minuten eluiert.

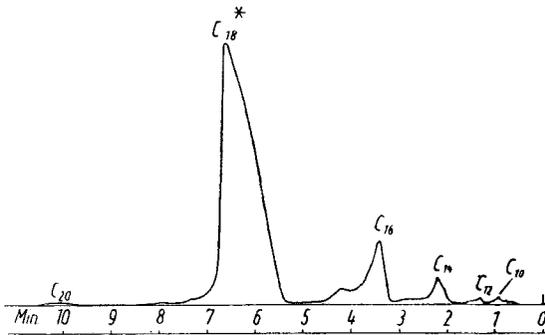


Abb. 6. Nitril C₁₈ roh aus Sonnenblumenöl. 276 °C, 2,00 atü, 106 ml H₂/min, 5 µl, 3,30 m. Apiezon-L auf Kieselgur. *: einmal ungesättigt

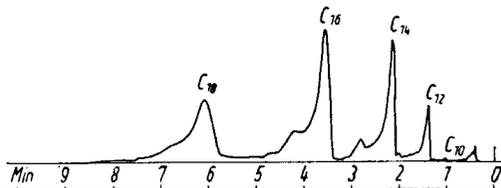


Abb. 7. Spermölammin primär. 276 °C, 2,00 atü, 106 ml H₂/min

Abb. 8 gibt die Zerlegung eines aus der sog. C₇—C₉-Fettsäurefraktion der Paraffinoxydation Rodleben destillativ gewonnenen sekundären Amins wieder, das symmetrische und unsymmetrische Komponenten zwischen C₄, C₄ und C₁₁, C₁₁ enthält. Eventuell noch

vorhandenes primäres Amin wird in der ersten Minute restlos eluiert. Verzweigt-kettige Komponenten in geringem Maß sind darin enthalten. Die Trennung erfolgte auf Apiezonfett L bei 276 °C.

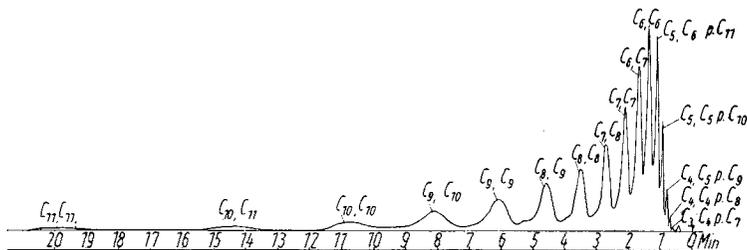


Abb. 8. Sek. Amin C_7 - C_9 aus synthetischer Fettsäure (Paraffinoxidation). 276 °C, 2,00 atü, 107 ml H_2 /min, 5 μ l, 3,30 m, Apiezon-L auf Kieselgur

Als Beispiele der Anwendung der Gas-Chromatographie bei der Analyse waschaktiver Substanzen werden folgende Abbildungen gezeigt, die sich mit der Analyse der Seifen, der Alkylsulfate und deren Salze bzw. der Sulfonsäuren und deren Salze befassen. Während die Registrierkurven der 1. und 2. Substanzgruppen in unserem Laboratorium aufgenommen wurden, sind die der 3. Gruppe einer in der letzten Zeit veröffentlichten Arbeit¹³⁾ entnommen worden.

Abb. 9 zeigt die Zerlegung der aus einer Kernseife durch Behandlung mit Mineralsäure gewonnenen Fettsäure, die zum größten Teil gesättigte und ungesättigte C_{16} - und C_{18} -Komponenten enthalten. Aus den darin enthaltenen Haupt- und Nebenkomponenten, die gerad- und ungeradzahlig sind und im Kettenlängengebiet C_9 - C_{20} liegen, können Rückschlüsse hinsichtlich der Arten der eingesetzten Fettsäuren, Fette oder Öle gezogen werden. Das Gas-Chromatogramm wurde auf Apiezonfett-L bei 248 °C gewonnen.

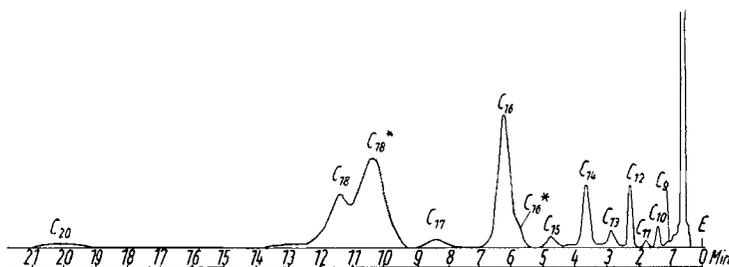


Abb. 9. Methylester der Fettsäure aus Kernseifen-Zersetzung. 248 °C, 2,00 atü, 88 ml H_2 /min, 5 μ l, 3,30 m, Apiezon-L auf Kieselgur. *: einmal ungesättigt

Abb. 10 veranschaulicht die Zusammensetzung des aus dem Rodlebener Waschmittel „Texapon-P-Paste“ durch Verseifung gewonnenen Fettalkohols, der gesättigte, gerad- und ungeradzahlige Komponenten im Kettenlängenbereich C_8 bis C_{21} enthält.

¹³⁾ J. J. KIRKLAND, Z. analyt. Chem. **32**, 11, 1391 (1960).

Die Untersuchung des zur Herstellung dieses Waschmittels verwendeten synthetischen C_{10} – C_{20} -Fettalkohole aus dem VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben führte zu einer wenig unterschiedlichen Zusammensetzung. Die Untersuchung wurde auf Apiezonfett-L bei 248 °C vorgenommen.

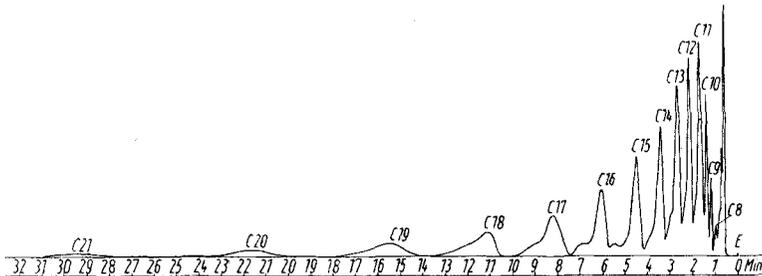


Abb. 10. Fettalkohol aus dem Waschmittel „Texapon-P-Paste“ durch Verseifung gewonnen. 248 °C, 2,00 atü, 88 ml H_2 /min, 5 μ l, 3,30 m, Apiezon-L auf Kieselgur

Abb. 11 gibt die Zerlegung des aus dem Rodlebener Waschmittel „Texapon-SX-Paste“ (ebenfalls ein Fettalkohol-Schwefelsäure-Ester) durch Verseifung gewonnenen Fettalkohols wieder, der vorwiegend gesättigte C_{14} -, C_{16} - und C_{18} -Komponenten enthält (sog. „Stenol“). Die Untersuchung erfolgte auch hier auf Apiezonfett-L bei 248 °C.

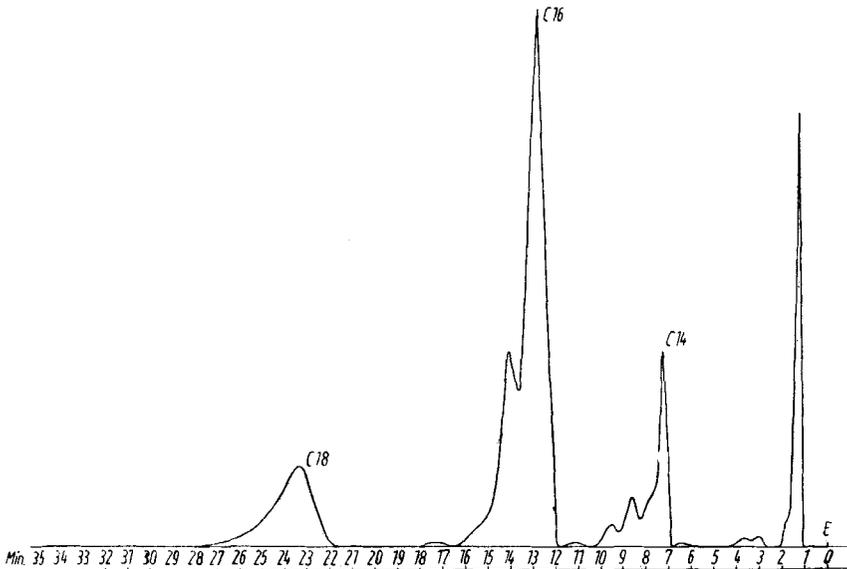


Abb. 11. Fettalkohol aus dem Waschmittel „Texapon-SX-Paste“ durch Verseifung gewonnen. 248 °C, 1,00 atü, 32 ml H_2 /min, 5 μ l, 3,30 m. Apiezon-L auf Kieselgur

Abb. 12 zeigt das Gas-Chromatogramm des aus dem Waschmittel „Fewa“ (Hersteller VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt) durch Verseifung gewonnenen Fettalkohols. Die darin enthaltenen, gesättigten, gerad- und ungeradzahigen Komponenten liegen im Kettenlängenbereich C_9 – C_{16} . Die Untersuchung erfolgte auf Polyester DAEGS bei 191 °C.

Abb. 13 und 14 befassen sich mit der Zerlegung der aus Sulfonsäuren und deren Salze durch Behandlung mit Thionylchlorid oder Phosgen und mit Dimethylformamid als Reaktionsbeschleuniger gewonnenen Sulfonylchloride. Die Trennung erfolgte auf Silikonfett bei 165 °C bzw. 180 °C mit Helium als Schlepplgas.

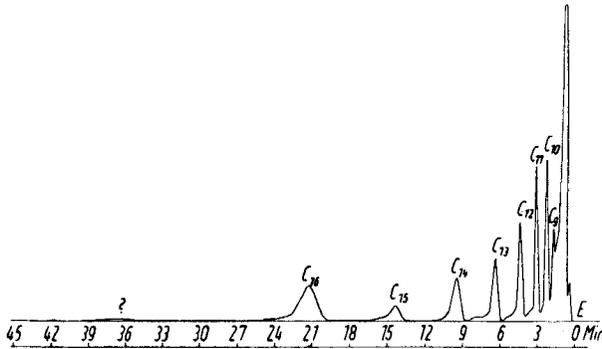


Abb. 12. Fettalkohol, aus dem Waschmittel „Fewa“ durch Verseifung gewonnen. 191 °C, 1,00 atü, 130 ml H₂/min, 5 µl, 1,60 m, 20% Polyester-DAEGS auf Sterchamol

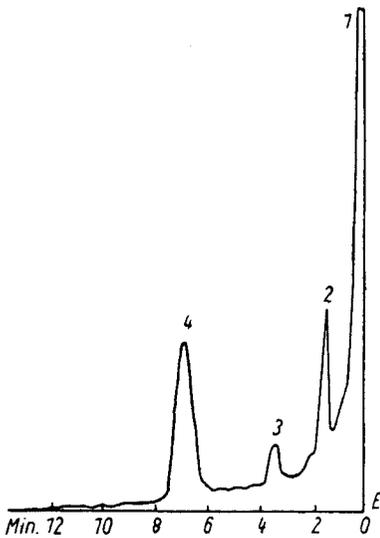


Abb. 13. Gemisch von Sulfonyl-Chloriden. 1. Lösungsmittel und Dimethylformamid; 2. Nicht identifiziert; 3. p-n-Butylbenzolsulfonsäure, Na-Salz; 4. n-Dodecylsulfonsäure, Na-Salz. 180 °C, 83 ml He/min, 0,66 m, Silikonfett auf Chromosorb. (Nach J. J. KIRKLAND, *Analyt. Chem.* **32**, 11, 1392)

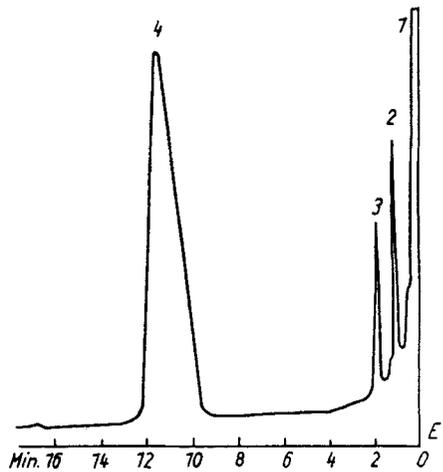


Abb. 14. Gemisch von Sulfonyl-Chloriden. 1. Lösungsmittel und Dimethylformamid; 2. Benzolsulfonsäure, Na-Salz; 3. p-Toluolsulfonsäure, Na-Salz; 4. 2-Naphthalinsulfonsäure, Na-Salz. 165 °C, 80 ml He/min, 0,66 m, Silikonfett auf Chromosorb. (Nach J. J. KIRKLAND, *Analyt. Chem.* **32**, 11, 1391)

Diese Methode wurde von uns an Gemischen aus p-Toluolsulfonsäure und Dodecylbenzol-Sulfonsäure, Na-Salz ausprobiert und bestätigt.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, daß die Untersuchung der Sulfonsäuren auch nach deren Überführung in Methyl-ester mittels Diazomethan vorgenommen werden kann¹³).

Von einer quantitativen Auswertung gaschromatographischer Registrierkurven wurde im Rahmen dieser Darstellung (abgesehen von Abb. 4) Abstand genommen; sie erfolgt in unserem Laboratorium in üblicher Art und Weise unter Anwendung von Modellgemischen, halb-logarithmischen Darstellungen und nötigenfalls von inneren Standards.

6. Schlußfolgerungen

Aus diesen Ausführungen ergibt sich, daß die Gas-Chromatographie und insbesondere die Hochtemperatur-Gas-Chromatographie schnell und genau wichtige Auskünfte über die Zusammensetzung und den Reinheitsgrad der bei der Herstellung waschaktiver Stoffe und Textilhilfsmittel eingesetzten Rohstoffe, der daraus gewonnenen Vor- und Zwischenprodukte, ja sogar mancher Endprodukte, zu verschaffen und somit gute Dienste zu leisten vermag.

Abgesehen davon erscheint der Einsatz der Gas-Chromatographie bei der Prüfung fertiger, handelsüblicher Wasch- und Textilhilfsmittel in manchen Fällen als durchaus denkbar und nützlich.

Rodleben, Forschungslaboratorium des VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1961.