

Gaschromatographische Bestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe an silbersalzhaltigen Trennsäulen

2. Mitt. Quantitative Trennung aller bindungsisomeren *n*-Octene, *n*-Hexine und Hexadiene mit konjugierten und kumulierten Doppelbindungen*

Im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet höhermolekularer Olefine berichteten wir bereits früher über die gaschromatographische Bestimmung aller bindungsisomeren *n*-Octene^{1,2}. Die Trennung wurde mit Hilfe von Säulenfüllungen, die Silbernitrat enthielten, durchgeführt. Diese Trennungen waren zwar quantitativ, die Retentionszeiten jedoch sehr lang. Auf der Suche nach neuen, besseren Phasen für die Trennung der isomeren *n*-Undecene setzten wir u.a. statt Silbernitrat Silberborfluorid ein. Mit dieser Säule konnten wir bei der Trennung isomerer *n*-Octene bei gleichbleibender Auflösung die Analysendauer um 60 Min. verkürzen.

Apparatives

Gaschromatograph: Research Specialties, Modell 600 (Nachfolger Warner-Chilcott).

Trennsäule: Material V4A; Länge 18 m; Innendurchmesser 4.75 mm.

Detektor: FID.

Schreiber: Honeywell 1 mV.

Säulenfüllung: Als Träger diente Chromosorb R, 60–80 mesh, das mit 25 % einer kalt gesättigten Lösung von AgBF₄ in β,β'-Oxydipropionitril belegt wurde. Das Silberborfluorid, das als 40 % wässrige Lösung von der Chemischen Fabrik E. Rühl, Friedrichsdorf/Taunus, bezogen wurde, musste vor seiner Verarbeitung im Rotavapor eingedampft und über Phosphorpentoxid getrocknet werden.

*Trennung der stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Octene*

Gegenüber der Trennung von *n*-Octenen mit Hilfe von silbernitrathaltigen Säulen beobachteten wir — von der Verkürzung der Analysenzeit (s.o.) abgesehen — eine kürzere Retentionszeit des *n*-Octen-(1), das jetzt zwischen den *trans*-*n*-Octenen einerseits und den *cis*-*n*-Octenen andererseits aus der Säule austritt (Fig. 1, Tabelle I).

*Trennung der stellungsisomeren *n*-Hexine und Hexadiene mit konjugierten und kumulierten Doppelbindungen nebeneinander*

Eine quantitative Analyse von Gemischen aus *n*-Hexinen und stellungs- und konfigurationsisomeren Hexadienen (ausser denen mit isolierten Doppelbindungen) war nur gaschromatographisch möglich. Bei den aus der Literatur bekannten Arbeiten^{3–6} wurden für die Trennung von Hexadienen AgNO₃-Äthylenglykol bzw. Diäthylenglykol verwendet. Auch wir arbeiteten zunächst mit der bereits beschriebenen silbernitrathaltigen Säulenkombination¹. Eine quantitative Trennung konnten wir mit Hilfe dieser Säule nicht erreichen. Da wir bei den Analysen der *n*-Octene mit der o.a. AgBF₄-β,β'-Oxydipropionitril-Säule sehr gute Ergebnisse erzielt hatten, verwendeten wir diese ebenfalls für die Trennung des Hexadien-Hexin-Gemisches. Die Trennung gelang — mit Ausnahme des Hexin-(1). Dieses wird in der Säule

* 1. Mitt. siehe Lit. 1.

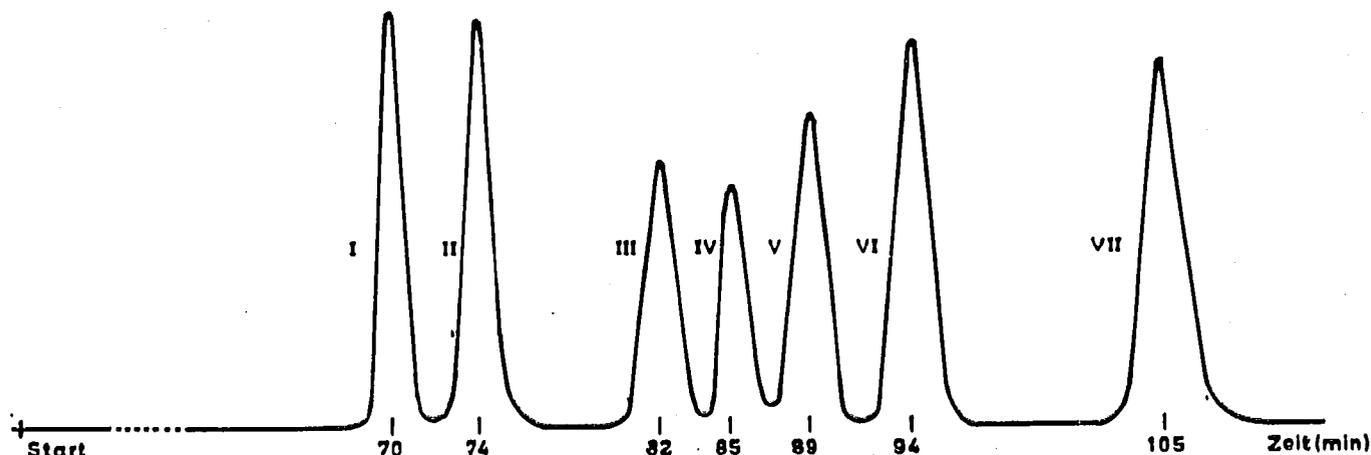


Fig. 1. Gaschromatogramm der sieben *n*-Octene. Säulentemperatur: 62°; Verdampfertemperatur: 155°; Trägergas: Helium; Gasvordruck: Helium 42 p.s.i.; Wasserstoff: 10 p.s.i.; Luft: 10 p.s.i.; Durchfluss: Helium 43 ml/min; Einspritzmenge: 0.6 μ l. I = *trans-n*-Octen-(4); II = *trans-n*-Octen-(3); III = *trans-n*-Octen-(2); IV = *n*-Octen-(1); V = *cis-n*-Octen-(4); VI = *cis-n*-Octen-(3); VII = *cis-n*-Octen-(2).

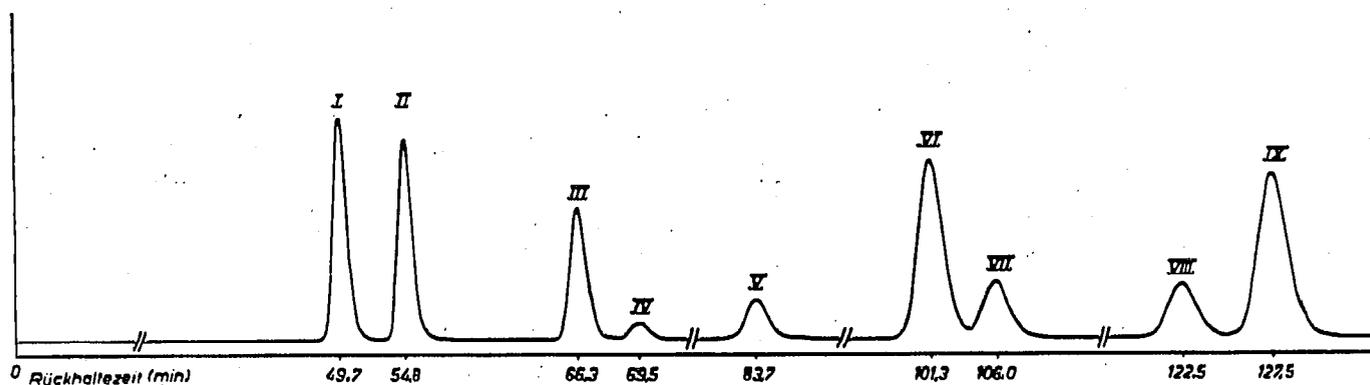


Fig. 2. Gaschromatogramm der stellungsisomeren Hexadiene mit konjugierten und kumulierten Doppelbindungen und der Hexene. I = Hexadien-(2,3); II = Hexadien-(1,2); III = *trans*-Hexadien-(1,3); IV = *cis*-Hexadien-(1,3); V = *trans,trans*-Hexadien-(2,4); VI = Hexin-(3); VII = *cis,trans*-Hexadien-(2,4); VIII = *cis,cis*-Hexadien-(2,4); IX = Hexin-(2).

TABELLE I

GEGENÜBERSTELLUNG DER THEORETISCHEN WERTE EINES TESTGEMISCHES MIT DEN GASCHROMATOGRAPHISCH ERMITTELTEN

<i>n</i> -Octen	Eingew. (Gew.-%)	Gefunden (Gew.-%)	Differenz
<i>trans</i> -Octen-(4)	14.3	14.8	+ 0.5
<i>trans</i> -Octen-(3)	14.5	14.4	- 0.1
<i>trans</i> -Octen-(2)	14.5	13.8	- 0.7
Octen-(1)	14.5	14.9	+ 0.4
<i>cis</i> -Octen-(4)	13.4	14.2	+ 0.8
<i>cis</i> -Octen-(3)	14.1	14.2	+ 0.1
<i>cis</i> -Octen-(2)	14.7	13.7	- 1.0

quantitativ als Silbersalz absorbiert, das sich erst oberhalb 100° zersetzt, bei einer Temperatur also, die weit über der für diese Trennung benötigten liegt. Trotz dieser Tatsache konnten wir — selbst nach zahlreichen Analysen — keine Beeinträchtigung der Säule feststellen. Die Identifizierung der einzelnen Hexin- und Hexadien-Peaks erfolgte durch Anreicherung der Proben mit Reinsubstanzen (Fig. 2).

Trennung des n -Hexin-(I) von den isomeren Hexinen und Hexadienen

Wie bereits erwähnt, gelang mit Hilfe der AgBF_4 -Säule eine ausgezeichnete Trennung der Hexadiene und Hexine bis auf das n -Hexin-(I). Da eine vorherige Abtrennung durch Destillation oder Ausfällung als Salz vom Typ $\text{RC}\equiv\text{CAg}\cdot\text{AgNO}_3^{7-9}$ nicht erreicht werden konnte, wurde auch hier versucht, die Bestimmung gaschromatographisch durchzuführen.

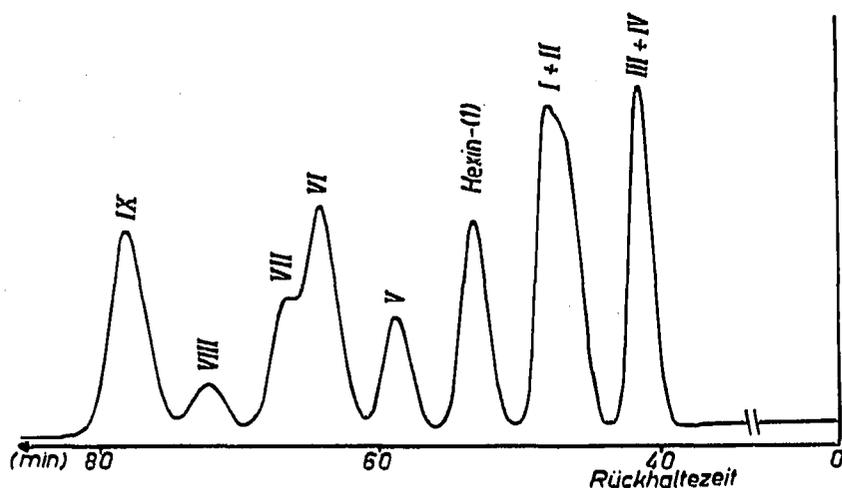


Fig. 3. Gaschromatogramm der Trennung des n -Hexin-(I) von den übrigen stellungsisomeren n -Hexinen und Hexadienen. Die Zahlen an den Peaks beziehen sich auf die Beschriftung in Fig. 2.

Dazu verwendeten wir eine silbersalzfreie Säule (Ucon LB 550 X), mit deren Hilfe wir das Hexin-(I) einerseits und die Summe der übrigen Hexine und Hexadiene bestimmen konnten (Fig. 3).

Nachstehend sind die Bedingungen für die Abtrennung des n -Hexin-(I) von den übrigen Isomeren aufgeführt.

Gaschromatograph: Research Specialties Co., Modell 600 (Nachfolger Warner-Chilcott).

Trennsäule: Material V4A; Länge 5 m; Innendurchmesser 4.75 mm; Füllung Ucon LB 550 X, 20% auf Chromosorb R (45–60 mesh).

Temperatur: Säule 43° ; Verdampfer 120° ; Detektor 160° ; Auslass 100° .

Detektor: Katharometer.

Trägergas: Helium.

Schreiber: Honeywell 1 mV.

TABELLE II

QUANTITATIVE ANALYSE VON TESTGEMISCHEN EINIGER ISOMERER HEXADIENE UND HEXINE

Kohlenwasserstoff	Test I (Gew.-%)			Test II (Gew.-%)		
	Eingew.	Gef.	Differenz	Eingew.	Gef.	Differenz
n-Hexin-(1)	11.7	11.9	+ 0.2	12.3	12.6	+ 0.3
n-Hexin-(2)	43.7	44.6	+ 0.9	14.1	15.1	+ 1.0
n-Hexin-(3)	17.5	17.4	— 0.1	9.1	9.1	—
Hexadien-(1,2)	7.3	7.4	+ 0.1	2.9	2.8	— 0.1
Hexadien-(2,3)	8.6	8.4	— 0.2	6.9	6.8	— 0.1
cis,trans-Hexadien-(2,4)	11.1	10.2	— 0.9	54.7	53.8	— 0.9

Tabelle II gibt einen Vergleich zwischen vorgegebenen und gefundenen Konzentrationen einiger stellungsisomerer Hexine und Hexadiene unter Verwendung beider Säulen. Die Auswertung erfolgte mit einem halbautomatischen Integrator der Firma Technicon.

Institut für Technische Chemie, Technische Hochschule
Aachen (Deutschland)

E. BENDEL
B. FELL
W. GARTZEN
G. KRUSE

- 1 E. BENDEL, M. KERN, R. JANSSEN UND G. STEFFAN, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 905; *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 1 (1962) 599.
- 2 F. ASINGER, B. FELL UND P. KRINGS, *J. Prakt. Chem.*, [4] 29 (1965) 173.
- 3 B. SMITH UND R. OHLSON, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 351.
- 4 B. SMITH, R. OHLSON UND G. LARSON, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 436.
- 5 B. SMITH UND R. OHLSON, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 1463.
- 6 B. SMITH, G. LARSON UND J. RYDEN, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 313.
- 7 C. D. HURD UND R. E. CHRIST, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2161.
- 8 A. J. HILL UND F. TYSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 176.
- 9 BEHAL, *Ann. Chim. Phys.*, [6] 15 (1888) 424.

Eingegangen den 28. Juli 1967

J. Chromatog., 31 (1967) 531-534