

POLYGLYCERIN UND DESSEN VERÄTHERUNGSPRODUKTE ALS GC-TRENNPHASEN

I. MITT. POLYGLYCERIN

F. FALK UND P. DIETRICH

*Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof (D.D.R.)*

(Eingegangen den 10. Oktober 1967)

SUMMARY

Polyglycerol and its ethers as liquid phases in gas chromatography. I. Polyglycerol

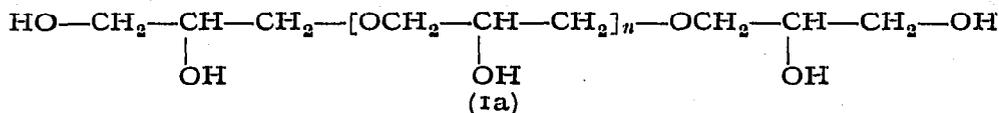
The application and preparation of polyglycerol as liquid phase is described. It is especially suitable for the separation of fatty alcohols, diols and other aliphatic compounds containing hydroxy groups.

Die gaschromatographische Trennung der kürzer- und mittelkettigen Alkohole bereitet keine Schwierigkeit. Es stehen hierfür in beträchtlicher Anzahl Trennphasen zur Verfügung (Polyester; Mono-, Di- und Polyole). Am besten eignen sich Diglycerin, niedrigmolekulare Polyäthylen- bzw. Polypropylenglykole und Hydroxyamine vom Typ Quadrol. Diese enthalten neben Äthersauerstoff bzw. Aminostickstoff freie Hydroxylgruppen. Die ausgezeichneten Trenneigenschaften dieser Phasen basieren auf stark wirksamen Orientierungskräften. Von besonderer Bedeutung sind die Protonen-Donator- und Protonen-Akzeptor-Eigenschaften dieser Flüssigphasen. Es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus, die bevorzugt zu Assoziaten zwischen Flüssigphase und den zu verteilenden Alkoholen führen. Sie unterdrücken die Eigenassoziation der zu verteilenden Alkohole. Die Folge ist, dass diese praktisch als Einzelmoleküle die Säule durchwandern und nahezu in Gauss-Verteilungskurven eluiert werden.

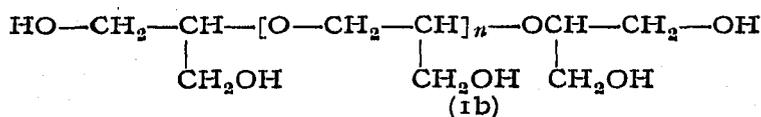
Zur GC-Analyse der langkettigen Alkohole ($>C_{10}$) sind die erwähnten Phasen infolge ihrer erheblichen Flüchtigkeit bei höheren Temperaturen nur noch bedingt tauglich oder sogar ungeeignet. Die vielfach empfohlenen Polyäthylenglykole mit Molgewichten zwischen 10,000 und 20,000 sowie Polyester enthalten nur wenig freie Hydroxyle. Sie fungieren im wesentlichen nur als Protonenakzeptoren. Bei Trenntemperaturen, die etwa 100° und mehr unter den Siedepunkten von Fettalkoholen, Diolen und anderen hydroxylhaltigen Substanzen liegen, werden deren Assoziatbildung mit Äthergruppen der Phase nur ungenügend getrennt. Die Durchbruchberge in den Elutionskurven zeigen erhebliche tailings. Zur Steigerung der Trennleistungen und Verminderung bzw. Beseitigung von tailings für stark assoziierende Verbindungen, wie Fettsäuren, wurden die Carbowaxe mit organischen

Säuren modifiziert. Verschiedentlich wurden sie auch zur Analyse von Substanzen mit alkoholischen Hydroxylgruppen empfohlen. Hierbei ist mit Veresterungs- bzw. Dehydratisierungsreaktionen zu rechnen, die zu fehlerhaften Analysenwerten führen.

Für die gaschromatographische Analyse langkettiger hydroxylhaltiger Verbindungen sollten sich hochpolymere, temperaturbeständige Hydroxyäther eignen. Für diesen Zweck erschien uns Polyglycerin als geeigneter Vertreter. Sieht man von den Endgruppen ab, so sind in dieser Verbindung gleich viele Äthersauerstoffe als Protonenakzeptoren und freie Hydroxylgruppen als Protonendonatoren nach folgenden Formelbildern enthalten.

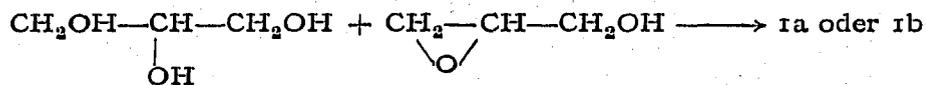


oder



Das Polyglycerin ist den niedermolekularen Carbowaxen und den eingangs erwähnten Spezialphasen für kurzkettige Alkohole ähnlich und enthält ausreichend Hydroxylgruppen zur Assoziatbildung.

Polyglycerin ist durch Reaktion von Glycerin und Glycid (1-Hydroxy-2,3-epoxypropan) in Gegenwart basischer oder saurer Katalysatoren zugänglich. Der mittlere Polymerisationsgrad hängt nur vom Molverhältnis der beiden Reaktionspartner ab.



Durch teilweise oder völlige Verätherung, Cyanäthylierung oder Veresterung der Hydroxyle lassen sich aus Polyglycerin Verteilerphasen mit unterschiedlichen Lösungs- und Polaritätseigenschaften synthetisieren. Diese neuen Phasen und ihre Trenneigenschaften werden von uns in folgenden Publikationen beschrieben. Zunächst soll über die Verwendung von Polyglycerin als gaschromatographische Verteilerflüssigkeit berichtet werden.

EXPERIMENTELLES

Polyglycerin

1 Mol frisch destilliertes Glycerin (wasserfrei) wird mit 10 ml 4 N Natrium-methylatlösung unter Rühren versetzt. Anschliessend wird das Methanol bei 12 Torr und 80° abgezogen. Bei 150–160° werden unter starkem Rühren und Einleiten von Schutzgas 20–50 Mole Glycid langsam zugetropft.

Unter weiterem Einleiten von Schutzgas lässt man 6 Std. nachreagieren. Anschliessend wird der basische Katalysator bis pH 7.5 neutralisiert, das Reaktions-

TABELLE I

 $R_{t(\text{rel})}$ DER *n*-ALKANOLE-(1), BEZOGEN AUF *n*-PENTANOL-(1), *n*-DECANOL-(1) UND *n*-TETRADECANOL-(1), BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (°C)

	80°	100°	120°	140°	160°	180°	200°	220°
C ₂	0.28	0.32						
C ₃	0.42	0.47						
C ₄	0.63	0.67						
C ₅	1.00	1.00	0.15	0.19	0.24			
C ₆	1.55	1.48	0.22	0.26	0.32			
C ₇	2.39	2.18	0.32	0.36	0.43			
C ₈		3.25	0.47	0.51	0.58	0.16	0.19	0.22
C ₉			0.68	0.72	0.77	0.22	0.25	0.28
C ₁₀			1.00	1.00	1.00	0.30	0.33	0.37
C ₁₁			1.50	1.42	1.33	0.41	0.44	0.47
C ₁₂			2.21	1.99	1.77	0.55	0.58	0.61
C ₁₃				2.81	2.43	0.75	0.77	0.79
C ₁₄				4.04	3.29	1.00	1.00	1.00
C ₁₅					4.50	1.40	1.34	1.30
C ₁₆					6.10	1.89	1.77	1.68
C ₁₇							2.37	2.16
C ₁₈							3.16	2.81
C ₁₉							4.12	3.59
C ₂₀							5.41	4.64
C ₂₁								5.91
C ₂₂								6.31
C ₂₃								—
C ₂₄								9.90
C ₁₈ =								3.08
C ₁₈ = =								3.76
C ₁₈ = = =								4.67

TABELLE II

 $R_{t(\text{rel})}$ DER *n*-ALKANOLE-(2), BEZOGEN AUF *n*-TETRADECANOL-(2), BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (°C)

	160°	180°	200°
C ₆	0.05		
C ₇	0.09		
C ₈	0.14	0.18	
C ₉	0.20	0.25	
C ₁₀	0.26	0.32	0.39
C ₁₁	0.38	0.43	0.48
C ₁₂	0.51	0.57	0.62
C ₁₃	—	—	—
C ₁₄	1.00	1.00	1.00
C ₁₅	1.45	1.38	1.32
C ₁₆	2.03	1.90	1.68
C ₁₇	—	—	—
C ₁₈	3.95	3.35	2.79
C ₁₉		4.41	3.75
C ₂₀		5.93	4.87
C ₂₁			—
C ₂₂			8.10

TABELLE III

$R_{t(\text{rel})}$ DER *n*-ALKANOLE-(3), BEZOGEN AUF *n*-TETRADECANOL-(3), BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (°C)

	160°	180°	200°
C ₆	0.06		
C ₇	0.09		
C ₈	0.14	0.17	
C ₉	—	—	
C ₁₀	0.26	0.30	0.35
C ₁₁	0.34	0.41	0.45
C ₁₂	0.51	0.54	0.59
C ₁₃	0.72	0.74	0.77
C ₁₄	1.00	1.00	1.00
C ₁₅	—	—	—
C ₁₆	2.04	1.85	1.73
C ₁₇	2.89	2.49	2.25
C ₁₈	4.08	3.38	2.96
C ₁₉	—	—	—
C ₂₀	—	6.21	5.06

produkt in Stickstoffatmosphäre auf 200° erhitzt und von flüchtigen Anteilen bei 0.1–0.01 Torr befreit¹.

Polyglycerin wurde bei allen Ansätzen als zähe, gelbliche Flüssigkeit in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Trotz langen Stehens unter völligem Feuchtigkeitsausschluss bei Temperaturen um 0° zeigten sich keine Kristallbildungen. Die mittleren Molgewichte der erhaltenen Polymeren, viskosimetrisch bestimmt nach¹, lagen allgemein höher als die aus den Molmengen berechneten und die von YOSHINO *et al.* gefundenen. Wir führen dies darauf zurück, dass die erhaltenen Produkte bei der Nachbehandlung wesentlich höher erhitzt wurden. Es musste mit einer Weiterkondensation gerechnet werden. Auf Grund der völligen Löslichkeit in Wasser kann jedoch eine vernetzende Polykondensation ausgeschlossen werden.

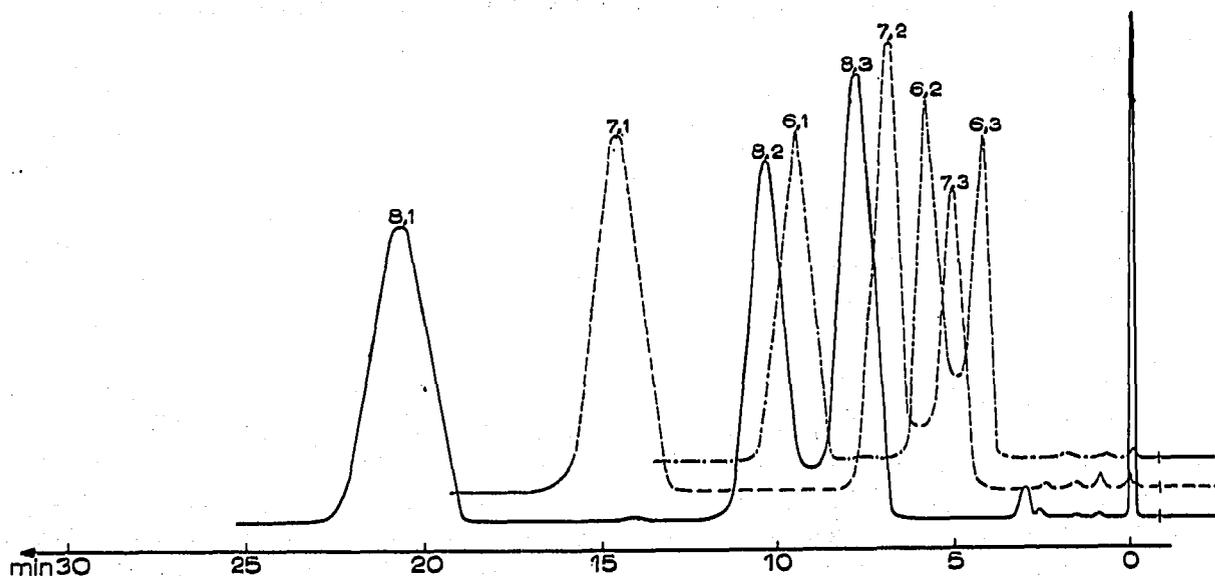


Fig. 1. Trennung der *n*-Alkanole-(1), -(2) und -(3) im Kettenlängenbereich C₆–C₈; 100°; H₂, 3.75 l/h; Dosiertemp., 290°; je 1 μl.

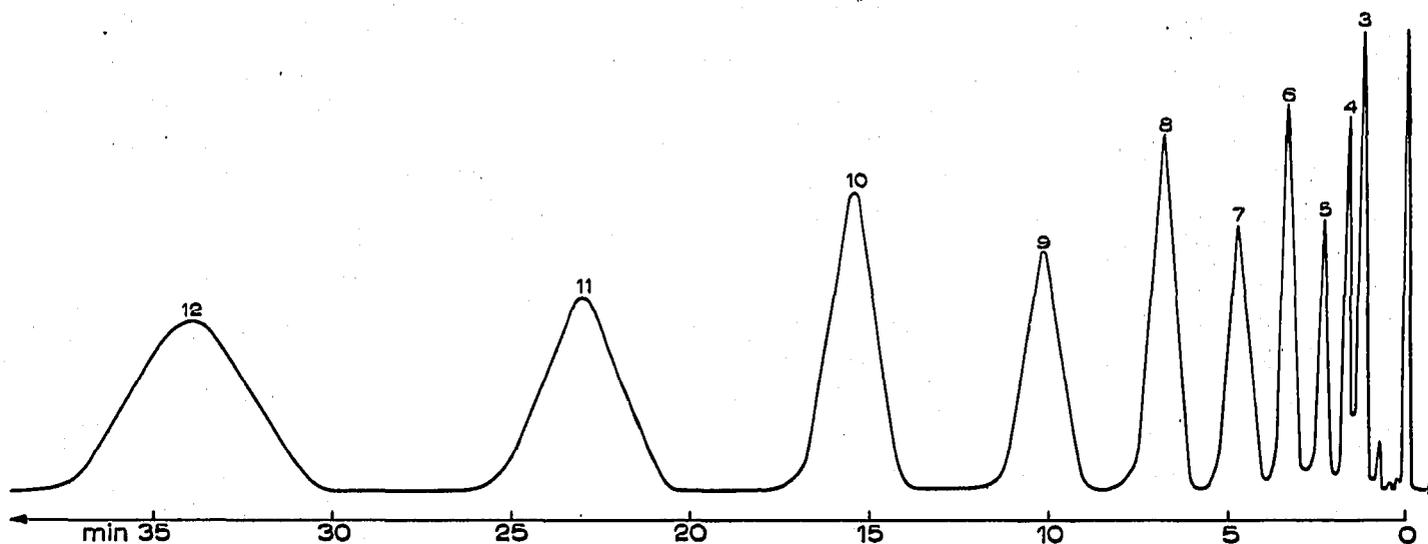


Fig. 2. Trennung der C_3 bis C_{12} -*n*-Alkanole-(1); 120° ; H_2 , 3.85 l/h; Dosiertemp., 300° ; $2 \mu\text{l}$.

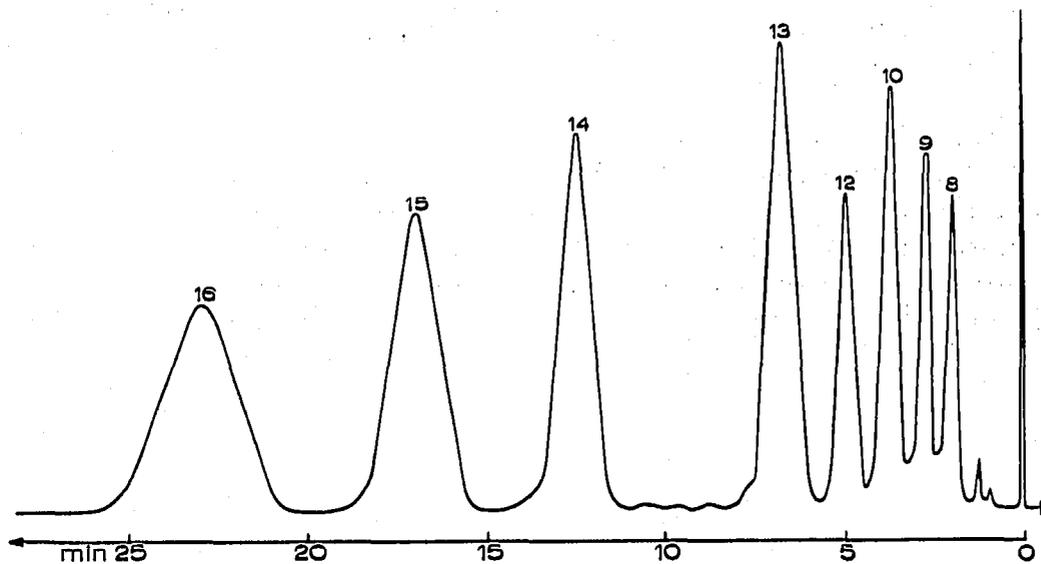


Fig. 3. Trennung der C_8 bis C_{16} -*n*-Alkanole-(1); 160° ; H_2 , 3.9 l/h; Dosiertemp., 360° ; $2.5 \mu\text{l}$.

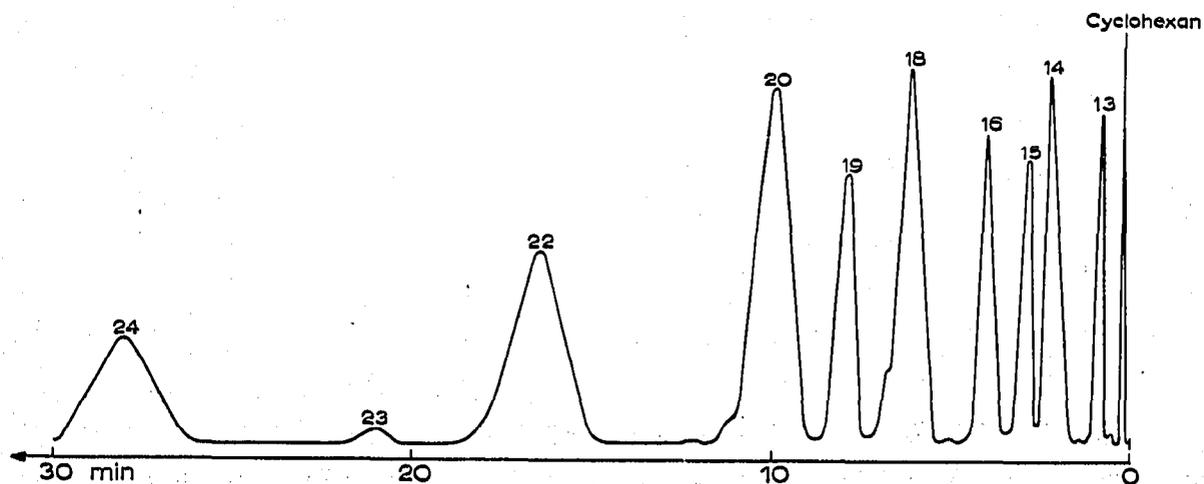


Fig. 4. Trennung der C_{12} bis C_{24} -*n*-Alkanole-(1); 200° ; H_2 , 4.5 l/h; Dosiertemp., 400° ; $3.4 \mu\text{l}$.

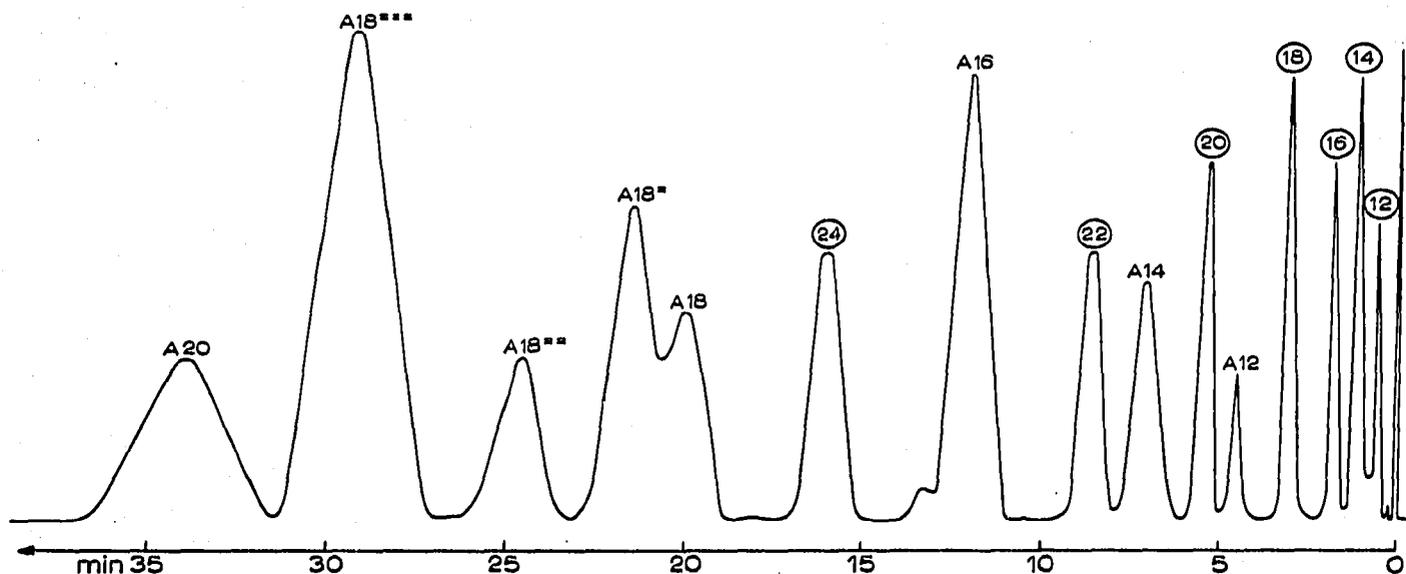


Fig. 5. Trennung von *n*-Fettalkoholen A und Paraffinen O; 200°; H₂, 4.2 l/h; Dosiertemp., 400°; 3.5 μl; Säulenlänge, 3.20 m (Kettenlänge der Paraffine und Alkohole durch Zahlenangabe; Grad der Ungesättigtheit durch =).

Herstellung der Trennphasen und der Trennsäulen

Als Träger wurde Sterchamol eingesetzt. Letzteres war mehrfach mit Natronlauge und Salzsäure behandelt, neutral gewaschen, 10 Std. bei 1,000° gegläht und auf eine Korngröße von 0.20 bis 0.25 mm ausgesiebt worden. Pro 100 g Träger wurden 20 g Polyglycerin in 150 ml abs. Methanol gelöst. Die Präparation erfolgte nach der Fritten-Methode². Die Phase wurde bei 12 Torr und 100° vom Lösungsmittel befreit.

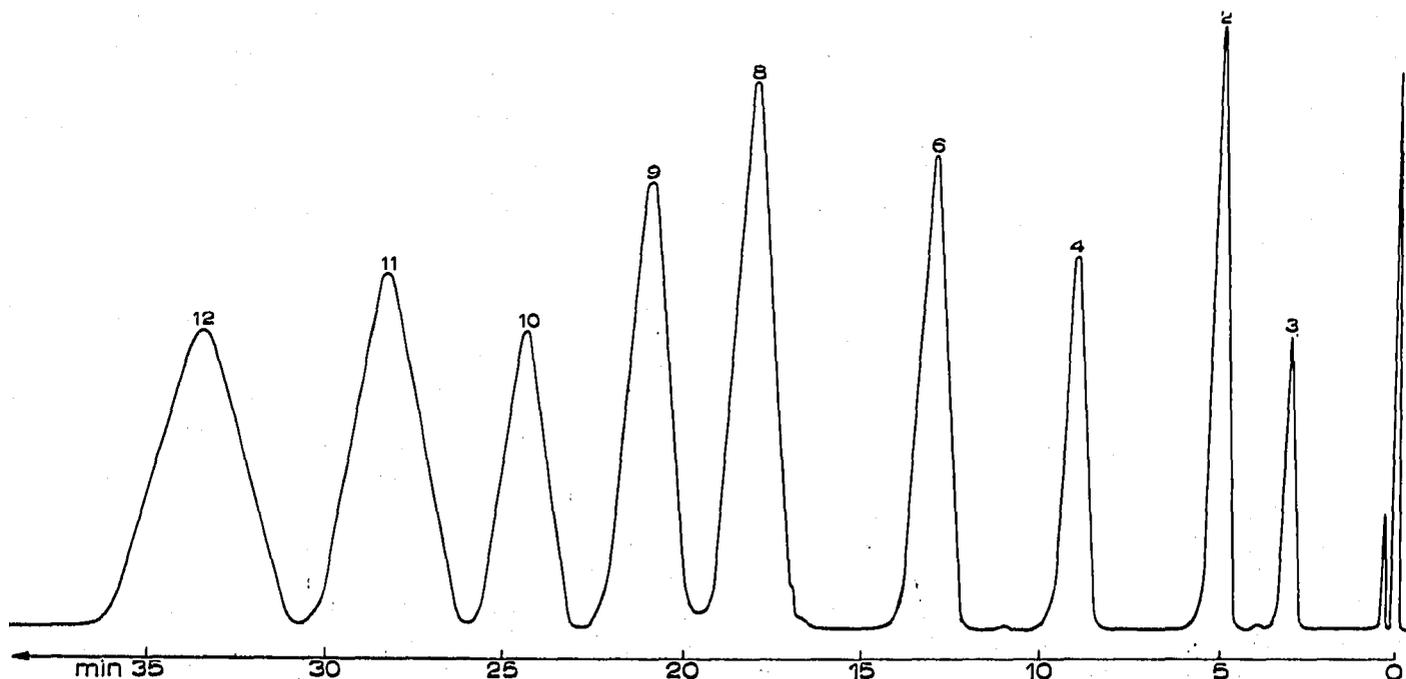


Fig. 6. Trennung der *n*- α,ω -Alkandiole (C₂, C₄, C₆, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂) und Propandiol-(1,2); 200°; H₂, 8.1/h; Dosiertemp., 400°; 3.4 μl.

100 g der so präparierten Phase wurden 20 Stunden lang im Ölbad bei 200° unter Schutzgas bei 0.01–0.02 Torr gealtert.

Der Abdampfverlust betrug weniger als 0.5 %.

Die zwischengeschaltete Kühlfalle enthielt keine Zersetzungsprodukte.

Nach üblichen Methoden gereinigte Kupfersäulen wurden jeweils mit gleichen Mengen stationärer Phase gefüllt und im Wasserstoffstrom bei 210° gealtert. Während der Alterung wurden die Säulen mehrmals mit Fettalkohol-Gemischen beschickt. Nach max. 3–5 Std. ergab der Schreiber konstante Null-Linien. Die Polyglycerine zeigten bei Temperaturen bis 225° keine Zersetzungserscheinungen. An einer Testphase wurden ca. 500 Alkoholgemische analysiert. Die Trennwirkung hatte sich nach dieser Zeit praktisch nicht geändert.

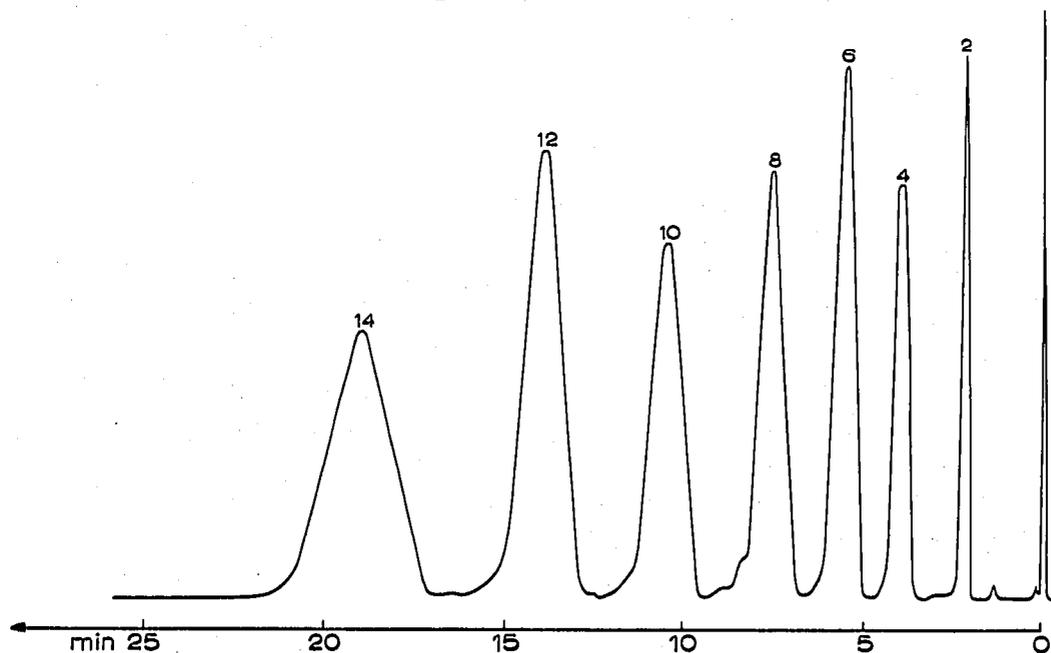


Fig. 7. Trennung der geradzahligen C_2 bis C_{14} - n - α,ω -Alkandiole; 220°; H_2 , 8.4 l/h; Dosiertemp., 430°; 5.2 μ l; Säulenlänge, 1.20 m.

TABELLE IV

$R_{t(\text{rel})}$ DER α,ω -DIOLE, BEZOGEN AUF n -HEXANDIOL-(1,6), BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (°C)

	190°	200°	210°	220°
C_2	0.32	0.33	0.35	0.37
C_3	0.46	0.48	0.51	0.54
C_4	0.67	0.68	0.70	0.73
C_5	0.83	0.84	0.85	0.86
C_6	1.00	1.00	1.00	1.00
C_7	1.22	1.18	1.15	1.13
C_8	1.45	1.40	1.37	1.34
C_9	1.72	1.65	1.60	1.55
C_{10}	2.05	1.95	1.85	1.80
C_{11}	2.47	2.30	2.18	2.10
C_{12}	2.95	2.72	2.58	2.42
C_{13}				
C_{14}			3.55	3.25

TABELLE V

QUANTITATIVE ANALYSE EINES EINGEWOGENEN GEMISCHES DER C₂ BIS C₁₂- α,ω -DIOLE

α,ω -Diol	% Einwaage	Gefunden in vier Analysen				Mittelwert
		1	2	3	4	
Äthan-	5.2	5.4	5.4	5.0	5.1	5.20
Butan-	5.9	6.1	6.2	6.3	6.0	6.15
Hexan-	10.4	10.6	10.4	10.2	10.6	10.45
Octan-	16.6	16.3	16.2	16.5	16.4	16.35
Nonan-	16.0	16.2	16.5	15.8	16.3	16.20
Decan-	12.3	12.6	12.0	12.5	12.3	12.35
Undecan-	17.1	16.8	17.0	17.5	17.3	17.15
Dodecan-	16.5	16.4	16.3	16.2	16.0	16.20

Gerät

Für alle gaschromatographischen Analysen wurden Eigenbaugeräte mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (Firma Zimmermann, Leipzig) und Kompensationsbandschreiber 0–2 mV (VEB Messgeräte- und Armaturenwerke Karl Marx, Magdeburg) verwendet. Die Dosiersysteme enthielten stufenlos regelbare Heizungen. Die Probegabetemperaturen lagen bei allen Analysen *ca.* 20–50° über den Siedepunkten der Substanzen. Als Trennsäulen wurden Elektrolytkupferrohre mit einem Durchmesser von 6 mm verwandt. Die Länge betrug, wenn in den gezeigten Chromatogrammen nicht anders vermerkt, 2,000 mm.

Als Trägergas wurde Elektrolytwasserstoff eingesetzt. Die Temperaturkonstanz der Geräte betrug $\pm 0.5^\circ$ bei Temperaturen um 200°.

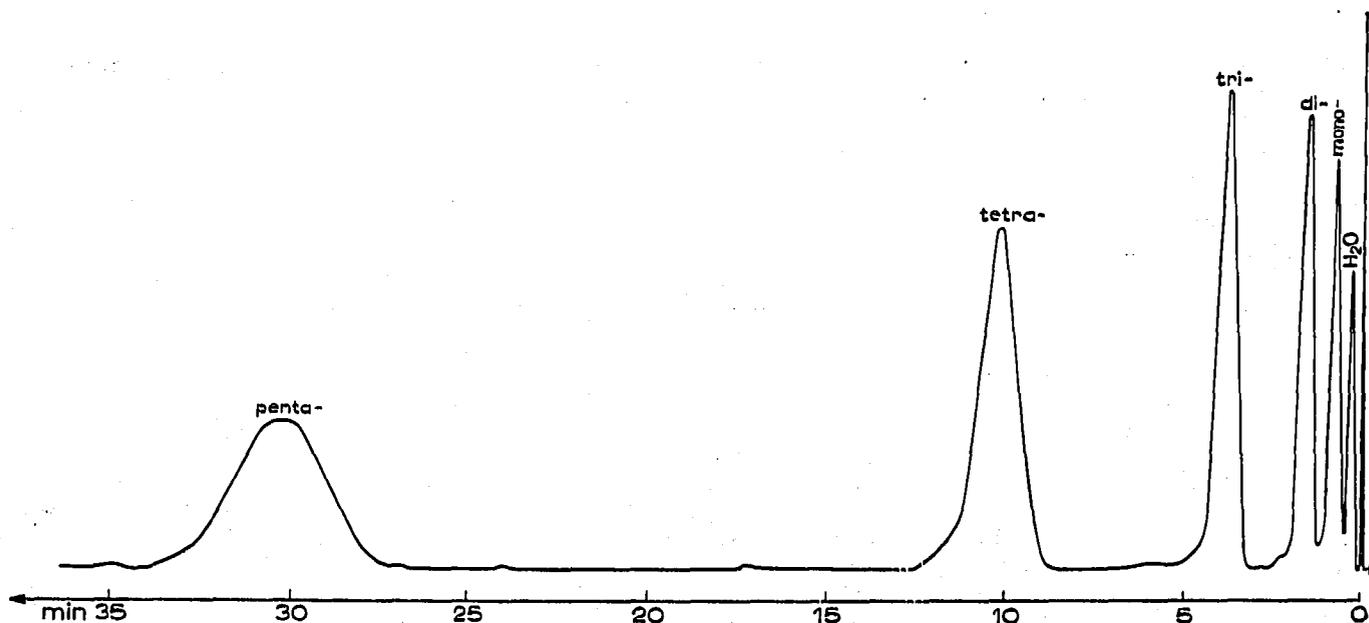


Fig. 8. Trennung von Äthylenglykol, Di-, Tri-, Tetra- und Pentaäthylenglykol; 210°; H₂, 9 l/h; Dosiertemp., 430°; 5 μ l; Säulenlänge, 0.55 m.

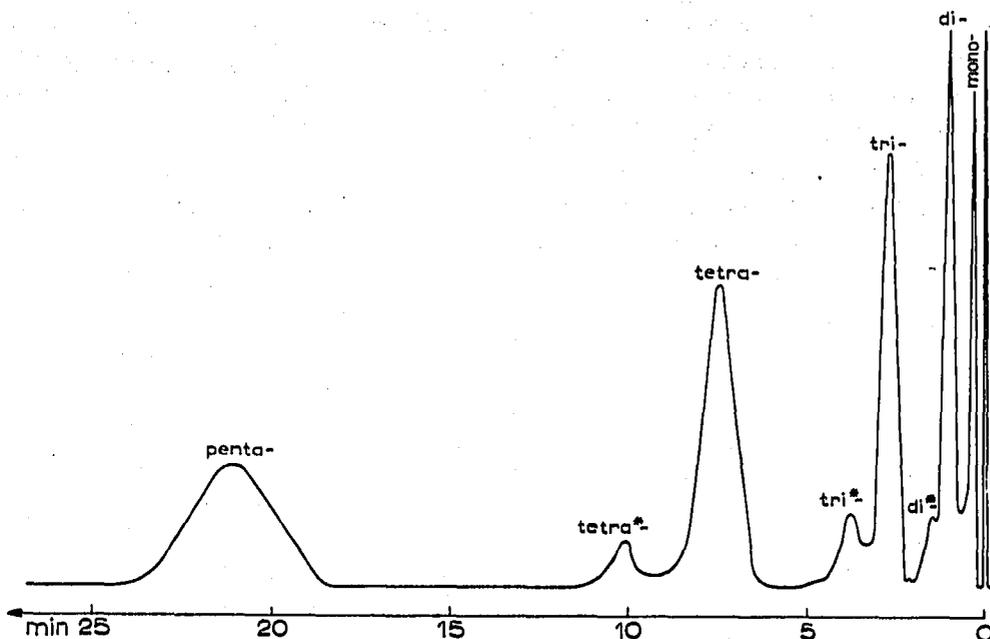


Fig. 9. Trennung der Monododecyläther des Äthylenglykols, des Di-, Tri-, Tetra- und Pentaäthylenglykols (di*, tri* und tetra* Durchbruchberge der unverätherten Glykole); 210°; H₂, 9 l/h; Dosiertemp., 430°; 4.4 µl; Säulenlänge, 0.55 m.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Durch die Häufung von Äther- und Hydroxylgruppen im Polyglycerin ist letzteres in jedem Verhältnis mit Wasser, niederen Alkoholen und anderen stark polaren Lösungsmitteln mischbar. Es besitzt aber nur mässige Löslichkeiten für langkettige aliphatische Verbindungen. Aus diesem Grunde haben diese Substanzen recht kleine Rückhaltezeiten bei der gaschromatographischen Analyse. Die Selektivität für sauerstoffhaltige Verbindungen ist ähnlich wie bei Carbowaxen. Grössere Unterschiede sind aber bereits bei der Trennung der Aldehyde von Ketonen, Estern, Olefinen und Paraffinen zu beobachten. Die Aldehyde zeigen längere Retentionszeiten, die sich durch die Protonendonatorwirkung der Phasen-Hydroxyle auf den negativierten Aldehydsauerstoff erklären lassen. Sehr stark unterscheidet sich Polyglycerin von den hochpolymeren Polyäthylenglykolen bei der Analyse hydroxylhaltiger Verbindungen. Sie werden bei wesentlich tieferen Temperaturen vollständig aufgetrennt und zeigen in ihren Elutionskurven praktisch keine tailings. Wichtigste

TABELLE VI

$R_{t(\text{rel})}$ DES ÄTHYLENGLYKOLS, DES DI-, TRI-, TETRA- UND PENTAÄTHYLENGLYKOLS, BEZOGEN AUF TRIÄTHYLENGLYKOL

	210°C	220°C
Mono-	0.125	0.14
Di-	0.36	0.39
Tri-	1.00	1.00
Tetra-	2.82	2.58
Penta-	7.97	6.83

Voraussetzung für vollständige Trennungen hydroxylhaltiger Verbindungen sind Dosiersysteme mit ausreichenden Wärmekapazitäten. Die Probegebertemperaturen müssen *ca.* 30° über den Siedepunkten der höchstsiedenden Komponenten in Gemischen liegen. Auf diese Weise werden die Assoziate hydroxylhaltiger Verbindungen schon weitgehend gelöst, und die Substanzen gelangen als Individuen auf die Trennphase. Eine Eigenassoziation in der Trennflüssigkeit wird durch das grosse Angebot von Verteilerhydroxylen weitgehend unterbunden. Die Durchbruchberge werden auf diese Weise in symmetrischen Bergen erhalten. Die Chromatogramme lassen sich qualitativ und quantitativ gut auswerten.

TABELLE VII

$R_{L(\text{rel})}$ DER MONODODECYLÄTHER DES GLYKOLS, DES DI-, TRI-, TETRA- UND PENTAÄTHYLENGLYKOLS, BEZOGEN AUF DEN MONODODECYLÄTHER DES TRIÄTHYLENGLYKOLS

	210°C	220°C
Mono-	0.10	0.12
Di-	0.31	0.36
Tri-	1.00	1.00
Tetra-	3.11	2.93
Penta-	9.08	8.40

Trennungen der *n*-Alkohole

In den Tabellen I–III sind die relativen Retentionswerte der Alkanole-(1), -(2) und -(3) bei verschiedenen Temperaturen enthalten. Die Fig. 1–4 zeigen die Elutionskurven von Alkoholgemischen bei verschiedenen Temperaturen. Nach Fig. 1 gelingt bei 100° die Trennung stellungsisomerer Alkanole bis zu einer C₅-Kettenlänge recht vollständig. Aus den Fig. 2–4 ist ersichtlich, dass bei *n*-Alkanolen-(1) für exakte und gut auswertbare Chromatogramme Trenntemperaturen völlig ausreichen, die etwa der Hälfte der Siedetemperatur (in °) entsprechen.

Die quantitative Auswertung von Gemischen reiner Testsubstanzen ergab maximale Abweichungen von $\pm 2\%$ der eingewogenen Mengen. Fig. 5 zeigt die Elutionskurve der mit LiAlH₄ reduzierten Leinölfettsäuren. Dem so erhaltenen Alkoholgemisch wurden die geradzahigen C_{12–20}-*n*-Alkohole und geradzahigen C_{12–24}-*n*-Paraffine zugesetzt. Aus den erhaltenen Elutionskurven ist ersichtlich, dass die Trennung Paraffine/*n*-Alkanole vollständig gelingt. Nach diesem Chromatogramm ist die quantitative Analyse des nicht sulfatierbaren Anteils in Hochdruckreduktionsalkoholen aus natürlichen C_{12–24}-Fettsäuregemischen sehr leicht durchführbar. Das gleiche gilt auch für Alfole.

Es ist zu bemerken, dass die Trennung Stearyl-/Oleylalkohol mit dieser Phase nicht befriedigt. Liegt der Anteil von Stearylalkohol unter 3–5%, so erhält man nur eine Schultertrennung. (In einer in Vorbereitung befindlichen Publikation über modifizierte Polyglycerine wird die vollständige Trennung auch dieses Paares gezeigt.)

Trennung der α,ω -Alkandiole

Fig. 6 und 7 zeigen die Chromatogramme von α,ω -Alkandiolen, die aus gaschromatographisch reinen α,ω -Dicarbonsäuredimethylestern durch Reduktion mit

LiAlH_4 gewonnen wurden. Die Trennungen sind trotz isothermer Chromatographie in diesen grossen Kettenlängenbereichen vollständig. Tabelle IV enthält die relativen Retentionswerte, bezogen auf Hexandiol-(1,6), und Tabelle V zeigt die quantitative Auswertung eines Testgemisches nach der Methode Retentionszeit \times Peakhöhe.

Trotz zweier endständiger Hydroxylgruppen im Molekül werden diese stark polaren Verbindungen bei Temperaturen von etwa 100° unter ihren Siedepunkten in guten Gauss-Verteilungskurven eluiert und zeigen nur minimale, bei der quantitativen Auswertung nicht ins Gewicht fallende tailings. Voraussetzung sind aber wiederum genügend hohe Injektionstemperaturen.

Trennung der Polyäthylenglykole und äthoxylierten Dodecanole

Fig. 8 zeigt die Trennung eines Gemisches aus reinen synthetisch hergestellten Äthylenglykolen und Fig. 9 eines Gemisches ihrer Dodecyläther. Die Tabellen VI und VII enthalten deren t_R -Werte bei verschiedenen Temperaturen. Bemerkenswert ist die gute Trennung von Wasser, das dem Gemisch zugesetzt wurde (Fig. 8). Aus Fig. 9 ist deutlich erkennbar, dass an Polyglycerin die Trennung der Monoverätherungsprodukte von nicht umgesetzten Polyglykolen auf gaschromatographischem Wege möglich ist. Durch die grössere Löslichkeit der Polyglykole im Verteiler werden diese länger zurückgehalten als deren Verätherungsprodukte mit Dodecanol, die einen wesentlich höheren Siedepunkt besitzen.

Glycerin wird ebenfalls in symmetrischen Kurven eluiert. Eine quantitative Bestimmung von Wasser in Glycerin und Glykolen ist nach unseren Ergebnissen möglich.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verwendung und Herstellung von Polyglycerin als Verteilerphase wird beschrieben. Sie eignet sich besonders zur Trennung von Fettalkoholen, Diolen, Polyäthylenglykolen und Monoäthern der niedrigmolekularen Polyäthylenglykole.

LITERATUR

- 1 M. YOSHINO, T. IKEDA AND S. MUKAI, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 68 (1965) 2101.
- 2 R. KAISER, *Gas-Chromatographie*, Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig, 1952, S. 47.