

CHROM. 3737

# ÜBER DIE KLASSIFIZIERUNG GAS-CHROMATOGRAPHISCHER TRENNFLÜSSIGKEITEN UND DAS ABSCHÄTZEN VON RETENTIONEN MIT HILFE INFRAROTSPEKTROSKOPISCHER DATEN

## II. MITT. ZUR GEZIELTEN AUSWAHL VON TRENNFLÜSSIGKEITEN FÜR DIE GAS-CHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON HOMOLOGEN UND ISOMEREN METHYLCYCLOPOLYSILOXANEN\*

WILHELM ECKNIG, HARALD ROTZSCHE UND HEINRICH KRIEGSMANN

*Forschungsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie am Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Deutschland)*

(Eingegangen am 19. Februar 1968; geänderte Fassung am 30. Juli 1968)

---

### SUMMARY

*The classification of gas chromatographic separating liquids and the calculation of retention values with the aid of infrared spectroscopic measurements. Part II. The objective choice of separating liquid for the gas chromatographic study of homologues and isomers of methylcyclopolysiloxanes*

A method is described for a simple and rapid selection of a gas chromatographic separating liquid by means of infrared spectroscopic measurements. The method is applied to the analysis of a siloxane mixture.

Methylcyclosiloxanes containing the polar SiH-group are separated selectively from equal or similar boiling methylcyclosiloxanes without SiH-groups using such separating liquids which produce a frequency shift  $\Delta \nu_{\text{SiH}}^{\text{Ass}}$  of the SiH-valence vibration in the I.R. spectrum of the siloxane compounds.  $\Delta \nu_{\text{SiH}}^{\text{Ass}}$  is a measure of the polar intermolecular forces between the SiH-groups and the polar groups of the separating liquids and therefore of the selectivity. It is possible with the aid of  $\Delta \nu_{\text{SiH}}^{\text{Ass}}$  and two empirical constants measured by means of reference substances to calculate the relative retention volumes approximately by following an equation presented earlier.

However, this principle cannot be applied to the separation of position-isomeric methylhydrogenocyclotetrasiloxanes. Gas chromatographic and infrared spectroscopic measurements showed that the separation in the latter case is caused by a specific selectivity of special functional groups within the molecules of the separating liquid; in this case, the phenyl groups. By increasing the proportion of phenyl groups in the separating liquid molecule, and with it the number of selective centres, it is possible to improve systematically the separation of the two position-isomeric hexamethylcyclotetrasiloxanes.

---

\* I. Mitteilung: Siehe Ref. 23.

## EINLEITUNG

Um die Auswahl von gas-chromatographischen Trennbedingungen sowie die Identifizierung von getrennten Komponenten zu erleichtern, versuchten zahlreiche Autoren, die zu erwartende Elutionsreihenfolge bereits aus den physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der zu trennenden Substanzen und der eingesetzten Trennflüssigkeiten vorauszusagen.

Halbempirisch gefundene Beziehungen zwischen den gas-chromatographischen Daten und den physikalischen Eigenschaften der reinen Probe wie Molgewicht<sup>1-3</sup>, Dampfdruck<sup>4-6</sup>, Parachor<sup>7</sup>, Molrefraktion<sup>8</sup> oder Dipolmoment<sup>9,10</sup> erweisen sich bei der Identifizierung vor allem homologer Reihen sehr nützlich, liefern jedoch keine Hinweise auf die zur Trennung geeigneten Trennflüssigkeiten. Auf Grund des Zusammenhangs zwischen den Dielektrizitätskonstanten verschiedener Trennflüssigkeiten mit den an ihnen gemessenen Retentionsdaten können die Trenneigenschaften stationärer flüssiger Phasen in gewissem Umfang vorausgesagt werden<sup>11</sup>. Der Vergleich gas-chromatographischer Retentionen mit spektroskopisch bestimmten Assoziationskonstanten von charge-transfer-Komplexen zur Ermittlung des Anteils an Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, deren Einfluss auf die Sorption schon früher erkannt wurde<sup>12-16</sup>, gestattet vorerst nur überwiegend qualitative Aussagen<sup>17-19</sup>.

Versuche von MARTIRE<sup>20</sup>, physikalische Konstanten von Probe und Trennflüssigkeit gleichzeitig in einer Beziehung mit den Retentionsdaten zu verknüpfen, erscheinen besonders interessant, da das Retentionsvolumen  $V_i$  einer Substanz  $i$  bekanntlich nicht nur von ihrem Dampfdruck im reinen Zustand  $p^0_i$ , sondern auch von ihrem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{ij}$  in der Trennflüssigkeit  $j$  bestimmt wird. Derartige Berechnungen haben jedoch bisher nur geringe praktische Bedeutung erlangt<sup>21</sup>, denn einerseits sind die erforderlichen physikalischen Größen nur in den seltensten Fällen bekannt bzw. exakt messbar und andererseits führt die Entwicklung geeigneter allgemeingültiger mathematischer Zusammenhänge zwischen Retentionsdaten und Stoffkonstanten zu erheblichen theoretischen Problemen.

Bei der Bestimmung der gas-chromatographisch besonders wichtigen polaren Anteile lassen sich diese Schwierigkeiten, wie in vorhergehenden Arbeiten gezeigt wurde<sup>22, 23</sup>, umgehen, wenn die im System Probe-Trennflüssigkeit herrschenden und den Aktivitätskoeffizienten beeinflussenden zwischenmolekularen Kräfte I.R.-spektroskopisch gemessen werden können.

In dieser Arbeit werden an siliziumorganischen Verbindungen gemessene I.R.-spektroskopische Daten als Hilfsmittel für die Auswahl der Trennbedingungen sowie zur Voraussage der zu erwartenden Elutionsreihenfolge bei der gas-chromatographischen Untersuchung eines Siloxangemisches benutzt.

## PROBLEMSTELLUNG

Bei der Cohydrolyse von Dimethyldichlorsilan ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ) und Methyl-dichlorsilan ( $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ) entstehen je nach dem eingesetzten Molverhältnis neben linearen auch cyclische Methyl- und Methylhydrogenpolysiloxane mit unterschiedlichem Gehalt an D- bzw. DH-Gruppen pro Molekül\*.

\* Die Erklärung der in der siliziumorganischen Chemie üblichen Symbole und die Konstitutionen der in dieser Arbeit hauptsächlich interessierenden siliziumorganischen Verbindungen geht aus Fig. 1 hervor.

Octamethylcyclotetrasiloxan ( $D_4$ ) als Ausgangsprodukt zur Silikongummi-synthese wurde bereits früher gas-chromatographisch untersucht<sup>24, 25</sup>. ROTZSCHE UND RÖSLER<sup>24</sup> stellten fest, dass Substanzen mit SiH-Bindungen in Spuren vorliegen, die die Synthese stören, und sie identifizierten die Methyl- und Methylhydrogencyclopolysiloxane an Hand des Zusammenhanges zwischen Retentionsdaten und Molekulargewichten, wobei es jedoch noch nicht gelang,  $D_4$  und  $D_5^H$  und etwaige Stellungs-isomeren voneinander zu trennen. In einer späteren Arbeit<sup>26</sup> konnte durch Kombination von Gas-Chromatographie und I.R.-Spektroskopie an der empirisch als vorteilhaft erkannten Trennflüssigkeit Methyl-Phenyl-Silikonöl OE 4011 erstmalig nachgewiesen werden, dass die Hexamethylcyclotetrasiloxan-Fraktion ( $D_2D_2^H$ ) keine einheitliche Substanz ist, wie aus einer Arbeit von SOKOLOV<sup>27</sup> hervorgeht, sondern tatsächlich aus den von OKAWARA UND SAKIYAMA<sup>28</sup> sowie ROTZSCHE UND RÖSLER<sup>24</sup> vermuteten Stellungsisomeren besteht.

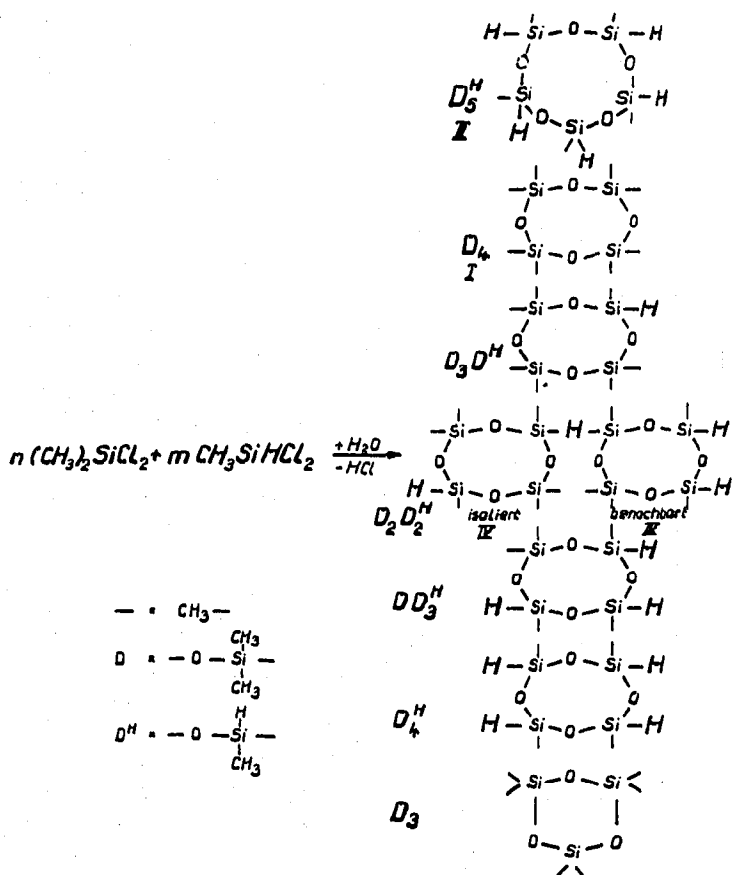


Fig. 1. Strukturen einiger bei der Cohydrolyse von Dimethyldichlorsilan und Methylhydrogendichlorsilan gebildeter Methylcyclosiloxane.

Die erzielte Isomerentrennung genügte jedoch nicht, um durch präparative Gas-Chromatographie reine Substanzen für Raman- und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen gewinnen und eine quantitative Bestimmung für die Messung relativer Solvolysengeschwindigkeiten durchführen zu können. Im Rahmen dieser Untersuchungen galt es somit, die gas-chromatographischen Arbeitsbedingungen zur Trennung der  $D_4$ -,  $D_5^H$ - und der  $D_2D_2^H$ -Fraktion hinreichend zu verbessern. Ausser-

dem sollten die Cyclotrisiloxane — Hexa-, Penta-, Tetra- und Trimethylcyclotrisiloxan — in die Untersuchungen einbezogen werden, da ihre Spektren für Konstitutions- und Bindungsbetrachtungen erforderlich waren.

#### THEORIE

Ein konstant siedendes binäres Gemisch kann mittels Gas-Flüssigkeits-Chromatographie getrennt werden, wenn eine der beiden Komponenten von der Trennflüssigkeit stärker zurückgehalten wird als die andere. Dieser Trenneffekt kann bei konstanter Kolonnenform, -länge und -temperatur nur mittels wirksamerer Trennflüssigkeiten verbessert werden.

Die Verbesserung erreicht man einmal dadurch, dass man Trennflüssigkeiten mit solchen funktionellen Gruppen einsetzt, deren Wechselwirkung mit den polaren Gruppen der einen Komponente zu stärkeren zwischenmolekularen Kräften führt als an der vorher verwendeten Trennflüssigkeit. Die relative Stärke dieser Kohäsionskräfte kann I.R.-spektroskopisch in Form eines "Lösungsmittelleffektes" gemessen werden. Wie an anderer Stelle näher beschrieben<sup>23</sup>, wird hierzu die Probe in den zur Auswahl stehenden Trennflüssigkeiten gelöst und die Wellenzahl  $\nu_i$  (Trennflüssigkeit) der im I.R.-Spektrum erscheinenden Valenzschwingungsbande der massgeblichen funktionellen Gruppe  $i$  der Probe gemessen. Bezieht man alle diese Wellenzahlen auf den in einer unpolaren Trennflüssigkeit wie z.B. Squalan erhaltenen Wert  $\nu_i$  (Squalan), so erhält man sog. Frequenzverschiebungen

$$\Delta\nu_i^{\text{Ass}} = \nu_i(\text{Squalan}) - \nu_i(\text{Trennflüssigkeit}),$$

die über die Beziehung

$$\lg \frac{V_{\text{polar}}}{V_{\text{unp.}}} = \lg V_{\text{rel}} = E \cdot \Delta\nu_i^{\text{Ass}} + F \quad (1)$$

$T = \text{konst.}$

unmittelbar mit den Retentionsdaten verknüpft sind. Danach werden polare von gleichsiedenden unpolaren Verbindungen an der Trennflüssigkeit am besten getrennt, die infrarotspektroskopisch den grössten  $\Delta\nu_i^{\text{Ass}}$ -Wert liefert.

Für die Trennung gleichsiedender Verbindungen unterschiedlicher Polarität kann die wirksamste Trennflüssigkeit somit ohne gas-chromatographische Versuche, allein mit den einfach und schnell zu gewinnenden infrarotspektroskopischen Daten ermittelt werden.

Zum anderen kann nach Untersuchungen von ROTZSCHE<sup>29</sup> angenommen werden, dass der gas-chromatographische Trenneffekt nicht unbedingt durch das gesamte Trennflüssigkeitsmolekül, sondern durch ganz bestimmte in ihm enthaltene Baugruppen, sog. selektive Zentren, hervorgerufen wird. Unter dieser Voraussetzung kann der Trenneffekt auch durch solche Trennflüssigkeiten systematisch vergrössert werden, die pro Molekül eine grössere Anzahl selektiver Zentren enthalten. Eine derartige Beeinflussung des Retentionsverhältnisses ist durchaus verständlich, da der Aktivitätskoeffizient nicht nur durch die Stärke der zwischenmolekularen Kräfte zwischen den polaren Gruppen von Probe und Trennflüssigkeit  $\Delta U_{ij}$ , sondern auch

durch die Anzahl  $z$  der gleichzeitig einwirkenden benachbarten selektiven Zentren bestimmt wird<sup>30</sup>. Im vorliegenden Falle ist  $z$  die Anzahl der selektiven Zentren, die mit der polaren Gruppe eines in der Trennflüssigkeit gelösten Probenmoleküls in unmittelbarer Wechselwirkung stehen. Es gilt

$$\ln \gamma_i = z \cdot \frac{\Delta U}{R \cdot T},$$

$$\Delta U = \frac{1}{2} \Delta U_{ii} - \Delta U_{ij} + \frac{1}{2} \Delta U_{jj},$$

wobei  $\Delta U_{ii}$  die Kräfte zwischen Probenmolekülen,  $\Delta U_{jj}$  die Kräfte zwischen Trennflüssigkeitsmolekülen und  $\Delta U_{ij}$  die Kräfte zwischen Probe und Trennflüssigkeit beschreibt. Für ein binäres Gemisch aus Komponenten gleichen Dampfdruckes bei der betreffenden Arbeitstemperatur besteht folgende Beziehung zu den Retentionsdaten:

$$\lg V_{II} - \lg V_I = \lg \frac{V_{II}}{V_I} = \frac{\lg \gamma_{I,j}}{\lg \gamma_{II,j}} = z \cdot A [\Delta U_{IIj} - \Delta U_{Ij}] \quad (2)$$

da  $\Delta U_{jj}$  für I und II gleich gross ist und bei der Differenzbildung entfällt und  $\Delta U_{ii}$  ebenfalls vernachlässigt werden kann, da es wegen der niedrigen Probenkonzentration ohnehin sehr klein ist und sich infolge der Ähnlichkeit der Isomeren, deren Trennung hier beschrieben werden soll, bei der Differenzbildung noch weiter verringert.

Demnach sollte eine Verbesserung der Trennung gleichsiedender Isomere, die unterschiedliche zwischenmolekulare Kräfte ausüben (d.h. endlicher Wert von  $\Delta U_{IIj} - \Delta U_{Ij}$ ), an solchen Trennflüssigkeiten möglich sein, die eine grössere Anzahl selektiver Zentren pro Molekül enthalten, weil damit gleichzeitig mit einer Erhöhung von  $z$  zu rechnen ist.

#### *Trennung der homologen Cyclotetrasiloxane*

An dem von ROTZSCHE UND RÖSLER<sup>24</sup> verwendeten Methyl-Phenyl-Silikonöl DC 703 wird das Pentamethylpentahydrogencyclopentasiloxan ( $D_5^H$ ) trotz seines höheren Molekulargewichts ( $D_5^H: 300$ ;  $D_4: 296$ ) vor dem  $D_4$  eluiert. Der Trennfaktor ist jedoch sehr klein ( $\alpha = 1.05$ ), so dass es zu starker Überlappung kommt, die eine quantitative Bestimmung erschwert und kleine Anteile nicht mehr erkennen lässt.

Ausgangspunkt für die systematische Verbesserung der Trennung ist eine Betrachtung des am Silikonöl DC 703 erhaltenen Trenneffekts im Hinblick auf die wirkenden zwischenmolekularen Kräfte. Im  $D_4$  wie im  $D_5^H$  sind die Methylgruppen zur Dispersionswechselwirkung und die SiOSi-Gruppen zur Assoziation befähigt.  $D_5^H$  enthält ausserdem 5 SiH-Gruppen, die auf Grund ihres Gruppenmoments von 1.0  $D_5^H$  in polaren Trennflüssigkeiten zusätzliche Beiträge zu den Assoziationskräften liefern sollten.

DC 703 ist ein wenig polares Silikonöl, dessen Trenneigenschaften für Cyclotetrasiloxan denen des Squalans ähnlich sind. Die Retentionsvolumina werden hauptsächlich durch Dispersionswechselwirkung der Methylgruppen bestimmt. Dementsprechend wird das  $D_4$  mit seinen 8 Methylgruppen stärker zurückgehalten als  $D_5^H$  mit nur 5 Methylgruppen, wobei der Effekt vermutlich durch das höhere Molekulargewicht des  $D_5^H$  etwas kompensiert wird.

Wie aus infrarotspektroskopischen Messungen hervorgeht<sup>32</sup>, ist die SiH-Gruppe zur Assoziation mit den polaren Gruppen eines Lösungsmittels befähigt, so dass an

polaren Trennflüssigkeiten zusätzliche Beiträge zu den zwischenmolekularen Kräften zu erwarten sind. Dieser Effekt sollte an den Trennflüssigkeiten am stärksten sein, die für die SiH-Gruppe den grössten  $\Delta\nu_{\text{SiH}}^{\text{Ass}}$ -Wert ergeben. Zur Auswahl einer geeigneten Trennflüssigkeit wurde deshalb gemäss Gleichung 1 die Frequenzverschiebung der SiH-Valenzschwingung in verschiedenen Trennflüssigkeiten ermittelt.

Von den geprüften Trennflüssigkeiten schieden die stark polaren nitrilhaltigen wegen ihrer schlechten Lösungseigenschaften für die Cyclotetrasiloxane von vornherein aus. Deutliche Frequenzverschiebungen ergaben sich in Dioctylphthalat und Trikresylphosphat, an denen auch die gas-chromatographischen Daten der Siloxane gemessen wurden. Die Frequenzverschiebungen der SiH-Valenzschwingung, gemessen an der Vergleichssubstanz  $\text{D}_3\text{DH}$ , die nur eine SiH-Bindung enthält, und die auf  $\text{D}_4$  bezogenen relativen Retentionsvolumina sind in Tabelle I zusammengestellt.

TABELLE I

FREQUENZVERSCHIEBUNG DER SiH-VALENZSCHWINGUNG VON  $\text{D}_3\text{DH}$  UND DESSEN RELATIVE RETENTIONEN IN VERSCHIEDENEN TRENNFLÜSSIGKEITEN

Trennflüssigkeit	$\nu_{\text{SiH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{SiH}}^{\text{Ass}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V_{\text{rel}} (\text{D}_3\text{DH}/\text{D}_4)$
Squalan	2166	0	0.81
Dioctylphthalat	2162	4	0.86
Trikresylphosphat	2159	7	0.89

Die Werte wurden in einem  $\lg V - \Delta\nu^{\text{Ass}}$ -Diagramm eingetragen und die Konstanten zu Gleichung (1) ermittelt. Man erhält für  $E = 0.00623$  und für  $F = 0.9085$ . Die Verwendung von  $\text{D}_4$  als Bezugssubstanz erscheint berechtigt, da es keine SiH-Gruppen enthält und sich die Beiträge der Methyl- und Siloxangruppen annähernd kompensieren (Tabelle II).

Mit den nun bekannten Konstanten  $E$  und  $F$  kann das interessierende Retentionsverhältnis an den I.R.-spektroskopisch als vorteilhaft erkannten Phasen Dioctylphthalat und Trikresylphosphat berechnet werden, wobei jedoch berücksichtigt werden muss, dass im  $\text{D}_5^{\text{H}}$  5 SiH-Gruppen zur Wirkung kommen und daher mit einem 5-fachen Beitrag zu den Kohäsionskräften gerechnet werden muss.  $\Delta\nu_{\text{SiH}}^{\text{Ass}}$  wird deshalb mit dem 5-fachen Betrag in Gleichung (1) eingesetzt. In Tabelle II sind die berechneten den zur Kontrolle gemessenen relativen Retentionsvolumina gegenübergestellt.

TABELLE II

VERGLEICH DER BERECHNETEN MIT DEN GEMESSENEN RETENTIONSVERHÄLTNISSEN VON  $\text{D}_5^{\text{H}}$  UND  $\text{D}_4$

Trennflüssigkeit	$V_{\text{D}_5^{\text{H}}}/V_{\text{D}_4}$ (ber. f. $40^\circ$ )	$V_{\text{D}_5^{\text{H}}}/V_{\text{D}_4}$ (gem. f. $120^\circ$ )
DC 703	—	0.952
Dioctylphthalat	1.27	1.115
Trikresylphosphat	1.34	1.21

Tatsächlich wird also an den polaren Trennflüssigkeiten das Retentionsvolumen von  $\text{D}_5^{\text{H}}$  gegenüber  $\text{D}_4$  so erheblich vergrössert, dass die Trennung der Methylhydrogen-Cyclopentasiloxane von den Methyl-Cyclotetrasiloxanen nahezu vollständig ist

(Fig. 2). Erwartungsgemäss liegen die bei  $120^\circ$  gemessenen Retentionsverhältnisse niedriger als die berechneten, denen die bei  $40^\circ$  ermittelten Frequenzverschiebungen zugrunde liegen; bekanntlich nehmen die Orientierungskräfte, die hier für die Verbesserung der Trenneffekte verantwortlich sind, bei Temperaturerhöhung ab.

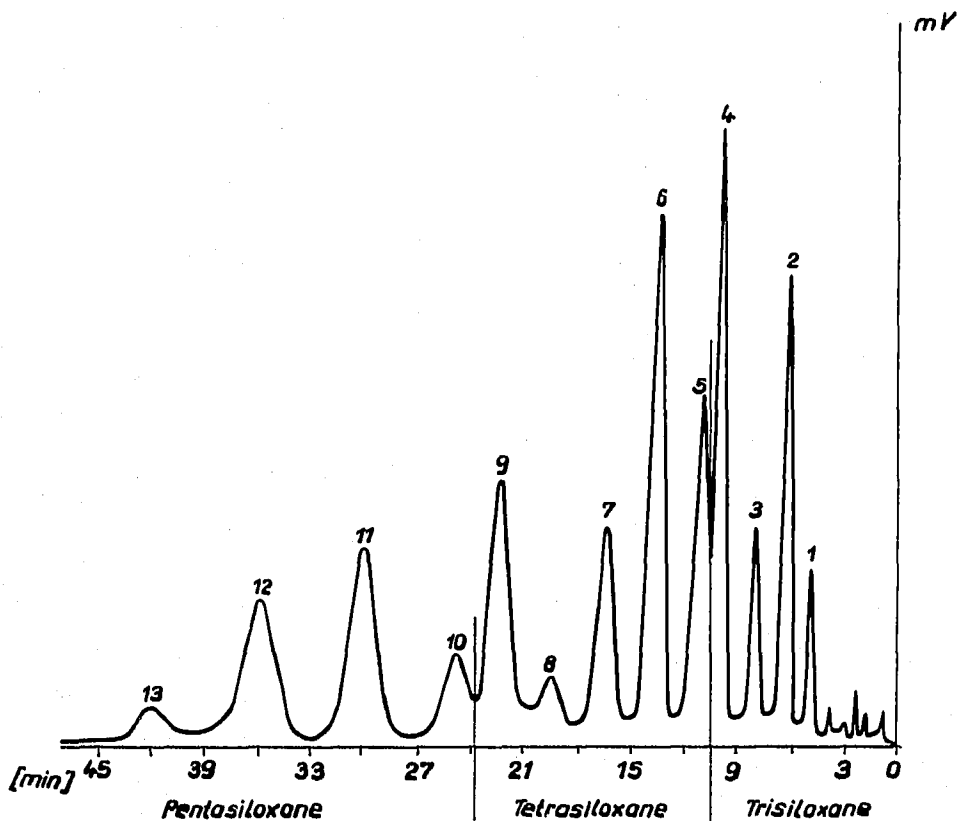


Fig. 2. Trennung der Methylcyclopolysiloxane an Dioctylphthalat bei  $120^\circ$ .

Fig. 2 zeigt das an Dioctylphthalat bei  $120^\circ$  erhaltene Gas-Chromatogramm der Cyclotri-, -tetra- und -pentasiloxane. Dem berechneten Trennfaktor entsprechend werden die Cyclotetrasiloxane und Cyclopentasiloxane gut voneinander getrennt und nunmehr ohne Überschneidungen in der Reihenfolge der Molekulargewichte eluiert (Fig. 3). Vor den Cyclotetrasiloxanen erscheinen die Cyclotrisiloxane ebenfalls in der Reihenfolge steigenden Molekulargewichts. Die in Fig. 2 und 3 verwendete Nummerierung entspricht der Reihenfolge der in Tabelle III angegebenen Symbole und relativen Retentionsvolumina. Die an DC 703 (24) gefundenen relativen Retentionsdaten wurden zum Vergleich mit in die Tabelle aufgenommen.

#### Isomerentrennung

Um zu prüfen, ob dieselben polaren Eigenschaften der Trennflüssigkeiten, die für eine Trennung SiH-haltiger Cyclosiloxane von SiH-freien entscheidend sind, auch die Trennung stellungsisomerer Methylhydrogensiloxane beeinflussen, wurde das aus zwei Isomeren bestehende Hexamethylcyclotetrasiloxan an 12 Trennflüssigkeiten gas-chromatographisch untersucht. Diese sind in Tabelle IV in der früher<sup>23</sup> infrarotspektroskopisch gefundenen Reihenfolge steigender Polarität angeordnet. Der erzielte

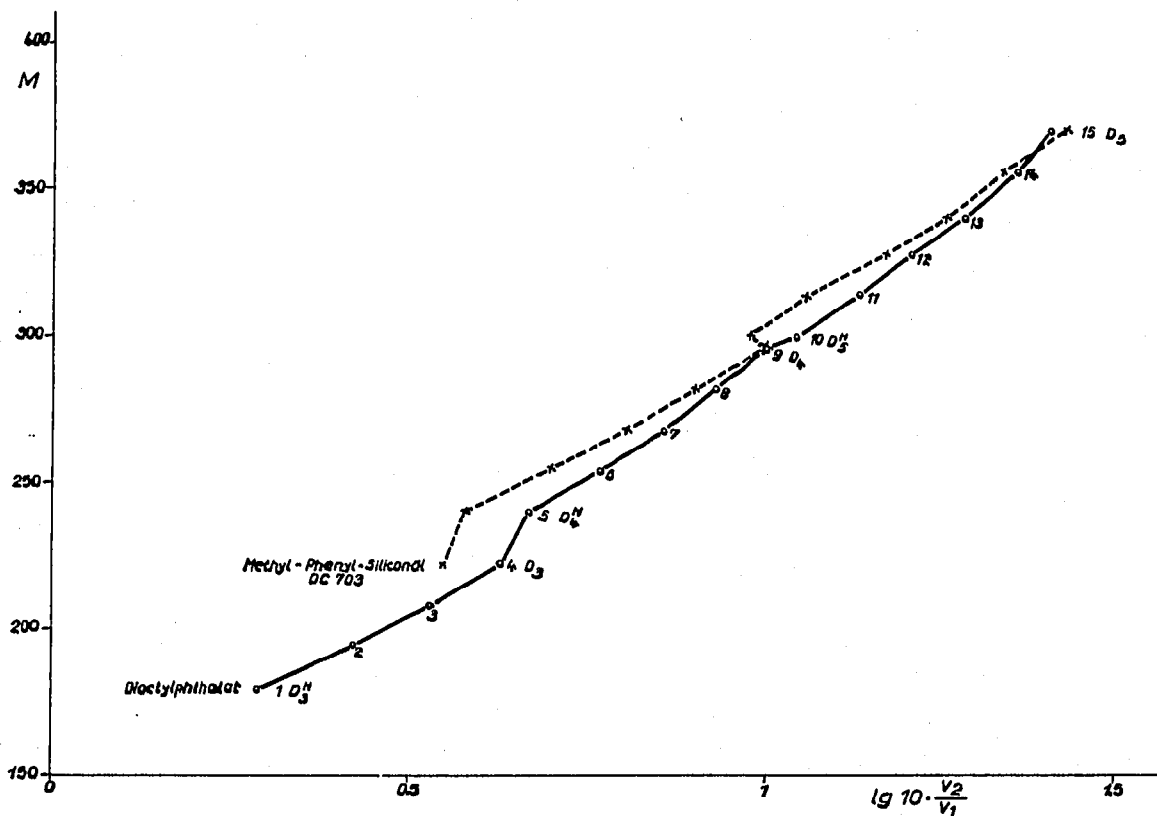


Fig. 3. Zusammenhang zwischen Retentionsvolumina und Molekulargewichten von Methylcyclopolysiloxanen.

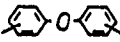
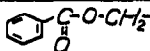
TABELLE III

AUF D<sub>4</sub> BEZOGENE RELATIVE RETENTIONSOLUMINA EINIGER METHYLCYCLOPOLYSILOXANE

Nr. in Fig. 2 und 3	Symbol	$V_{rel} = \frac{V_t}{V_{D_4}}$		Molekulargewicht
		Diethylphthalat	DC 703 <sup>24</sup>	
1	D <sub>3</sub> H	0.195		180
2	DD <sub>2</sub> H	0.265		194
3	D <sub>2</sub> D <sup>H</sup>	0.338		208
4	D <sub>3</sub> H	0.425	0.355	222
5	D <sub>4</sub> H	0.468	0.38	240
6	DD <sub>3</sub> H	0.592	0.50	254
7	D <sub>2</sub> D <sub>2</sub> H	0.725	0.645	268
8	D <sub>3</sub> D <sup>H</sup>	0.861	0.807	282
9	D <sub>4</sub> H	1	1	296
10	D <sub>5</sub> H	1.115	0.952	300
11	DD <sub>4</sub> H	1.357	1.178	314
12	D <sub>2</sub> D <sub>3</sub> H	1.623	1.485	328
13	D <sub>3</sub> D <sub>2</sub> H	1.917	1.807	342
14	D <sub>4</sub> D <sup>H</sup>	2.29	2.212	356
15	D <sub>6</sub>	2.575	2.693	370



TABELLE IV

Trennflüssigkeit	Strukturelemente	Trennung
Squalan	$-CH_3, -CH_2-, -CH-$	-
OE 4018	$-CH_3, Si-O-Si$	-
OE 4011	$-CH_3, \text{C}_6\text{H}_5, Si-O-Si$	+
Polyphenyläther		-
Diocetylphthalat		-
Trikresylphosphat	$CH_3-C_6H_4-O-P(=O)(O-C_6H_5)_2$	-
Reoplex	$>HG-O-C(CH_2)_n-C-O-CH<$	-
OE 4178	$CH_3, CH_2C\equiv N, Si-O-Si$	-
$\beta, \beta'$ -Oxydipropionitril	$HN=C-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-C\equiv N$	-
Äthylenglykolbispropionitriläther	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-C\equiv N$	-
Polyäthylenglykol	$HO-CH_2-[CH_2-O-CH_2]_n-CH_2-OH$	-
Triäthanolamin	$>N-CH_2-CH_2-OH$	-

Trenneffekt ist mit + bzw. - angegeben. Das schwach polare Silikonöl OE 4011 ist die einzige zur  $D_2D_2^H$ -Trennung geeignete Trennflüssigkeit. (Prinzipiell ist daher mit der Trennung dieser Isomeren auch an dem weiter vorn zitierten Methyl-Phenyl-Silikonöl DC 703 zu rechnen<sup>24</sup>; sie wurde jedoch an den seinerzeit verwendeten kurzen Trennsäulen (1.6 m) nicht beobachtet.) Die Ergebnisse zeigen, dass die "Polarität"<sup>23</sup> der Trennflüssigkeiten—wie bei zahlreichen anderen Isomerentrennungen—auch im vorliegenden Falle keine Rolle spielt. Es erschien deshalb interessant, nach den Ursachen der Isomerentrennung zu suchen.

Ein Vergleich der Konstitutionen des Methyl-Phenyl-Silikonöls OE 4011 und des Methyl-Silikonöls OE 4018 führt zu der Schlussfolgerung, dass speziell die sehr leicht polarisierbare Phenylgruppe in OE 4011 für die hohe Selektivität dieser Trennflüssigkeit bei der  $D_2D_2^H$ -Trennung verantwortlich ist. Im folgenden soll diese Feststellung zunächst durch eine Betrachtung der zwischen den Phenylgruppen und den Isomerenmolekülen möglichen zwischenmolekularen Kräfte und deren Beziehung zum Trenneffekt erhärtet werden, um schliesslich die zur Auswahl wirksamerer Trennflüssigkeiten aus Gleichung (2) resultierenden Schlussfolgerungen ziehen zu können.

Wie schon bei früheren Arbeiten<sup>22, 23</sup> wird davon ausgegangen, dass sich das chemische Zusatzpotential  $\mu_i^E$ , welches den Aktivitätskoeffizienten und demzufolge auch das Retentionsvolumen massgeblich beeinflusst, annähernd additiv aus Beiträgen der einzelnen Baugruppen des Moleküls zusammensetzt.  $\mu_i^E$  kann nach der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung in die Zusatzenthalpie  $H_i^{Ass}$  und die Zusatzentropie  $S_i^{Ass}$  zerlegt werden, wobei die Energiegrösse  $H_i^{Ass}$  in unmittelbarer Beziehung zu den zwischenmolekularen Kräften steht, während über das Entropieglied, das

hauptsächlich sterischen Einflüssen unterliegt, z.Zt. keine Aussagen gemacht werden können.  $S_i^{As}$  dürfte im vorliegenden Fall allerdings kaum von Einfluss auf den Trenneffekt sein, da beide Isomerenformen sehr ähnliche Struktur und gleiche Molekülgrösse besitzen.

Seitens der  $D_2D_2^H$ -Moleküle sind es—wie in den oben behandelten Cyclopoly-siloxanen—die  $CH_3$ -,  $SiOSi$ - und  $SiH$ -Gruppen, die als Zentren einer lokalisierten Wechselwirkung mit bestimmten Gruppen der Trennflüssigkeit in Frage kommen. Die Beiträge der einzelnen Gruppen addieren sich und eine Isomerentrennung ist nur dann zu erwarten, wenn auf Grund der Struktur hinreichende unterschiedliche Gesamtkohäsionskräfte auftreten.

Die  $CH_3$ -Gruppen kommen als Ursache verschiedener Kohäsionskräfte offensichtlich nicht in Betracht, da ihre Anzahl in beiden Molekülen gleich ist und ihre Wechselwirkungseigenschaften (Dispersionskräfte) wegen der im Mittel gleichen Beeinflussung durch Nachbargruppen ( $SiOSi$ ,  $SiH$ ) ebenfalls sehr ähnlich sein sollten. Auch für die Siloxangruppen können keine unterschiedlichen Beiträge zum Trenneffekt festgestellt werden. Zwischenmolekulare Kräfte dieser Gruppierung müssten allenfalls durch die Assoziationseigenschaften des Siloxansauerstoffs hervorgerufen werden, was sich durch die Tendenz zur Wasserstoffbrückenbindung infrarotspektroskopisch empfindlich nachweisen liesse<sup>33</sup>. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung kann durch den Frequenzunterschied zwischen der an einer Siloxangruppe assoziierten und einer nichtassoziierten phenolischen  $OH$ -Gruppe ausgedrückt werden. Messungen an den in Fig. 1 dargestellten Cyclotetrasiloxanen ergaben zwar deutliche und systematische Unterschiede in der Reihe  $D_4$ ,  $D_3D^H$ ,  $D_2D_2^H$ ,  $DD_3^H$ ,  $D_4^H$  (steigende Anzahl  $SiH$ -Gruppen im Ring), die unterschiedliche Stellung der  $SiH$ -Gruppe im Ring zeigte jedoch keinen nachweisbaren Einfluss auf die Polarität der  $SiOSi$ -Gruppen.

Zum gleichen Resultat kommt man auf Grund des negativen Ergebnisses eines Trennversuches an Triäthanolamin; in diesem Falle sollten Wasserstoffbrücken zwischen  $OH$ - und  $SiOSi$ -Gruppen den Hauptbeitrag zu den Assoziationskräften liefern.

Demgegenüber ergibt sich aus den I.R.-Spektren, dass die  $SiH$ -Gruppen je nach ihrer Stellung im Ring verschieden polar sind<sup>26</sup>. So liegt die  $SiH$ -Valenzschwingungsfrequenz im I.R.-Spektrum des Isomeren IV bei  $2169\text{ cm}^{-1}$ , beim Isomeren III jedoch bei  $2172\text{ cm}^{-1}$ . Der kleine Frequenzunterschied wird durch die Raman-Spektren bestätigt<sup>34</sup>. Da die I.R.-Frequenz bei nichtkoppelnden Schwingungen mit zunehmendem Dipolmoment der schwingenden Gruppe absinkt, folgt, dass die  $SiH$ -Gruppen im Isomeren IV ein grösseres Gruppenmoment besitzen als im Isomeren III. Eine zwischenmolekulare Wechselwirkung der  $SiH$ -Gruppen mit den leicht polarisierbaren Phenylgruppen des OE 4011 ergibt für IV stärkere Kohäsionskräfte (Induktionskräfte) und somit ein grösseres Retentionsvolumen als für III. Die so erhaltene Elutionsreihenfolge wird durch die spektroskopische Konstitutionsbestimmung der beiden präparativ abgetrennten Fraktionen bestätigt<sup>26</sup>.

Dieses Ergebnis stützt die eingangs getroffene Annahme über die spezifische, selektive Wirkung der Phenylgruppen des Silikonöls OE 4011 und liefert die Voraussetzung für die Auswahl wirksamerer Trennflüssigkeiten. Eine bessere Isomerentrennung sollte nämlich an Silikonölen mit einem höheren Phenylgehalt als OE 4011 zu beobachten sein, weil damit gleichzeitig ein grösserer Wert für die Zahl nächster Nachbarn und unter Berücksichtigung von Gleichung (2) ein grösserer Trennfaktor zu erwarten ist.

Es wurden deshalb Silikonöle mit höherem Phenylgehalt sowie Benzylidiphenyl zur Isomerentrennung eingesetzt. Wie die in Tabelle V zusammengestellten Ergebnisse zeigen, steigen die Trennfaktoren mit zunehmendem Phenylgehalt wie erwartet an, wobei aus Fig. 4 hervorgeht, dass der relativ kleine absolute Anstieg der Werte von bedeutendem Einfluss auf das gas-chromatographische Ergebnis ist.

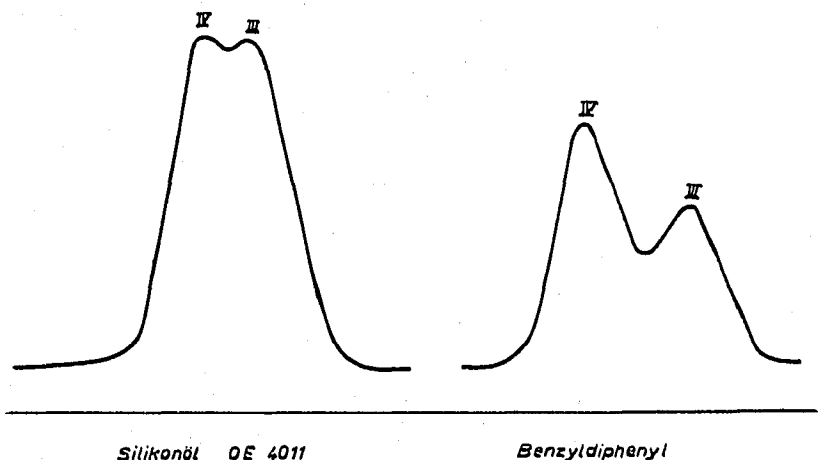


Fig. 4. Trennung der  $D_2D_2^H$ -Isomeren an Silikonöl OE 4011 und Benzylidiphenyl bei  $75^\circ$ .

TABELLE V

TRENNUNG DER ISOMEREN AN PHENYLHALTIGEN TRENNFLÜSSIGKEITEN

	Phenylgehalt in Mol-%	$V_{rel}$	$L$ (m)
OE 4011	16.67	1.022	6
OE 4008 D	30.75	1.033	6
OE 4007 D	38.5	1.045	6
Benzylidiphenyl		1.042	6
		1.052	8

Während an OE 4011 die Trennsäule bereits bei einer Probenmenge von  $10 \mu l$   $D_2D_2^H$ -Gemisch so stark überladen ist, dass keine Auftrennung mehr erzielt wird, konnte an Benzylidiphenyl die Probenmenge bei präparativer Trennung bis auf  $100 \mu l$  erhöht werden. Weiterhin konnten in einem Gas-Chromatogramm gleichzeitig alle Methylhydrogencyclotetrasiloxane (Fig. 5) aufgetrennt und quantitativ bestimmt werden, so dass die Messung der relativen Solvolysesgeschwindigkeiten der SiH-Bindungen möglich wurde<sup>35</sup>.

Ungeklärt bleibt jedoch die Beobachtung, dass an den polaren Trennflüssigkeiten das Isomerengemisch nicht getrennt wird. Ob sich hier ein makroskopisches Dipolmoment des Isomeren III den lokalen Assoziationskräften überlagert und das grössere Gruppenmoment der SiH-Gruppen im Isomeren IV kompensiert, kann erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

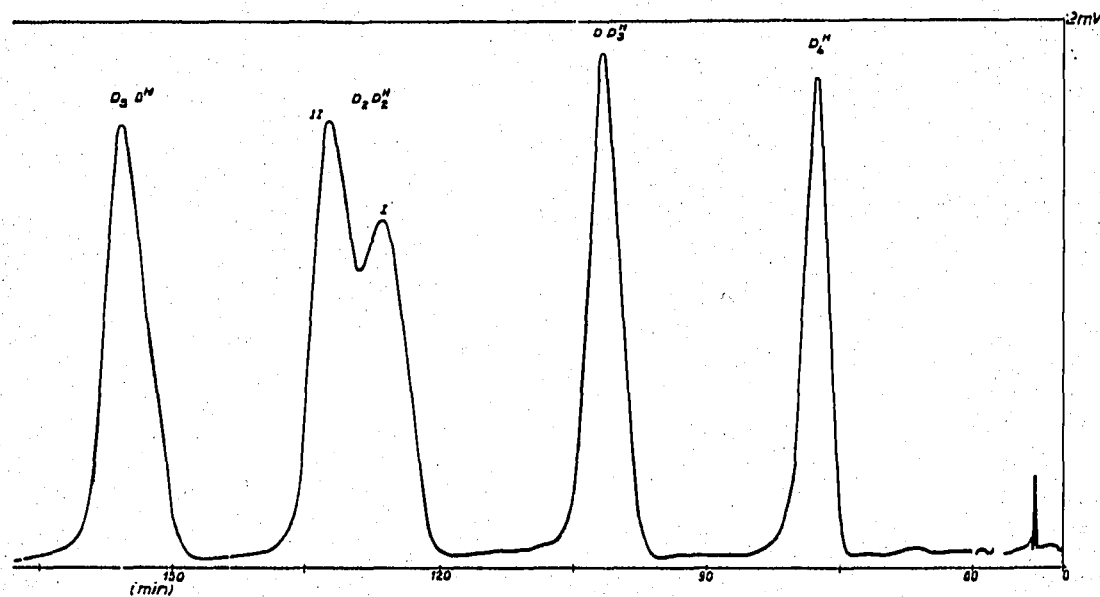


Fig. 5. Trennung des Methylcyclotetrasiloxangemisches an Benzyl diphenyl bei  $90^\circ$ .

#### EXPERIMENTELLES

##### *Darstellung der Methyl- und Methylhydrogencyclotri-, -tetra- und -pentasiloxane*

Dimethyldichlorsilan und Methylhydrogendichlorsilan werden im Molverhältnis 1:1 bei etwa  $15-20^\circ$  hydrolysiert, die organische von der wässrigen Phase getrennt und fraktioniert. Bei der Destillation erhält man bei etwa  $130^\circ$   $D_3$  und  $D_4^H$ , dann folgen die weiteren Methylhydrogencyclotetrasiloxane und schliesslich bei  $175^\circ$   $D_4$ . Oberhalb  $175^\circ$  folgen zunächst die Cyclopentasiloxane. Daneben beobachtet man Nebelbildung durch Depolymerisation der im Destillationskolben noch enthaltenen linearen Polymeren. Im Destillat treten erneut Cyclotrisiloxane auf, diesmal als Depolymerisationsprodukte.

##### *Stationäre Phasen*

Die Silikonöle wurden vom Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie zur Verfügung gestellt. Benzyl diphenyl wurde im chemischen Laboratorium des o.g. Forschungsbereiches synthetisiert. Die übrigen Trennflüssigkeiten waren handelsübliche Produkte. Als Trägermaterial diente Sterchamol der Korngrösse 0.2–0.3 mm. Das Gew.-Verhältnis von Trennflüssigkeit zu Träger betrug 20:80.

##### *Gas-Chromatographie und I.R.-Spektroskopie*

Die gas-chromatographischen Messungen wurden an einem modifizierten Gas-Chromatographen GCI 1 (Institut für Gerätebau der DAW zu Berlin) und dem Gas-Chromatographen GChF 18/2 (W. Giede KG, Berlin-Oberschöneweide) unter Verwendung U-förmiger Trennsäulen von 6 mm Innendurchmesser, Wasserstoff als Trägergas sowie Wärmeleitfähigkeitsmesszellen durchgeführt. Die Gas-Chromatogramme wurden mit 2 mV-Kompensationsbandschreibern des VEB MAW Magdeburg registriert.

Die Probenaufgabe erfolgte mittels Dosierspritzen der Firma E. Zimmermann, Leipzig, durch einen Serumverschluss.

Die in der Diskussion benutzten I.R.-spektroskopischen Daten wurden mit dem I.R.-Doppelstrahl-Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena gemessen. Die Ermittlung der Frequenzverschiebungen ist in<sup>23</sup>, die Aufnahme der Gas-Spektren von den D<sub>2</sub>D<sub>2</sub><sup>H</sup>-Isomeren in<sup>20</sup> und die Messung der Wasserstoffbrücken in<sup>30</sup> näher beschrieben.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Am Beispiel der Analyse eines Siloxangemisches wird gezeigt, dass die für eine Trennaufgabe vorteilhafteste gas-chromatographische Trennflüssigkeit einfach und schnell durch I.R.-spektroskopische Messungen ausgewählt werden kann.

Methylcyclsiloxane mit SiH-Bindungen wurden gegenüber gleich- oder ähnlichsiedenden SiH-freien Methylcyclsiloxanen an solchen Trennflüssigkeiten selektiv zurückgehalten, die im I.R.-Spektrum eines Methylhydrogencyclsiloxans einen Lösungsmittelleffekt in Form einer Frequenzverschiebung  $\Delta\nu_{\text{SiH}}^{\text{Ass}}$  hervorrufen. Deren Grösse ist ein Mass für die Stärke der polaren Wechselwirkungen zwischen den SiH-Gruppen und den polaren Gruppen der Trennflüssigkeiten und damit der Selektivität. Mit Hilfe von  $\Delta\nu_{\text{SiH}}^{\text{Ass}}$  und zweier an Vergleichssubstanzen ermittelten Konstanten lassen sich nach einer früher mitgeteilten Beziehung relative Retentionsvolumina näherungsweise berechnen.

Dieses Prinzip ist jedoch auf die Trennung stellungsisomerer Methylhydrogencyclotetrasiloxane nicht anwendbar. Gas-chromatographische und I.R.-spektroskopische Messungen ergaben, dass eine spezifische Selektivität bestimmter Baugruppen, des Trennflüssigkeitsmoleküls, in diesem Falle der Phenylgruppen, die Trennung bewirkt. Durch Erhöhung des Phenylgehaltes der Trennflüssigkeit und damit der Anzahl selektiver Zentren konnte die Trennung der beiden isomeren Hexamethylcyclotetrasiloxane systematisch verbessert werden.

#### LITERATUR

- 1 A. H. SILVER, W. H. ADAM, H. M. GARDNER UND H. J. KEILY, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38 (1961) 674.
- 2 H. F. MARTIN, J. L. DRISCOLL UND B. J. GUDZINOWICZ, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1901.
- 3 J. JANÁK UND J. NOVÁK, *Gaz. Khromatogr., Moscow*, 1959, (1960) 189.
- 4 J. H. PURNELL UND M. R. HOARE, *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1956) 222.
- 5 D. JENTZSCH UND G. BERGMANN, *Z. Anal. Chem.*, 165 (1959) 401.
- 6 R. C. DUTY UND W. R. MAYBERRY, *J. Gas Chromatog.*, 4 (1966) 115.
- 7 M. WURST, *Microchim. Acta*, (1966) 379.
- 8 L. N. WOROBJEW, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 1045.
- 9 J. FRANC, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 596.
- 10 J. H. JONES, C. D. RITCHIE UND K. S. HEINE, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 41 (1958) 749.
- 11 S. J. ANVAER, A. A. ZHUKHOVITSKII, J. J. LITOVITSEVA, V. M. SAKHAROV UND M. N. TURKELTAUB, *Zh. Anal. Khim.*, 19 (1964) 178.
- 12 S. H. LANGER, C. ZAHN UND G. PANTAZOPLIS, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 1145.
- 13 J. BROWN, *Nature*, 188 (1960) 1021.
- 14 S. H. LANGER, C. ZAHN UND G. PANTAZOPLIS, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 154.
- 15 J. JANÁK UND M. HRIVNÁČ, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 297.
- 16 R. G. HARVEY UND M. HALONEN, *J. Chromatog.*, 25 (1966) 294.
- 17 A. R. COOPER, C. W. P. CROWNE UND P. G. FARRELL, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 447.
- 18 A. R. COOPER, C. W. P. CROWNE UND P. G. FARRELL, *J. Chromatog.*, 27 (1967) 362.

- 19 A. R. COOPER, C. W. P. CROWNE UND P. G. FARRELL, *J. Chromatog.*, 29 (1967) 1.
- 20 D. E. MARTIRE, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1043.
- 21 M. ŠINGLIAR, S. DYKYJ, M. REPÁŠ UND L. LUCAČOVIČ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 233.
- 22 W. ECKNIG, H. ROTZSCHE UND H. KRIEGSMANN, *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol., Biol.*, (1966) Nr. 2, S. B 59.
- 23 W. ECKNIG, H. KRIEGSMANN UND H. ROTZSCHE, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 71 (1967) 587.
- 24 H. ROTZSCHE UND H. RÖSLER, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 407.
- 25 M. WURST, *Gas-Chromatographie 1963, Leuna; Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol., Biol.*, (1964) Nr. 6, 361.
- 26 W. ECKNIG, H. KRIEGSMANN UND H. ROTZSCHE, *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol., Biol.*, (1964) Nr. 6, S. 39.
- 27 N. N. SOKOLOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 248.
- 28 R. OKAWARA UND M. SAKIYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29 (1956) 236, 547.
- 29 H. ROTZSCHE, in M. VAN SWAAY (Editor), *Gas Chromatography 1962*, Butterworth, London, 1962, p. III.
- 30 H. PURNELL, *Gas Chromatography*, John Wiley, New York, 1962, S. 28.
- 31 H. FREISER, M. V. EAGLE UND J. SPEIER, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2824.
- 32 P. REICH UND H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 334 (1965) 272.
- 33 M. HORAK, V. BAZANT UND V. CHVALOVSKY, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2822.
- 34 K. WITKE, *Diplomarbeit*, Humboldt-Univ., Berlin, 1965.
- 35 H. JANCKE, *Diplomarbeit*, Humboldt-Univ., Berlin, 1965.
- 36 W. ECKNIG, *Dissertation*, Humboldt-Univ., Berlin, 1965.

*J. Chromatog.*, 38 (1968) 332-345