

CHROM. 6472

## QUANTITATIVE DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE MIT HILFE VON REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHIE

JAROSLAV FRANČ UND JARMILA ŠENKÝŘOVÁ

*Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitov (Tschechoslowakei)*

---

### SUMMARY

#### *Quantitative thin-layer chromatography with the aid of reaction gas chromatography*

A new method has been developed for quantitative thin-layer chromatography in which reaction gas chromatography is utilised so that substances isolated on the chromatogram are separated in a single apparatus without being removed from the support. The gaseous products of the reaction are determined by gas chromatography. The separation of organosilicon compounds is described as an example. The error in the determination is not greater than that in the densitometric method.

---

### EINLEITUNG

Bei der quantitativen Auswertung der Papier- oder Dünnschichtchromatogramme begegnen wir manchmal einem Problem, das man nicht in üblicher Weise lösen kann. So ein Beispiel sind die Organosilizium-Verbindungen, die man wegen ihrer geringen chemischen Reaktivität sehr schwer nachweisen kann. Man kann normalerweise zur quantitativen Auswertung weder Densitometrie, massanalytische Bestimmung, Polarographie, Kolorimetrie noch UV-Spektroskopie benutzen, die letztere nicht wegen des kleinen Extinktionskoeffizienten. Obwohl es uns in der Vergangenheit gelungen ist, die Organosilizium-Verbindungen, die Phenyl- und Methylgruppen<sup>1-3</sup> enthalten, auf dem Chromatogramm nachzuweisen, eignet sich diese Methode nicht für die quantitative Auswertung. Bei den Verbindungen, die Phenylgruppen enthalten, führt man die Detektion mit rauchender Salpetersäure durch. Es entstehen schwarze Flecke, bei denen bisher nicht festgestellt werden konnte, bis zu welcher Grösse die Intensität des Schwarzwerdens der Zahl der Phenylgruppen im Molekül entspricht. Der Nachweis der Methylgruppen besteht darin, dass sich das Pyren in der Organosilizium-Verbindung besser auflöst als in dem ihm umgebenden Medium und deshalb in mehr intensiverer Fluoreszenz im UV-Licht. Diese Art der Detektion eignet sich nicht gut für die quantitative Analyse, weil die Menge Pyren, die in den Flecken aufgelöst ist, nicht immer kontrollierbar ist.

Deswegen entschlossen wir uns, die Reaktionsgaschromatographie zu benutzen. Mit Hilfe der Reaktionsthermoanalyse<sup>4</sup> verfolgten wir schon früher das Abspalten der Methyl- und Phenylgruppen, die an das Silizium gebunden waren; die Erfahrungen dieser Art benutzten wir für die gasometrische Bestimmung der Methylgruppen in Organosilizium-Stoffen<sup>5</sup>. Im Falle der Bestimmung dieser Stoffe durch

Dünnschichtchromatographie führten wir nach Trennung der Komponenten und deren Isolation die Abspaltung der Methylgruppen durch Schwefelsäure durch. Das entstehende Methan bestimmten wir in üblicher Weise mit Gaschromatographie.

#### EXPERIMENTELLES

##### *Dünnschichtchromatographie*

Zur chromatographischen Trennung wurden die Silufol UV-254 Platten (15 × 15 cm) benutzt. Auf dem Startpunkt wurde ein Gemisch dieser Stoffe aufgetragen in einer Gesamtkonzentration von *ca.* 5 %, die in Toluol aufgelöst war. Von dieser Lösung wurden 5  $\mu$ l mit einer Hamilton-Injektionspritze aufgetragen. Die Entwicklung wurde im Fließmittel Heptan-Tetrachlorkohlenstoff-Toluol (6 : 1 : 1) durchgeführt. Nach der Detektion der Kontrollmischung mit Salpetersäure oder mit Pyren überträgt man die einzelnen Flecke quantitativ in einen kleinen Glasreaktor (Fig. 1).

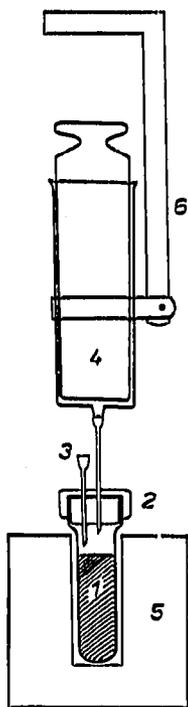


Fig. 1. Glasreaktor zur Durchführung der Spaltreaktion. Erläuterungen, s. Text.

Gleichzeitig mit der Trennung auf der Dünnschicht trägt man auf ein besonderes Stück der Silufol-Platte 5  $\mu$ l des Gemisches dieser Stoffe auf, die man aber chromatographisch nicht trennt, sondern auch mit der Silicagelschicht in den kleinen Glasreaktor überträgt und als Ganzes der Spaltung unterzieht. Das Ergebnis dient dazu, um es mit den bei der chromatographischen Trennung erreichten Ergebnissen zu vergleichen.

Bei jeder Platte führt man noch eine Blindprobe durch.

*Reaktionsgaschromatographie*

Die Spaltung der auf Silizium gebundenen Methylgruppen wird mit Schwefelsäure bei 300° in der Apparatur (Fig. 1) vorgenommen.

Man arbeitet so, dass man die abgekratzte Schicht von der chromatographischen Platte in den kleinen Glasreaktor 1 (2 ml Inhalt) überträgt und mit 0.5 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> überschichtet. Man schliesst den Reaktor mit einem Penicillinstöpsel 2, den man mit einer Injektionsspritze von 20 ml durchsticht, die mit einer Bremsvorrichtung 6 versehen ist. Zur Ausspülung des Reaktorraumes mit Luft benützt man die Injektionsnadel 3. Nach dreimaliger Durchspülung des Reaktorraumes mit Luft zieht man die Injektionsnadel 3 aus dem Stöpsel heraus und setzt den Reaktor in den Heizblock 5, der auf 300° erhitzt ist. Die Reaktion lässt man 10 Min laufen. Die entstehenden Gase (Methan) sammeln sich in der Injektionsspritze 4. Nach 10 Min sticht man wieder durch den Gummiverschluss des Reaktors und der Rauminhalt der Injektionsspritze 4 füllt sich so weit mit Luft, bis der Kolben auf die Bremsvorrichtung stösst. Dann zieht man wieder die Injektionsspritze 4 heraus und den Inhalt (10 ml) injiziert man in den Gaschromatograph.

Die gaschromatographische Trennung wird mit einer Apparatur durchgeführt, die mit einem Flammen-Ionisationsdetektor versehen ist. Die chromatographische Säule ist 120 cm lang mit einem Durchmesser von 0.3 cm. Die Säule ist mit Porapak Q gefüllt. Die Temperatur der Säule beträgt 25°, Durchfluss des Trägergases (Stickstoff) ist 2.5 l/St.

Die Methan-Elutionskurve begrenzt eine Fläche, die man planimetrisch bestimmt. Die Rechnung führt man folgendermassen aus: die Peakflächen des Methans, die den einzelnen Flecken entsprechen, multipliziert man mit dem Faktor, den man aus dem Verhältnis des entsprechenden CH<sub>3</sub>-Gruppengehaltes in dem betreffenden Stoff ausrechnet.

Ausserdem bestimmt man die Summe der unkorrigierten Flächen bei allen getrennten Stoffen und diese Summe vergleicht man mit dem für die ungetrennte Mischung gefundenen Wert. Damit wird geprüft, ob alle und ganze Flecken isoliert wurden.

Den prozentuellen Gehalt der einzelnen Komponenten errechnet man auf übliche Weise.

## ZUSAMMENFASSUNG

Für die quantitative Dünnschichtchromatographie wurde ein neues Verfahren ausgearbeitet, wobei die Reaktionsgaschromatographie so ausgenützt wird, dass die aus dem Chromatogramm isolierten Stoffe sich in einer einfachen Vorrichtung ohne Abtrennung des Trägers spalten. Die Gasprodukte der Reaktion werden durch die Gaschromatographie bestimmt. Als Beispiel ist das Spalten der Organosilizium-Verbindungen angegeben. Der Bestimmungsfehler ist nicht grösser als der bei der densitometrischen Auswertung.

## LITERATUR

- 1 J. FRANČ UND J. ČEBOVÁ, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33 (1968) 1570.
- 2 J. FRANČ UND J. ŠENKŮROVÁ, *J. Chromatogr.*, 36 (1968) 512.
- 3 J. FRANČ UND K. PLÁŠEK, *J. Chromatogr.*, 67 (1972) 37.

4 J. FRANC UND J. POUR, *Anal. Chim. Acta*, 48 (1969) 129.5 J. FRANC UND K. PLAČEK, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 513.

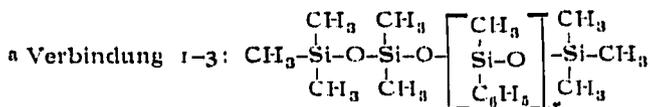
## DISKUSSION

Wie wir an praktischen Versuchen festgestellt haben, genügen ungefähr 2–15  $\mu\text{g}$  der Organosilizium-Verbindung für eine genaue Feststellung des  $\text{CH}_3$ -Gruppengehaltes. Dadurch wird auch der Inhalt der zugehörigen Bestandteile in der Mischung bestimmt. Ebenso ist auch die Reproduzierbarkeit ausreichend, wie man aus einem Beispiel ersehen kann, das wir ausgewählt und in Tabelle I angeführt haben.

TABELLE I

FLÄCHEN IN  $\text{cm}^2$ , BEGRENZT DURCH ELUTIONSKURVEN VON METHAN, DAS AUS ORGANOSILIZIUM-VERBINDUNGEN ENTSTANDEN IST, NACH ABLESUNG DER BLINDPROBE

Versuch	Verbindung <sup>a</sup>			Summe 1–3	Mischung ohne Trennung
	1	2	3		
I	3.5	25.0	3.2	31.7	31.76
II	4.5	23.4	3.9	31.8	31.76
III	4.0	25.6	3.4	33.0	32.34
IV	3.7	25.8	3.8	33.3	32.34
V	4.8	25.7	3.8	34.3	32.34
Durchschnitt	$4.1 \pm 0.54$	$25.1 \pm 1.0$	$3.62 \pm 0.34$	$32.82 \pm 1.08$	$32.11 \pm 0.44$



bei Verbindung 1 ist  $x = 3$ , bei Verbindung 2 ist  $x = 2$  und bei Verbindung 3 ist  $x = 1$ .

$R_F$  Wert bei Verbindung 1 = 0.65, bei 2 = 0.54 und bei 3 = 0.42.

Resultat der Analyse: Verbindung 1,  $14.1 \pm 1.8\%$ ; 2,  $76.9 \pm 3.0\%$ ; 3,  $9.0 \pm 1.0\%$ .

Aus diesem Befund ergibt sich, dass der Fehler einer einzigen Bestimmung, wenn die Hauptkomponente in 75 % Konzentration vorkommen, etwa 4 % beträgt, bei geringerer Konzentration (10 %) etwa 10%. Wie aus den Bestimmungen des Gemisches ohne Trennung (wo der Fehler ungefähr  $\pm 1.3\%$  ist) folgt, wird der grössere Fehler durch die nicht ganz genaue Abtrennung der Flecke bei der Isolierung aus der Schicht des Chromatogrammes verursacht. Auch so ist der Fehler nicht grösser als gewöhnlich bei anderen Methoden, die zu quantitativer Auswertung der Mischungen bei Dünnschichtchromatographie benützt werden.

Wir möchten darauf aufmerksam machen, dass, wenn es sich um eine unbekannte Mischung von Organopolysiloxanen handeln sollte, wir die Möglichkeit haben, die einzelnen Stoffe auf dem Chromatogramm durch die Spaltung mit  $\text{BF}_3$  zu identifizieren, wie schon früher beschrieben wurde<sup>1-3</sup>.

Wir wollten an diesem kurzen Beispiel zeigen, wie man auch die Reaktionsgaschromatographie vorteilhaft zur quantitativen Auswertung der Chromatogramme ausnützen kann, und zwar besonders in den Fällen, wo andere Methoden versagen. Es ist selbstverständlich, dass man diese Methode auch in anderen Fällen ausnützen kann, wo günstige Spaltungsvorgänge vorhanden sind und wo flüchtige Stoffe quantitativ entstehen.