

CHROM. 8548

ÜBER DIE QUANTITATIVE DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE VON POLYAMINEN

I. WIESNER und L. WIESNEROVÁ

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Nationalunternehmen, 400 32 Ústí nad Labem (Tschechoslowakei)

(Eingegangen am 13. Mai 1975)

SUMMARY

Quantitative thin-layer chromatography of polyamines

The method of quantitative thin-layer chromatography of polyamines was investigated. Chromatograms on Silufol layers were developed in a solvent system prepared by mixing equal volumes of pyridine, *tert.*-butanol and concentrated aqueous ammonia saturated with NH_3 gas. For the detection of spots acidobasic indicators were used. The applicability of the method was discussed by several examples of technical products.

EINLEITUNG

Polyamine finden vielseitige Verwendung, besonders aber als Aushärtungskomponenten für Epoxydsysteme und als Zwischenprodukte bei verschiedenen Synthesen. Mit Hilfe bisher bekannter Verfahren können Polyamine durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes und des Gesamtgehaltes an primären, sekundären sowie tertiären Aminogruppen charakterisiert werden. Die Zusammensetzung von Polyaminen, die bis 250° unter normalem Druck siedend, kann mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt werden^{1–3}. Über Gemische aber, die wenig flüchtige Polyamine enthalten, kann man sich nur mit Hilfe der qualitativen Dünnschichtchromatographie⁴ oder der qualitativen Dünnschichtelektrophorese⁵ informieren. Die quantitative Chromatographie wurde bisher nur für den Fall aromatischer Polyamine beschrieben⁶.

EXPERIMENTELLER TEIL

Durchführung der Dünnschichtchromatographie

Bei der Dünnschichtchromatographie werden handelsübliche Platten Silufol^{®*} verwendet. Auf das Chromatogramm werden 8–15%ige Lösungen von Polyamin-

* Silufol[®] ist breitporöses durch Stärke gebundenes und auf einer Aluminiumfolie aufgetragenes Silikagel (Kavalier, Sázava, Tschechoslowakei).

proben in Äthylalkohol in Form von 20–22 mm langen und höchstens 1.5 mm breiten Streifen aufgetragen. Die Zwischenräume zwischen den Streifen betragen mindestens 20 mm. Aus den aufgetragenen Proben wird der Äthylalkohol im Strom eines Inertgases bei Raumtemperatur verdampft (Schutz vor Zutritt von CO_2).

Die mobile Phase wird durch Vermischen gleicher Raumteile von *tert.*-Butylalkohol, Pyridin und konz. wässriger Ammoniaklösung (26–27%) zubereitet. Dieses Gemisch wird mit gasförmigem Ammoniak bis zur Gewichtskonstanz gesättigt. Allgemein dauert die Sättigung mit Ammoniak so lange, bis sich auf je 150 ml Gemisch 5 g NH_3 absorbiert haben. Die Platten werden bei 22–25° entwickelt. Die Entwicklungsdauer beträgt ungefähr 2 h. Die entwickelten Chromatogramme werden im kohlendioxidfreien Luftstrom bei Raumtemperatur getrocknet. Nach Verflüchtigung des Ammoniaks wird der Nachweis durch Besprühen der Flecke mit einer 0.08–0.1 %-igen Lösung von Phenolrot (Phenolsulfonphthalein) in 60 %igem Äthylalkohol vorgenommen.

Quantitative Auswertung der Chromatogramme

Die entwickelten Chromatogramme werden bei Raumtemperatur in einer Atmosphäre, die frei von Spuren saurer Gase und Ammoniak ist, 4–6 h lang getrocknet, am besten im Dunkeln. Die Entwicklung des Chromatogrammes kann als beendet betrachtet werden, wenn die Flecke einen homogenen himbeerroten Farbstich haben und der Hintergrund hellgelb ohne dunklere und hellere Flecke ist. Nach 24 h geht die himbeerrote Farbe der Flecke in eine blauviolette bis klarblaue Farbe über, was die Quantifizierung nicht beeinträchtigt.

Aus dem Chromatogramm wird ein Streifen von 150×40 mm so herausgeschnitten, dass zwischen dem Rand des breitesten Fleckes und dem Streifenrand mindestens 4–5 mm Hintergrund bleiben. Die Quantifizierung der Streifen wird mit Hilfe des optischen Densitometers mit Integration ERI 65 (Carl Zeiss, Jena, D.D.R.) mit Filtern von 560 nm vorgenommen. Die Empfindlichkeit des verwendeten Nachweisverfahrens hängt ziemlich von der Basizität der Polyamine ab und sie bewegt sich im allgemeinen zwischen 10–30 μg . Der Analysenfehler erreicht 4–6%; er kann durch Vergleichen des Gesamtstickstoffgehaltes mit der Summe der einzelnen, zum Gesamtstickstoffgehalt beitragenden Verbindungen ermittelt werden (unabhängig von deren Konzentration in der Probe). Der Gesamtstickstoffgehalt wird durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessigsäure auf Kristallviolett bestimmt. In den Fällen, in denen kompliziertere Gemische von Polyaminen, von denen einige nicht identifiziert sind, oder Polyamine unbekannter bzw. unsicherer Struktur chromatographiert werden, wird der Fehler der Methode mit Hilfe des inneren Standards ermittelt. Am besten geeignet ist *m*-Xylylendiamin oder Isophorondiamin in Mengen von 10–20%, bezogen auf das Gewicht der Probe.

Möglichkeiten und Grenzen der Anwendbarkeit der Chromatographie von Polyaminen

Die beschriebene Methode ist für die quantitative Wertung von Polyamingen geeignet, deren Basizität zwischen 4 und 6 $\text{p}K_b$ liegt. In manchen Fällen können auch solche Polyamine erfolgreich chromatographiert werden, deren $\text{p}K_b$ zwischen 3 und 4 liegt. Mit guten Resultaten können neben aliphatischen und cycloaliphatischen Polyaminen auch N-alkylaromatische Polyamine (Xylylendiamine) und einige heterocyclische Polyamine (Piperazin) chromatographiert werden. Im Gemisch

kann die Verbindung verlässlich bestimmt werden, sofern ihre Konzentration mindestens 0.5% beträgt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Polyamine, deren pK_b -Wert zwischen 4 und 6 liegt, können auf Silikagel in basischen Systemen erfolgreich getrennt werden, in denen die Dissoziation der Polyamine genug unterdrückt wird. Vom praktischen Standpunkt aus eignen sich am besten Ammoniak enthaltende Systeme. Mit gasförmigem NH_3 gesättigte aliphatische Alkohole sind nicht geeignet, denn Polyamine erreichen darin nur sehr niedrige R_F -Werte, und das Trennungsvermögen ist unzureichend. Durch Zusatz von Wasser zum mit NH_3 gesättigtem Äthylalkohol wird die Beweglichkeit der Polyaminflecke bemerkenswert erhöht, allerdings mit dem Nachteil einer weiteren Verschlechterung des Trenneffektes und Auftreten von Diffusionserscheinungen. Durch Erhöhung des Ammoniakgehaltes in einem solchen System mit Nachsättigung mit gasförmigem NH_3 erzielt man eine Unterdrückung der Diffusionserscheinungen.

Ferner haben wir experimentell festgestellt, dass eine bedeutende Verbesserung der Trennschärfe erreicht werden kann, wenn die Basis der mobilen Phase durch ein wenig dissoziiertes flüchtiges tertiäres Amin (Pyridin) und einen aliphatischen Alkohol mit grösstmöglicher Basizität (*tert.*-Butylalkohol) gebildet wird.

Eine ausreichende Beweglichkeit der Flecke erreicht man durch Zugabe einer konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung; die Diffusionseffekte werden durch Nachsättigung des Systems mit gasförmigem NH_3 unterdrückt. Die besten Ergebnisse erzielten wir bei der Anwendung einer mobilen Phase, die durch Vermischung gleicher Raumteile Pyridin, *tert.*-Butylalkohol und konz. Ammoniak zubereitet wurde. Die Nachsättigung mit gasförmigem NH_3 wird so vorgenommen, dass sich das Gewicht um 5 g je 150 ml mobile Phase erhöht. Der Nachweis von Polyaminflecken durch

TABELLE I

R_F -WERTE EINIGER POLYAMINE

Polyamin	R_F -Wert
Äthylendiamin (1,2-Diaminoäthan)	0.19
Diäthylentriamin	0.12
Triäthylentetramin	0.07
Propylendiamin (1,2-Diaminopropan)	0.33
Äthylenpropylentriamin	0.27
Dipropylentriamin	0.24
Tripropylentetramin	0.10
Hexamethylendiamin (1,6-Diaminohexan)	0.56
Trimethylhexamethylendiamin	
2,2,4-Isomer	0.78
2,4,4-Isomer	0.73
Isophorondiamin	0.78
<i>m</i> -Xylendiamin	0.90
<i>p</i> -Xylendiamin	0.74
Monoäthanolamin	0.46
Diäthanolamin	0.60
Triäthanolamin	0.74

TABELLE II

ZUSAMMENSETZUNG EINIGER HANDELSÜBLICHER POLYAMINE

<i>Handelsname</i>	<i>Tatsächliche Zusammensetzung</i>	
	<i>Verbindung</i>	<i>%</i>
Diäthylentriamin	Äthylendiamin	43.3
	Diäthylentriamin	29.2
	Propylendiamin	0.3
	Äthylenpropylentriamin	19.2
	Verbindung X ₁	6.7
	Verbindung X ₂	1.3
Triäthylentetramin	Äthylendiamin	23.9
	Diäthylentriamin	23.4
	Triäthylentetramin	14.0
	Propylendiamin	18.9
	Äthylenpropylentriamin	15.6
	Verbindung X ₁	2.3
	Verbindung X ₂	1.5
Verbindung X ₃	Spuren	
Tetraäthylpentamin	Äthylendiamin	3.2
	Diäthylentriamin	24.4
	Triäthylentetramin	20.1
	Propylendiamin	3.1
	Äthylenpropylentriamin	22.4
	Dipropylentriamin	15.8
	Verbindung X ₁ + X ₂	4.4
Isophorondiamin	Isophorondiamin	94.8
	Verbindung X ₄	5.2

Joddämpfe⁴ ist für die quantitative Chromatographie nicht geeignet, denn man erreicht nur schwierig eine homogene Fleckenausfärbung, und der Farbton des Hintergrundes ist ungleichmässig. Ninhydrin liefert einen sehr empfindlichen Nachweis, aber die Fleckenausfärbung ist wenig intensiv, was grosse Fehler bei der Flecken-

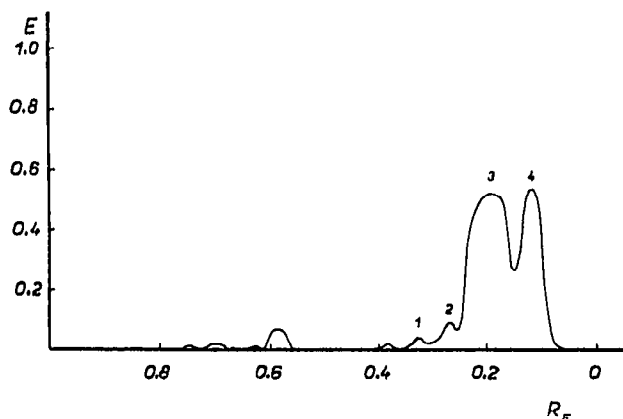


Fig. 1. Chromatogramm von Diäthylentriamin. 1 = Propylendiamin; 2 = Propylenäthylentriamin; 3 = Äthylendiamin; 4 = Diäthylentriamin.

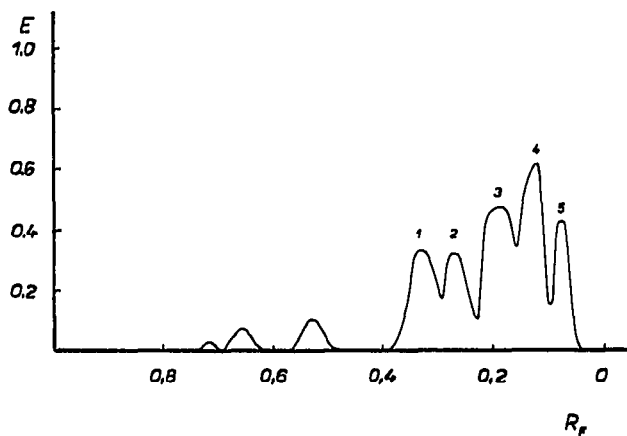


Fig. 2. Chromatogramm von Triäthylentetramin. 1 = Propylendiamin; 2 = Propylenäthylentriamin; 3 = Äthylendiamin; 4 = Diäthylentriamin; 5 = Triäthylentetramin.

densitometrie verursacht. Ausserdem besitzen die mit Ninhydrin nachgewiesenen Polyaminflecke unterschiedliche Farbtönungen sowie eine abweichende Stabilität der Ausfärbung, und zwar in Abhängigkeit von der Struktur des Polyamins. Bisher liefert der Nachweis mit azidobasischen Indikatoren die besten Ergebnisse, obgleich die erzielte Nachweisempfindlichkeit bedeutend niedriger ist als im Fall von Ninhydrin. Weil mit dem Densitometer bei den verwendeten Filtern die grösste Empfindlichkeit bei der Auswertung roter Farbtöne erzielt wird, verwendeten wir zum Nachweis mit Erfolg Phenolrot. In diesem Zusammenhang wurde ein interessanter Effekt beobachtet, bei dem sich die ursprünglich himbeerroten Flecke der Polyamine nach 24–30 h über einen blauvioletten bis zum indigoblauen Farbton verändern. Die Quantifizierung kann auch bei solchen "gealterten" Chromatogrammen durchgeführt werden.

Das Trennvermögen des beschriebenen Systems haben wir an einer Reihe von Polyaminen überprüft, deren R_f -Werte in Tabelle I angegeben sind. Die quantitative

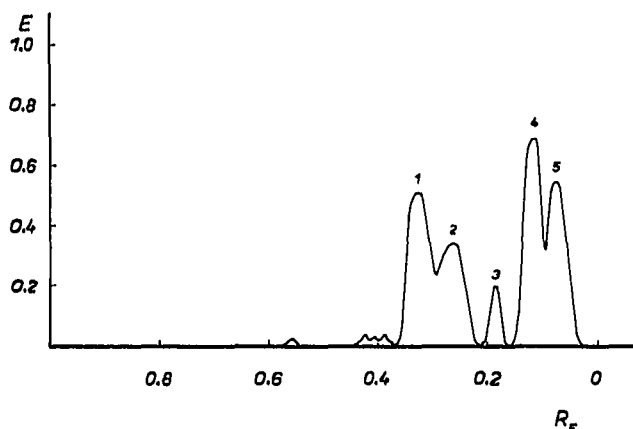


Fig. 3. Chromatogramm von Tetraäthylpentamin. 1 = Propylendiamin; 2 = Propylenäthylentriamin; 3 = Äthylendiamin; 4 = Diäthylentriamin; 5 = Triäthylentetramin.

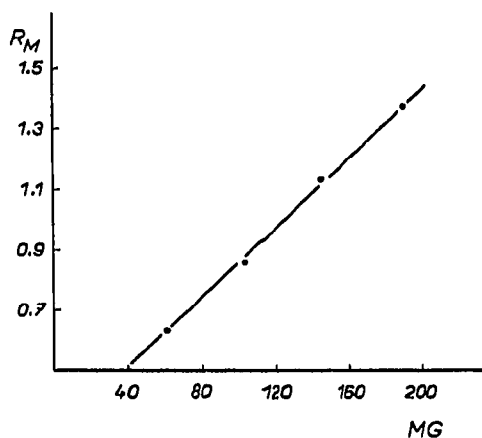


Fig. 4. Beziehung zwischen R_M -Wert und Molgewicht bei Polyäthylenpolyaminen.

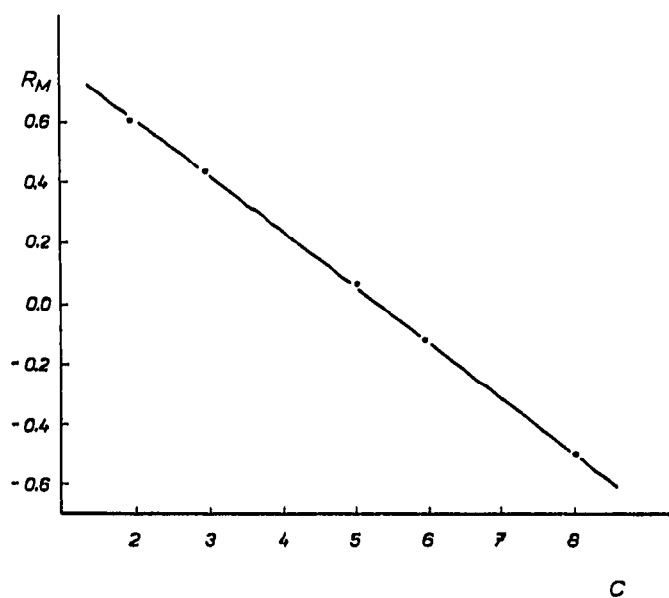


Fig. 5. Beziehung zwischen R_M -Wert und der Zahl von Kohlenstoffatomen in der Kette von Diaminen.

TABELLE III

ZUSAMMENSETZUNG VON TECHNISCHEM TRIMETHYLHEXAMETHYLENDIAMIN

Verbindung	Zusammensetzung (%)	
	Gaschromatographie	Dünnschichtchromatographie
2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin	41.8	41.5
2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin	55.9	56.3
Verbindung X ₄	2.3	2.2

Bewertung einiger zufällig ausgewählter handelsüblicher Polyaminhärter für Epoxydharze ist in Tabelle II angeführt. Die graphischen fotometrischen Darstellungen der Chromatogramme sind in den Fig. 1–3 angegeben.

Einen gewissen Erfolg der beschriebenen quantitativen Dünnschichtchromatographie von Polyaminen zeigt die Feststellung, dass handelsübliche Typen von Polyäthylenpolyaminen verhältnismässig reichhaltige Gemische von Polyaminen sind und man schwerlich von technisch reinen Individuen sprechen kann. Besonders im Falle des Diäthylentriamins ist die Feststellung überraschend, dass es sich um ein Gemisch handelt, in dem Äthylendiamin überwiegt.

Bei der Auswertung erreichbarer Polyäthylenpolyaminproben von verschiedenen Herstellern haben wir nur geringfügige Unterschiede in der Zusammensetzung feststellen können. Beim Studium der Trennung von Polyäthylenpolyaminen haben wir gefunden, dass es zwischen dem R_M -Wert und dem Molgewicht des Polyamins eine definierte Beziehung gibt (Fig. 4). Es ist uns in keinem Fall gelungen, in den uns zugänglichen Proben einen Fleck zu identifizieren, der dem Tetraäthylenpentamin entsprechen würde. Bei der Untersuchung von C_2 – C_8 α,ω -Diaminen kann man ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen dem R_M -Wert und der Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Polyaminkette beobachten (Fig. 5). Beim Vergleich der mit Hilfe der quantitativen Dünnschichtchromatographie erhaltenen Ergebnisse mit den Angaben der gaschromatographischen Analyse von Trimethylhexamethylendiamin haben wir praktisch übereinstimmende Resultate erhalten (Tabelle III).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Methode für die quantitative Dünnschichtchromatographie der Polyamine wurde geprüft. Die Chromatogramme werden auf den Platten Silufol entwickelt. Die mobile Phase war aus gleichen Raumteilen von Pyridin, *tert.*-Butylalkohol und konz. wässriger Ammoniaklösung (26–27%) zubereitet und mit gasförmigen Ammoniak gesättigt. Die azidobasischen Indikatoren werden zum Nachweis der Flecke verwendet. Die Auswertung dieser Methode bei Polyäthylenpolyaminproben von verschiedenen Herstellern wurde besprochen.

LITERATUR

- 1 J. R. Lindsay Smith und D. J. Waddington, *J. Chromatogr.*, 42 (1969) 195.
- 2 S. B. Dave, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 389.
- 3 M. Toader und E. Chirulescu, *Rev. Chim.*, 24 (1973) 41.
- 4 J. R. Parrish, *J. Chromatogr.*, 18 (1965) 535.
- 5 G. Pastuska und H. Trinks, *Chem. Ztg.*, 86 (1962) 135.
- 6 I. Wiesner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 1473.