

CHROM. 10,217

GAS-CHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN PERFLUOR-CARBONVERBINDUNGEN

I. GAS-CHROMATOGRAPHISCHE EIGENSCHAFTEN LANGKETTIGER PERFLUORCARBONSÄUREESTER

ULRICH MÜLLER, PETER DIETRICH und DIETRICH PRESCHER

Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Zentralinstitut für Organische Chemie, Bereich Grenzflächenaktive Stoffe, Rudower Chaussee 5, 1199 Berlin-Adlershof (D.D.R.)

SUMMARY

Gas chromatographic studies of perfluorocarbon compounds. Gas chromatographic properties of esters of long-chain perfluorocarbonic acids

The Kováts retention indices of some perfluorocarbonic acid esters, ω H-perfluorocarbonic acid esters, and perfluorodicarbonic acid esters are determined on several non-polar and polar liquid phases. The results are compared with each other and give information about nature and degree of interaction processes concerning esters and phases.

EINLEITUNG

In der Chemie grenzflächenaktiver Verbindungen haben Perfluorcarbonsäuren und ihre Derivate in den letzten 20 Jahren zunehmende Bedeutung erlangt. Die perfluorierte Alkylkette verleiht diesen Substanzen eine Reihe besonderer Eigenschaften. Sie können deshalb auf Anwendungsgebieten eingesetzt werden, wo andere Tenside versagen.

Perfluorcarbonsäuren können durch Elektrofluorierung von Säurehalogeniden der entsprechenden wasserstoffhaltigen Verbindungen in wasserfreiem Fluorwasserstoff hergestellt werden. Sie lassen sich ferner durch Oxydation von Perfluorolefinen gewinnen. Zu Perfluorcarbonsäuren gelangt man auch durch strahlenchemischen Abbau von Polytetrafluoräthylen in Gegenwart von Sauerstoff¹. Eine Telomerisation von Tetrafluoräthylen mit Methanol und anschließende Oxydation liefert ω H-Perfluorcarbonsäuren.

Die besonderen Eigenschaften der Perfluorcarbonverbindungen sind in der Struktur der Perfluoralkankette begründet. Die gegenüber normalen Alkanketten vollständigere Umhüllung des Kohlenstoffskeletts mit Fluoratomen ist eine ideale Abschirmung der C-C-Bindung, die dadurch schwer angreifbar wird. Hinzu kommt die höhere Bindungsenergie der C-F-Bindung gegenüber der C-H-Bindung. Perfluorkohlenstoffverbindungen sind daher gegen chemische Einflüsse sehr stabil. Durch die hohe Elektronegativität des Fluors herrscht um die nahezu zylindrische

Perfluoralkankette eine ausgeglichene Ladungsverteilung, weil sich Fluor- und Kohlenstofforbitale weitgehend durchdringen. Infolgedessen sind die van der Waalschen Kräfte geringer als bei den analogen Kohlenwasserstoffverbindungen. Perfluorverbindungen haben daher niedrigere Siedepunkte und niedrigere Aktivitätskoeffizienten. Die schwachen van der Waalschen Kräfte bewirken, dass z.B. Perfluorcarbonverbindungen als Tenside die Oberflächenspannung wässriger Lösungen auf extrem niedrige Werte vermindern. Die geringen van der Waalschen Kräfte verursachen auch eine sehr geringe Löslichkeit der Perfluorcarbonverbindungen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Von Siedepunkten, Dampfdrücken, Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten hängen aber, wie bekannt, die gas-chromatographischen (GC) Eigenschaften entscheidend ab. Über das GC-Verhalten höherer, geradkettiger Perfluorcarbonsäureester ist nur wenig bekannt. Berenblit und Mitarbeiter²⁻⁴ chromatographierten Perfluordicarbonsäure-dimethylester, ω H-Perfluorcarbonsäure-methylester und Perfluoräthercarbonsäure-methylester unter Verwendung von Fluoralkylsilikonphasen. GC-Daten der Verbindungen sind in den Arbeiten jedoch nicht angegeben. Auch Dondoy und Mitarbeiter⁵, die Perfluoroctansäuremethylester an Platinol analysierten, teilen keine GC-Daten dieser Verbindung mit.

Reed⁶ wies darauf hin, dass bei der Trennung isomerer Perfluorhexane hochprozentig belegte Träger erforderlich sind. Wir konnten feststellen, dass bei der Analyse von Perfluorcarbonsäureestern hoch belegte Träger ebenfalls bessere Trennergebnisse liefern.

Um die Zusammensetzung von komplexen Gemischen höherer Perfluorcarbonsäure-methylester aufklären zu können, benötigten wir Angaben über das GC-Verhalten dieser Substanzen. Als Mass für das Retentionsverhalten diente der Retentionsindex nach Kováts.

Ziel der Untersuchungen war: (1) zu vergleichen, wie sich die Retention verändert, wenn ein Molekül statt einer Kohlenwasserstoffkette eine Perfluoralkankette besitzt; (2) festzustellen, auf welchen Phasen die besten Trennergebnisse zu erzielen sind; und (3) zu ermitteln, wie sich verschiedenartige Perfluoralkylverbindungen in ihrem GC-Verhalten unterscheiden.

EXPERIMENTELLES

Für die Untersuchungen standen die in Tabelle I zusammengestellten Perfluorcarbonsäureester zur Verfügung. Von ihnen wurden auf den in Tabelle II wiedergegebenen Trennflüssigkeiten bei 100° bzw. 120° die Retentionsindices nach Kováts bestimmt. Es wurde ein Gas-Chromatograph der Fa. Varian, Modell 1868-4 verwendet. Die Säulen bestanden aus Stahl (I.D. 3 mm). Als Trägergas diente Reinststickstoff mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit. Die Anzeige erfolgte mit dem Flammenionisationsdetektor (FID), dabei musste der Ionisationsstrom auf 10^{-11} A/mV eingestellt werden.

Zur Bestimmung der Retentionszeiten wurde aus ökonomischen Gründen jeweils das Gemisch aller Vertreter einer homologen Reihe eingesetzt. Bei Bezugsparaffinen und den analogen Estern der Kohlenwasserstoffverbindungen wurde ebenso verfahren. Die errechneten Indices sind Mittelwerte aus mindestens fünf Einzelmessungen.

TABELLE I

TRENNFLÜSSIGKEITEN UND SÄULEN

Trägermaterial: Chromosorb P AW DMCS, 80–100 mesh.

<i>Trennflüssigkeit</i>	<i>Kurz- bezeichnung</i>	<i>Belegung (Gew.-%)</i>	<i>Säulenlänge (m)</i>
<i>n</i> -Octacosan	<i>n</i> -C ₂₈	25	2.4
Poly-monochlortrifluoräthylen	CFE	20	1.5
Methyl-phenyl-silicongummi (5% Phenyl)	SE-52	20	3.0
Carbowax 20M	Cwx	20	1.5
Poly-äthylenglykolsuccinat	EGS	20	1.5
Poly-diäthylenglykolsuccinat	DEGS	20	3.2
Polyglycerin ⁷	PG	20	1.5

TABELLE II

UNTERSUCHTE PERFLUORCARBONSÄUREESTER

<i>Verbindung</i>	<i>Länge der Perfluoralkylkette</i>	<i>Kurz- bezeichnung</i>
Perfluor- <i>n</i> -hexansäure-methylester	C ₆	PF-SME-C ₆
Perfluor- <i>n</i> -heptansäure-methylester	C ₇	PF-SME-C ₇
Perfluor- <i>n</i> -octansäure-methylester	C ₈	PF-SME-C ₈
Perfluor- <i>n</i> -nonansäure-methylester	C ₉	PF-SME-C ₉
Perfluor- <i>n</i> -decansäure-methylester	C ₁₀	PF-SME-C ₁₀
Perfluor- <i>n</i> -octansäure-äthylester	C ₈	PFC ₈ -SÄE
Perfluor- <i>n</i> -octansäure-propylester	C ₈	PFC ₈ -SPE
<i>ω</i> H-Perfluor- <i>n</i> -heptansäure-methylester	C ₇	<i>ω</i> HPF-SME C ₇
<i>ω</i> H-Perfluor- <i>n</i> -nonansäure-methylester	C ₉	<i>ω</i> HPF-SME C ₉
<i>ω</i> H-Perfluor- <i>n</i> -undecansäure-methylester	C ₁₁	<i>ω</i> HPF-SME C ₁₁
Perfluor-bernsteinsäure-dimethylester	C ₄	PF-DSDME C ₄
Perfluor-glutarsäure-dimethylester	C ₅	PF-DSDME C ₅
Perfluor-adipinsäure-dimethylester	C ₆	PF-DSDME C ₆

ERGEBNISSE

Ein Vergleich des Retentionsverhaltens zwischen Perfluorcarbonsäure-methylestern und Fettsäure-methylestern (Fig. 1) zeigt, dass durch die perfluorierte Kette die Retentionswerte I^{120} stark verringert werden. Der Unterschied beträgt z.B. für Octacosan (*n*-C₂₈) etwa 400 Indexeinheiten (*IE*) und vergrößert sich mit wachsender Kettenlänge. Beim DEGS beträgt die Indextdifferenz 700 *IE* und vergrößert sich ebenfalls mit steigender C-Zahl der Alkylkette. Während man bei den Fettsäure-methylestern zwischen polarer und unpolarer Phase grosse Unterschiede beobachtet, sind sie bei den analogen Perfluorcarbonsäure-methylestern klein, und die schwachpolare Phase SE-52 unterscheidet sich hier stärker vom *n*-Octacosan. Im Gegensatz zu den Fettsäure-methylestern verläuft die Retentionsgerade beim DEGS für die Perfluorcarbonsäure-methylester nicht linear. An Gemischen höherer Perfluorcarbonsäure-methylester konnten wir beobachten, dass erst bei Alkylketten mit mehr als 11 C-Atomen die Retentionsgerade linear verläuft. Dieser Effekt ist temperaturabhängig. Mit sinkender Temperatur nimmt die Linearität zu (Fig. 2).

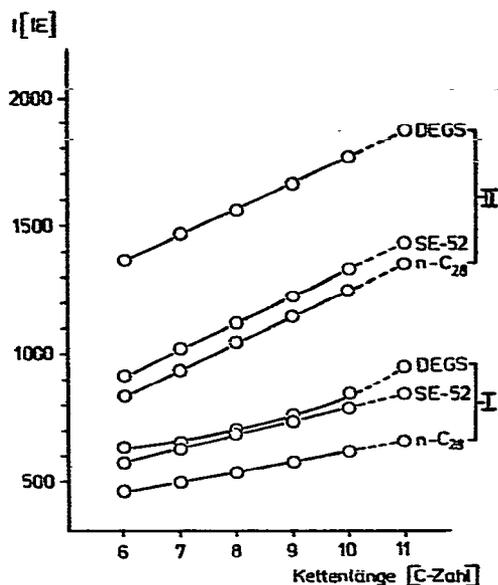


Fig. 1. Retentionswerte der Perfluorcarbonsäure-methylester (I) und der Fettsäuremethylester (II) bei 120° (I^{120}). ---, Werte extrapoliert.

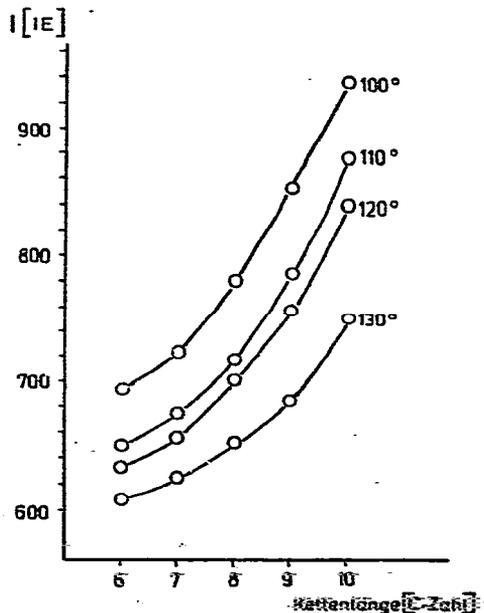


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Retention von Perfluorcarbonsäure-methylestern auf DEGS.

Wird in der Perfluoralkylkette des Carbonsäureesters in ω -Stellung ein Fluoratom durch Wasserstoff ersetzt, liegt der Retentionsindex wesentlich höher. Die Differenz ist dabei grösser, als wenn die Kette um eine CF_2 -Gruppe verlängert würde (siehe Tabelle III). Der Anstieg der Retentionsgeraden innerhalb der homo-

TABELLE III

VERGLEICH DER RETENTIONSWERTE I^{100} DER METHYLESTER VON FETTSÄUREN, PERFLUORCARBONSÄUREN UND ω H-PERFLUORCARBONSÄUREN

Kettenlänge	Fettsäure-methylester I^{100} $n-C_{28}$	Perfluorcarbonsäure-methylester			ω H-Perfluorcarbonsäure-methylester		
		I^{100}		$\Delta I_{CFE-n-C_{28}}^{100}$	I^{100}		$\Delta I_{CFE-n-C_{28}}^{100}$
		$n-C_{28}$	CFE		$n-C_{28}$	CFE	
C ₆	806	466	829	363			
C ₇	905	505	927	422	614	1022	408
C ₈	1012	549	1019	470			
C ₉	1112	593	1110	517	708	1213	505
C ₁₀	1209	638	1206	568			
C ₁₁	1310*	682*	1300*	618	800	1403	603

* Werte graphisch extrapoliert.

logen Reihe entspricht beim n -Octacosan, SE-52, CFE und PG dem der Perfluorcarbonsäure-methylester (siehe Fig. 3 und 4). Flacher verlaufen die Retentionskurven aber beim EGS, DEGS und Cwx. Wie bei den Perfluorcarbonsäure-methylestern, so ist festzustellen, dass auch bei den ω H-Perfluorcarbonsäure-methylestern mit steigender Kettenlänge die I^{100} -Werte auf polaren Phasen nicht linear verlaufen.

Eine Vorstellung vom Einfluss verschiedener funktioneller Gruppen der Trennflüssigkeiten auf den Retentionsindex erhält man durch den Vergleich von Cwx, DEGS, EGS und PG miteinander (Fig. 4). Polyester, wie EGS und DEGS, nehmen

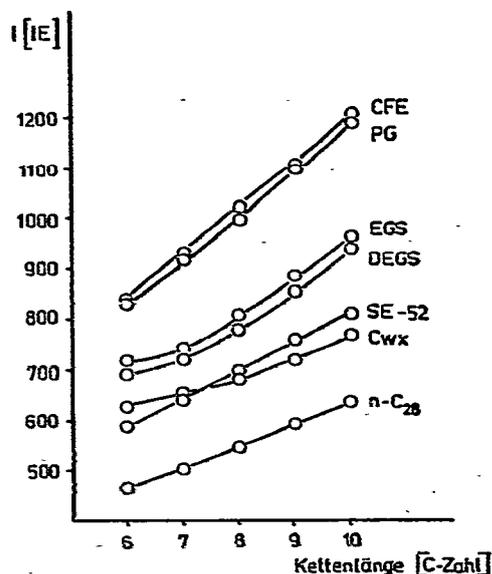
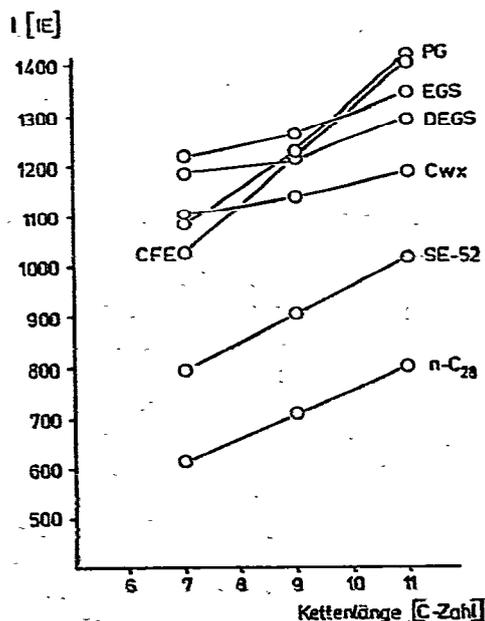
Fig. 3. Retentionswerte der ω H-Perfluorcarbonsäure-methylester bei 100° (I^{100}).Fig. 4. Retentionswerte der Perfluorcarbonsäure-methylester bei 100° (I^{100}).

TABELLE IV

VERGLEICH DER RETENTIONSWERTE VON PERFLUOROCTANSÄUREESTERN (PFC₈-SE) MIT PERFLUORCARBONSÄURE-METHYLESTERN (PF-SME)

Alkylgruppe des PFC ₈ -SE	<i>I</i> ¹⁰⁰					
	<i>n</i> -C ₂₃		SE-52		CFE	
	PFC ₈ -SE	PF-SME	PFC ₈ -SE	PF-SME	PFC ₈ -SE	PF-SME
Methyl	550	550	699	699	1019	1019
Äthyl	619	593	766	760	1081	1110
Propyl	710	638	855	810	1166	1206

eine Mittelstellung ein. Niedriger sind die *I*¹⁰⁰-Werte beim Polyäther Cwx. Besonders hoch ist der Index bei Polyglycerin. EGS liefert etwas höhere Retentionswerte als DEGS; beide Kurven verlaufen parallel.

Verändert man in einem Perfluorcarbonsäureestermolekül das Perfluorcarbon-Kohlenwasserstoff-Verhältnis, indem man die Alkylkette der Estergruppe verlängert, so ändert sich in charakteristischer Weise das Retentionsverhalten. Tabelle IV gibt Ergebnisse mit drei Perfluoroctansäureestern wieder. Es sind *I*¹⁰⁰-Werte auf allen hier verwendeten Phasen zusammengefasst. Dem Zuwachs um eine CH₂-Gruppe in der Esterfunktion der Perfluoroctansäureester ist die Zunahme um eine CF₂-Gruppe in der Kette der Perfluoralkansäure-methylester gegenüber gestellt. Dabei ist die Gesamtkohlenstoffzahl der beiden miteinander verglichenen Ester gleich. Auf den unpolaren kohlenwasserstoffhaltigen Trennflüssigkeiten wächst der *I*¹⁰⁰-Wert der Perfluoroctansäureester stärker als durch Verlängern der Perfluoralkylkette. Mit CEF werden bei steigendem Kohlenwasserstoffgehalt des Esters niedrigere Retentionswerte erhalten als bei den mit ihnen vergleichbaren Perfluorcarbonsäure-methylestern. Auf Trennflüssigkeiten mit sauerstoffhaltigen Funktionen steigen die Werte vom Cwx über DEGS und EGS zum PG an. Die Unterschiede zwischen beiden Esterarten sind auf diesen Phasen nur gering.

Trägt die Perfluoralkylkette eine zweite Esterfunktion, ändern sich —wie zu erwarten— die Retentionseigenschaften in stärkerem Masse (Tabelle V). Die *I*¹²⁰-Werte bleiben hier aber auch noch immer wesentlich niedriger als die der analogen Kohlenwasserstoffverbindungen. Legt man zum Vergleich mit den Perfluorcarbonsäureestern die Gesamtkohlenstoffzahl, also inclusive der Estergruppen, zugrunde und stellt für *n*-Octacosan z.B. Perfluorheptansäure-methylester und Perfluoradipinsäure-dimethylester einander gegenüber (vgl. Fig. 1 und Tabelle V), ist eine Differenz der *I*¹²⁰-Werte von etwa 180 IE zu verzeichnen. Für DEGS beträgt im gleichen Fall diese Differenz bereits 910 IE. Innerhalb der homologen Reihe der Perfluordicarbonsäure-dimethylester entsprechen die Indexunterschiede auf den beiden unpolaren Phasen denen in der homologen Reihe der Perfluorcarbonsäure-methylester. Beim DEGS ist dies nicht der Fall. Hier sind die *I*¹²⁰-Werte entweder gleich oder ihre Unterschiede auffallend gering. Das GC-Verhalten der Perfluordicarbonsäure-dimethylester auf den Trennflüssigkeiten CFE, Cwx, EGS und PG ist noch nicht untersucht worden.

<i>Cwx</i>		<i>DEGS</i>		<i>EGS</i>		<i>PG</i>		Länge der Perfluoralkylkette des PF-SME
<i>PFC₈-SE</i>	<i>PF-SME</i>	<i>PFC₈-SE</i>	<i>PF-SME</i>	<i>PFC₈-SE</i>	<i>PF-SME</i>	<i>PFC₈-SE</i>	<i>PF-SME</i>	
683	683	773	773	807	807	993	993	C ₈
698	721	839	852	850	884	1073	1101	C ₉
768	770	973	936	945	962	1184	1190	C ₁₀

TABELLE V

RETENTIONSWERTE I^{120} DER PERFLUORDICARBONSÄUREDIMETHYLESTER (PF) UND DER DICARBONSÄUREDIMETHYLESTER (CH)

Kettenlänge	I^{120}							
	<i>n-C₂₈</i>		<i>SE-52</i>		<i>DEGS</i>		$\Delta I^{120}_{DEGS-n-C_{28}}$	
	<i>PF</i>	<i>CH</i>	<i>PF</i>	<i>CH</i>	<i>PF</i>	<i>CH</i>	<i>PF</i>	<i>CH</i>
C ₄	692	876	871	1025	1620	1918	928	1042
C ₅	737	1000	930	1131	1619	2024	882	1024
C ₆	784	1104	990	1240	1627	2241	843	1137

DISKUSSION

Aus den Retentionswertvergleichen, wiedergegeben in Fig. 1, 3 und 4 sowie in den Tabellen IV und V, muss man schliessen, dass als Ursache der niedrigeren Retentionsindices der Perfluorcarbonsäureester eine geringere Löslichkeit der Perfluorverbindungen in den Trennflüssigkeiten anzusehen ist. Wie stark der Einfluss des Lösevermögens einer Trennflüssigkeit für Perfluorcarbonsäureester ist, wird deutlich, wenn man eine Phase verwendet, in der sich diese Verbindungen gut lösen. Die mit CFE, einem Poly-monochlorotrifluoräthylen erhaltenen I^{100} -Werte (Tabelle III, Fig. 3 und 4) zeigen deutlich, wie sich der Retentionsindex erhöht, wenn die Löslichkeit verbessert wird. Die auf CFE ermittelten Indices der Perfluorcarbonsäure-methylester stimmen mit den auf *n*-Octacosan ermittelten Indices der Fettsäure-methylester überein. Die gegenüber *n*-Octacosan mit CFE verbesserte Lösefähigkeit bei den Perfluorcarbonsäure-methylestern kommt sehr gut in dem mit wachsender Kettenlänge stark ansteigenden ΔI^{100} -Wert zum Ausdruck, wodurch ein steilerer Verlauf der Retentionsgeraden bei CFE dokumentiert wird.

Neben dem Einfluss der Löslichkeit spiegelt sich in den Ergebnissen bei den polaren Phasen die Wechselwirkung der funktionellen Gruppen der Trennflüssigkeiten mit der Estergruppe wieder. Verglichen mit den Polyestern hat *Cwx* als Polyäther eine geringere Möglichkeit zur Wechselwirkung. Auch ist die Lösefähigkeit von *Cwx* und *SE-52* gegenüber Perfluorcarbonsäureestern gering, wie man aus dem Verlauf der Retentionskurven sehen kann (Fig. 4). Die beiden Polyester *DEGS* und *EGS* unter-

scheiden sich dadurch, dass EGS eine grössere Menge Estergruppen zur Wechselwirkung anbieten kann als DEGS. Die I^{100} -Werte liegen darum höher. Polyglycerin mit seinem hohen Gehalt an OH-Gruppen ist in der Lage, mit dem Carbonylsauerstoff der Esterfunktion Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Deshalb sind gegenüber den anderen Phasen hier die Retentionsindices stark erhöht.

Für den unlinearen Verlauf mancher Retentionskurven der Perfluorcarbonsäure-methylester (Fig. 1, 2 und 4) muss die Estergruppe verantwortlich sein. Nur bei polaren Phasen, die mit dieser in Wechselwirkung treten können, ist der genannte Effekt zu beobachten. Einen ähnlichen unlinearen Verlauf der Retentionswerte kann man bei den ersten Gliedern einer homologen Reihe von Fettsäuremethylestern beobachten. In dem hier untersuchten Kettenlängenbereich liefern diese aber schon linear verlaufende Werte (siehe Fig. 1). Wie es scheint, erstreckt sich der unlineare Verlauf der Retentionswerte bei der homologen Reihe der Perfluorcarbonsäure-methylester unter vergleichbaren Bedingungen noch bis zur Kettenlänge C_{10} . Das Verhalten der Perfluorcarbonsäureester könnte auf eine Orientierung der Ester-moleküle an der Grenzfläche Trennflüssigkeit-Trägergas hindeuten, wobei die Estergruppe gegenüber dem Perfluoralkylrest durch Wechselwirkungskräfte bevorzugt adsorbiert wird. Durch Untersuchung der GC-Eigenschaften einiger niederer und höherer Glieder dieser Reihe unter verschiedenen Bedingungen soll diese Erscheinung noch näher erforscht werden.

Bei den ω H-Perfluorcarbonsäure-methylestern muss das Proton in ω -Stellung eine merkbare Veränderung der van der Waalsschen Kräfte bewirken. Dadurch verbessert sich die Löslichkeit und die I^{100} -Werte liegen höher als bei den entsprechenden Perfluorcarbonsäureestern. Im Unterschied zu letzteren verlaufen die Retentionskurven für Cwx, DEGS und EGS bei den ω H-Perfluorcarbonsäureestern flacher. Die Kettenlängenabhängigkeit ist schwächer. Das ω -Proton zeigt im NMR-Spektrum eine Verschiebung in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Ob sie mit der Wechselwirkungsfähigkeit in Zusammenhang steht, muss noch geprüft werden.

Es ist zu erwarten, dass eine Substitution von Fluor durch Wasserstoff an einer anderen Stelle der Kette, z.B. in α -Position zur Estergruppe, oder eine Mehrfachsubstitution am ω -Kohlenstoffatom die Retentionswerte je nach verwendeter Phase weiter erhöht oder bei CFE erniedrigt.

An den I^{100} -Werten in Tabelle IV ist der Einfluss eines wachsenden Kohlenwasserstoffgehaltes verschiedener Perfluorocansäureester ablesbar. Es ändern sich Löslichkeitsverhalten und Polarität. Höherer Kohlenwasserstoffgehalt verschlechtert die Löslichkeit in CFE. Die I^{100} -Werte des Äthyl- und des Propylesters sind beispielsweise niedriger als die der entsprechenden Perfluorcarbonsäuremethylester gleicher C-Zahl. Beim *n*-Octacosan und SE-52 ist es umgekehrt. Auf polaren Phasen überlagern sich Löslichkeitseffekte und Wechselwirkung zwischen Estergruppe und Phase. Teilweise kompensieren sie sich, so dass annähernd gleiche Werte in beiden Verbindungsreihen erreicht werden, so z.B. für Cwx und PG. Die sehr nahe beieinander liegenden Indices auf CFE und PG zeigen deutlich, wie Löslichkeitsverbesserung oder verstärkte Wechselwirkung in gleicher Richtung wirken.

Die zweite Estergruppe an einer perfluorierten Alkylkette verstärkt zunächst die Polarität und vergrössert die Wechselwirkungsmöglichkeit mit polaren Phasen. Gleichzeitig erhöht sich der Siedepunkt. Durch die zweite Esterfunktion verbessert sich ausserdem die Löslichkeit in Kohlenwasserstoff-Phasen. Insgesamt hat dieses

eine starke Retentionsänderung, an den I^{120} -Werten in Tabelle V ablesbar, zur Folge. Beim DEGS führt der komplexe Einfluss von Polaritätssteigerung, Siedpunkterhöhung und Änderung der Löslichkeit dazu, dass sich z.B. der Wert des Perfluorbernsteinsäure-dimethylesters mit dem des Perfluorglutarsäure-dimethylesters deckt. Auch die Differenz zwischen C_5 - und C_6 -Ester wird auf diese Weise verringert. Das hat zur Folge, dass Perfluordicarbonsäureester in diesem Kettenlängenbereich auf DEGS schlecht getrennt werden können (siehe auch Fig. 5). Bei niedrigeren Temperaturen verbessert sich zwar die Trennbarkeit (Auflösung ca. 50%); man muss aber sehr hohe Retentionszeiten in Kauf nehmen. Wie sich Perfluordicarbonsäure-dimethylester auf anderen Phasen, z.B. Cwx oder CFE verhalten, muss noch untersucht werden.

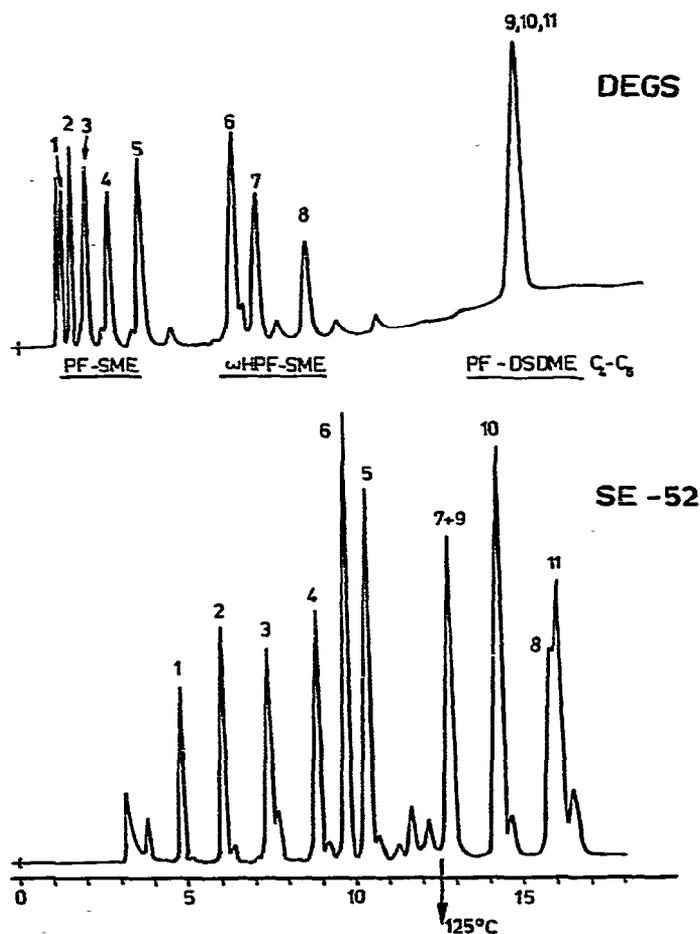


Fig. 5. Gas-Chromatogramme eines Testgemisches von Perfluorcarbonsäureestern auf DEGS bzw. SE-52. 1-5, Perfluorcarbonsäure-methylester; 6-8, ω H-Perfluorcarbonsäure-methylester, 9-11, Perfluordicarbonsäure-dimethylester. Phasen und Säulen, siehe Tabelle I. Temperatur, 75°; programmiert 4°/min bis 160°. Trägergas, Reinststickstoff; 30 ml/min. Dosis, 0,1 μ l. Detektor, FID; 10^{-11} A/mV; Abschwächung, 32fach.

Aus den Ergebnissen lassen sich einige Schlussfolgerungen für die Analyse von Perfluorcarbonsäureester-Gemischen ziehen:

(1) Homologe Reihen von Perfluorcarbonsäure-methylestern kann man sehr gut auf CFE oder PG trennen, die jedoch eine geringere Temperaturbeständigkeit haben (bis ca. 200°). Mit SE-52 erhält man ebenfalls gute Trennungen, wobei die höhere Temperaturstabilität von Vorteil ist.

(2) Hat man Perfluorcarbonsäure-methylester neben Perfluordicarbonsäure-dimethylestern nachzuweisen, sind SE-52 oder Cwx besser geeignet als Polyester oder Polyglycerin.

(3) Liegen in dem Gemisch neben Perfluorcarbonsäure-methylestern und Perfluordicarbonsäure-dimethylestern auch noch ω H-Perfluorcarbonsäure-methylester vor, empfiehlt es sich, als Vorprobe eine Trennung auf DEGS (siehe Fig. 5) auszuführen. Dabei lassen sich durch die grösseren Retentionsunterschiede zwischen den einzelnen Verbindungsklassen Peaküberdeckungen weitgehend vermeiden. Wie das Chromatogramm auf SE-52 (Fig. 5) deutlich macht, hat man mit dieser Phase bei Gemischen aller drei Esterarten Peaküberlagerungen zu erwarten. Die Trennwirkung jedoch ist wesentlich besser.

(4) Treten neben den bisher genannten Perfluorverbindungen auch noch Ester ungesättigter Säuren oder Ester mit durch Wasserstoff mehrfach substituierter Perfluoralkylkette auf, entstehen besonders schwer trennbare Gemische. Derartig peakreiche Chromatogramme sind auch mit Hilfe der GC-Massenspektrometrie-Kopplung nur schwer aufzuklären.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Retentionsindices nach Kováts verschiedener Perfluorcarbonsäure-methylester, ω H-Perfluorcarbonsäure-methylester und Perfluordicarbonsäure-dimethylester auf drei unpolaren und vier polaren Trennflüssigkeiten bei 100° bzw. 120° bestimmt. Die Werte werden untereinander und mit denen der analogen Fettsäure-methylester bzw. Dicarbonsäure-dimethylester verglichen. Aus den Ergebnissen wird auf Art und Grad der Wechselwirkungsvorgänge geschlossen.

LITERATUR

- 1 A. Ferse, A. Heger und H. Grimm, *D.D.R.-Par.*, 112 589, 31. Okt. 1969.
- 2 W. W. Berenblit, E. S. Panitkova, D. S. Pondarew, W. P. Sass und S. W. Sokolow, *Zh. Prikl. Khim.*, 47 (1974) 2477.
- 3 W. W. Berenblit, E. S. Panitkova, W. P. Sass und S. W. Sokolow, *Zh. Org. Khim.*, 10 (1974) 2507.
- 4 W. W. Berenblit, B. A. Bysow, J. M. Dolgopolskie und Ja. P. Dolnakow, *Zh. Prikl. Khim.*, 47 (1974) 2433.
- 5 J. Dondoy, A. Alloing-Bernard und C. Benson-Denenburg, *Ind. Chim. Belge*, 36 (1971) 689.
- 6 T. M. Reed, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 221.
- 7 F. Falk und P. Dietrich, in H. G. Struppe (Herausgeber), *Gas-Chromatographie 1968, Vorträge des VI. Symposiums über Gas-Chromatographie, Berlin, Mai 1968*, Akademie-Verlag, Berlin, 1968, S. 197.