

CHROM. 15,620

GASCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN PERFLUOR-CARBONVERBINDUNGEN

II*. ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG VON GEMISCHEN LÄNGERKETTIGER PERFLUORALKANE UND PERFLUORALKENE

ULRICH MÜLLER*, PETER DIETRICH und DIETRICH PRESCHER

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

(Eingegangen am 7. September 1982; geänderte Fassung eingegangen am 6. Dezember 1982)

SUMMARY

Gas chromatographic studies of perfluorocarbon compounds. II. Gas chromatographic separation of mixtures of long-chain perfluoroalkanes and -alkenes.

The Kováts retention indices of some perfluoro-*n*-alkanes, perfluoro-*n*-alk-1-enes, branched-chain perfluoroalkenes, cyclic perfluorocarbons, 1-H-perfluoro-*n*-alkanes are determined on several fluoro-containing and non-fluoro-containing liquid phases and on some adsorbents. The results are compared with each other and give information about the nature and degree of interaction processes concerning the type of perfluorocarbon compound and liquid phase.

EINLEITUNG

Beim strahlenchemischen Abbau von Polytetrafluorethylen (PTFE) werden unter inerten Bedingungen aufgrund von C-C- und C-F-Bindungsspaltung Gemische niedermolekularer Perfluoralkane und Perfluoralkene gebildet¹⁻³.

Für die Herstellung von Tensiden aus diesen Perfluoralkenen ist deren Anteil im Kettenlängenbereich von C₆ bis C₁₄ besonders interessant. Die Zusammensetzung solcher Perfluoralkan-Perfluoralken-Gemische war gaschromatographisch zu ermitteln, wobei sowohl die Trennung der homologen Alkane und Alkene als auch die ihrer Isomeren voneinander gewünscht wurde. Die Trennung derart komplexer Gemische bereitet auch bei den Kohlenwasserstoffen infolge der hohen Anzahl von Isomeren erhebliche Schwierigkeiten. Die besonderen Eigenschaften der Perfluorcarbone^{4,5} erschweren noch zusätzlich eine solche Trennung.

Infolge nur geringer Van der Waalsscher Kräfte bei den Perfluorcarbonen sind sowohl ihre Siedepunkte niedriger (s. Tabelle I) als auch ihre Aktivitätskoeffizienten

* I. Mitteilung: Lit. 5.

TABELLE I

SIEDEPUNKTE (K_p) LANGKETTIGER PERFLUOR- n -ALKANE⁶ UND PERFLUOR- n -ALKENE⁶ SOWIE DER ENTSPRECHENDEN KOHLENWASSERSTOFFE⁷ ($^{\circ}\text{C}$)

C-Zahl	Perfluorcarbone, K_p ($^{\circ}\text{C}$)			Kohlenwasserstoffe, K_p ($^{\circ}\text{C}$)	
	Alkane	Alkene	1-H-Alkane	Alkane	Alkene
6	58- 60	57	69- 72	69	64
7	81- 82	81	94- 96	98	94
8	104-107	105	118-121	126	121
9	122-127	123	138-139	151	147
10	144	—	—	174	171
11	161	—	—	196	193
12	—	—	—	216	213
13	193-196	—	—	236	233
14	—	—	—	254	251
15	—	—	—	271	268

und deren Differenzen entlang der homologen Reihe oder zwischen Isomeren kleiner als bei den analogen Kohlenwasserstoffen. Die schwachen Wechselwirkungskräfte bedingen ferner die äusserst geringe Löslichkeit der Perfluoralkane bzw. Perfluoralkene in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus diesen Gründen ist für Perfluorcarbone von vornherein eine ungünstigere gaschromatographische Trennbarkeit gegenüber den analogen Kohlenwasserstoffen zu erwarten.

Die bei der Untersuchung von Gemischen homologer und isomerer Kohlenwasserstoffe so erfolgreiche Kapillar-Gaschromatographie ist bei den Perfluorcarbonen nur in eingeschränkter Masse anwendbar. Geeignet sind lediglich Trennflüssigkeiten mit einem grossen Lösevermögen für Perfluorcarbone. Die Auswahl an Phasen, die sowohl eine gute Lösefähigkeit als auch das erforderliche Mass an zur Wechselwirkung befähigten funktionellen Gruppen aufweisen, ist aber sehr begrenzt. Im Falle der Verwendung perfluorierter Verbindungen als Trennflüssigkeit wirkt sich deren Hydrophobie erschwerend auf eine Belegung der Wandung von Glaskapillaren aus.

Deshalb sollten für die Untersuchung von Gemischen längerkettiger Perfluorcarbone, wie sie bei dem genannten Verfahren gebildet werden, gaschromatographische Phasen gesucht werden, die eine möglichst gute Trennung, besonders der Perfluoralkane von den Perfluoralkenen, gestatten. Da über das gaschromatographische Verhalten dieser Stoffklasse nur wenig bekannt ist, waren zunächst Retentionsdaten einer Reihe definierter Perfluorcarbone auf ausgewählten Trennflüssigkeiten zu ermitteln.

Die wenigen Arbeiten, die sich mit der Untersuchung des gaschromatographischen Verhaltens von Perfluorcarbonen beschäftigen, gehen über eine Kettenlänge von 9 C-Atomen nicht hinaus. Die bei höheren C-Zahlen stark zunehmende Menge von Isomeren erschwert eindeutige Aussagen. Shields⁸ trennte Gemische isomerer Perfluoralkane von C₄ bis C₉ an graphitiertem Russ. Reeds⁹ verwendete mit Erfolg *n*-Hexadecan in hoher Belegung und bei grosser Säulenlänge für die Untersuchung von Isomeren des Perfluorhexans und Perfluorheptans. Für eine Trennung noch längerkettiger Verbindungen ist diese Trennflüssigkeit jedoch nicht geeignet.

EXPERIMENTELLES

Für die Bestimmung der Retentionswerte nach Kováts wurden die in Tabelle II aufgeführten Perfluorcarbone verwendet.

Die perfluorierten Alkane C₁₀, C₁₁ und C₁₂ sind durch mehrfache Fraktionierung an einer Drehbandkolonne aus einem perfluoralkenfreien Gemisch isoliert worden, das aus dem strahlenchemischen Abbau von PTFE stammte. Perfluor-*n*-tetradecan wurde durch thermische Zersetzung des Silbersalzes der Perfluor-*n*-octansäure erhalten¹⁰, die C₈- und C₉-Perfluoralkene durch thermische Zersetzung der Natriumsalze der entsprechenden Perfluoralkansäuren nach¹¹. Die 1-H-Perfluor-*n*-alkane liessen sich durch Erhitzen der Kaliumsalze der entsprechenden Perfluoralkansäuren in Ethylenglykol gewinnen¹⁰.

Als Trennflüssigkeiten wurden verwendet:

(1) Perfluoralkan (PFC): Gemisch sehr langkettiger unverzweigter Perfluoralkane (über den strahlenchemischen Abbau von PTFE und Folgereaktion gewonnen) —C₁₃ bis C₃₃ (siehe Gaschromatogramm in Fig. 1)— mit einem Schmelzbereich von 168 bis 177°C und einem Siedebereich von 170 bis 190°C bei 1.87 kPa. Lösungsmittel für die Belegung des Trägers war ein leichtsiedendes Perfluorcarbon-Gemisch (Siedebereich 50 bis 95°C) aus dem gleichen Prozess.

TABELLE II

RETENTIONSWERTE EINIGER LANGKETTIGER PERFLUORCARBONE BEI 50°C

t = *trans*; *c* = *cis*.

Perfluorcarbone	Trennflüssigkeit							
	PFC	CFE	QF-1	FT	SQ	PEG	DEGS	OV-275
Perfluor- <i>n</i> -heptan*	528	623	500	423	300	225	315	304
Perfluor- <i>n</i> -octan*	615	710	565	496	341	252	425	404
Perfluor- <i>n</i> -decan	804	902	694	635	425	380	645	587
Perfluor- <i>n</i> -undecan	902	994	771	709	473	473	768	668
Perfluor- <i>n</i> -dodecan	994	1058	857	780	528	558	877	772
Perfluor- <i>n</i> -tetradecan	***	***	1014	940	644	726	1095	942
Perfluor- <i>n</i> -hept-1-en*	553	675	564	513	312	260	393	382
Perfluor- <i>n</i> -oct-1-en	651	749	646	620	365	317	530	460
Perfluor- <i>n</i> -non-1-en	737	830	730	714	423	367	654	550
Perfluor-3,4-dimethylhex-3-en**	608	675 _t 686 _c	587	500 _t 508 _c	322	238	409	404
Perfluor-ethyl-3,4-dimethylhex-2-en**	745	852	725	647	409	318	606	561
Perfluorcyclohexan	390	516	412	470	278	245	192	307
Perfluorcyclohexen	428	568	544	539	316	263	231	349
Perfluormethylcyclohexan	643	611	524	544	303	254	269	299
Perfluorbenzen*	585	785	837	783	576	731	810	865
1-H-Perfluor- <i>n</i> -hexan	580	616	586	642	300	375	501	349
1-H-Perfluor- <i>n</i> -heptan	655	711	660	721	344	423	593	446
1-H-Perfluor- <i>n</i> -octan	741	803	740	805	395	471	687	554
1-H-Perfluor- <i>n</i> -nonan	827	894	823	888	454	521	794	663
1-H-Perfluor- <i>n</i> -decan	922	978	910	972	512	584	902	759

* Penninsular Research Corp., U.S.A.

** ICI Mond Division, Grossbritannien.

*** Nicht eluiert.

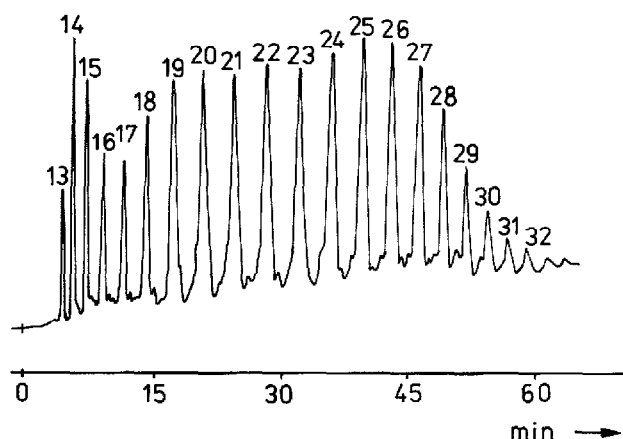


Fig. 1. Gaschromatogramm von PFC. Trennphase: 20% SE-52, Chromosorb P AW DMCS, 80-100 mesh. Säule: 3 m × 2 mm I.D., Stahl, Trägergas: Stickstoff, 25 ml/min, Temperaturen: Säule: progr. 102°C bis 225°C, 2°/min; Injektor: 220°C; Detektor: 200°C, Dosierung: 0.1 µl, auf die Säule. Detektor: FID, 10⁻¹⁰ A/mV, Abschwächung 8fach.

(2) Fluortensid (FT): α -Perfluoralkenyl- ω -methoxy-poly(oxyethylen)¹²: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$, $n = 6$ bis 8; $m = 2$ bis 5. FT ist bei Raumtemperatur flüssig und zersetzt sich ab 120°C. Lösungsmittel war Chloroform.

(3) Polymonochlortrifluorethylen (CFE): $\text{Cl}(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n\text{Cl}$ (Voltalef 10 S der Fa. Ugine Kuhlmann, Frankreich), mittleres Molekulargewicht 800, Dampfdruck 19.3 Pa (100°C), Siedebereich über 323°C, löslich in Chloroform.

(4) Fluoralkylsilikon (OF-1) Arbeitstemperatur 20°C.

(5) Squalan (SQ), Arbeitstemperatur 20°C.

(6) Polyethylenglycol 1000 (PEG), Arbeitstemperatur 40°C.

(7) Polydiethylenglycolsuccinat (DEGS), Arbeitstemperatur 20°C.

(8) Nitrilsilikon (OV-275), Arbeitstemperatur 25°C.

Als Trägermaterial wurde Chromosorb P AW DMCS, 80-100 mesh, verwendet, da dieses sich besonders leicht mit grösseren Mengen Trennflüssigkeit beladen lässt. Die Belegung des Trägers betrug stets 20%. Es wurden Stahlsäulen 1.5 m × 2 mm I.D. verwendet. Zur Messung der Retentionswerte stand ein Gaschromatograph Varian 1868 zur Verfügung. Als Trägergas diente Stickstoff. Die Detektion erfolgte mit dem Flammenionisationsdetektor (FID).

Die Retentionswerte wurden bei 50°C bestimmt, da auf einigen Phasen besonders niedrige Retentionswerte auftraten (Strömungsgeschwindigkeit: 30 ml Stickstoff/min; Injektortemperatur: 100°C; Detektortemperatur: 200°C; Dosiermenge: 0.02 µl auf die Säule; Abschwächung: 256fach bei 10⁻¹¹ A/mV).

Für die gasadsorptions-chromatographischen Untersuchungen wurden folgende Adsorbentien verwendet:

(1) Porapak Q (Ethylvinylbenzen-Divinylbenzen-Copolymer), 80-100 mesh, Oberfläche 500 bis 600 m²/g (Waters Assoc., U.S.A.).

(2) Porapak R (Acrylnitril-Divinylbenzen-Copolymer), 80-100 mesh, Oberfläche 450 bis 600 m²/g (Waters Assoc., U.S.A.).

(3) Chromosorb 101 (Styren-Divinylbenzen-Copolymer), 80-100 mesh, Oberfläche 30 bis 40 m²/g (Johns Manville, U.S.A.).

(4) Kieselgel, Korngröße 0.125 bis 0.160 mm, bei 320°C aufgeheizt, Oberfläche 346 m²/g (VEB Laborchemie Apolde, D.D.R.).

Gaschromatographische Bedingungen. Säule: 1.5 m × 2 mm I.D., Stahl. Trägergas: Stickstoff 30 ml/min. Temperaturen: Säule: Porapak Q und R: 220°C; Chromosorb 101: 120°C; Kieselgel: 200°C; Injektor: 220°C; Detektor: 200°C. Dosierung: 0.02 µl auf die Säule. Detektor FID, 10⁻¹¹ A/mV, Abschwächung 64fach.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Untersuchungen an Trennflüssigkeiten

In der Tabelle II sind die an den ausgewählten Trennflüssigkeiten ermittelten Retentionswerte nach Kováts zusammengestellt. Diagramme der sich daraus ergebenden Retentionsgeraden finden sich in den Fig. 2-4.

Betrachtet man die Retentionswerte der Reihe der Perfluoralkane, kann man feststellen, dass sie bei den fluorhaltigen Phasen am höchsten sind, ohne jedoch die Indices der *n*-Alkane zu erreichen. Nur beim CFE gelangen die Werte in die Nähe der von den *n*-Alkanen. Die gleiche Tendenz zeigt sich bei den Perfluoralkenen und den 1-H-Perfluoralkanen. Aufgrund zunehmender Wechselwirkung mit den fluorhaltigen Trennphasen ergibt sich folgende Reihenfolge der Retentionswerte bei gleicher C-Zahl:

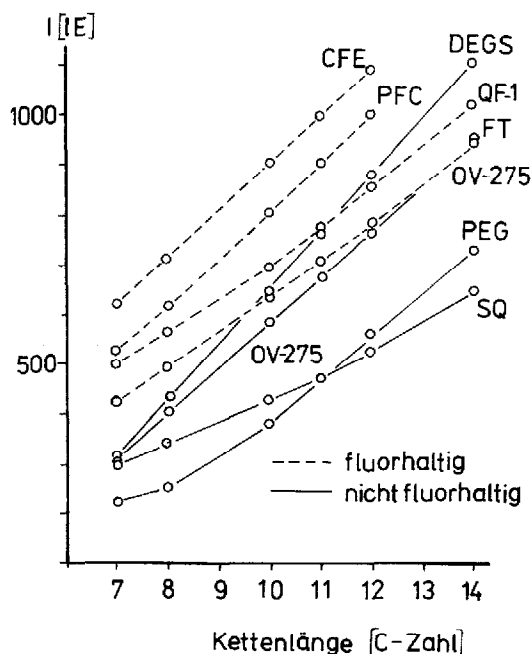
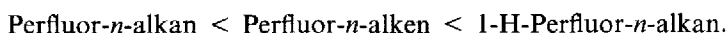
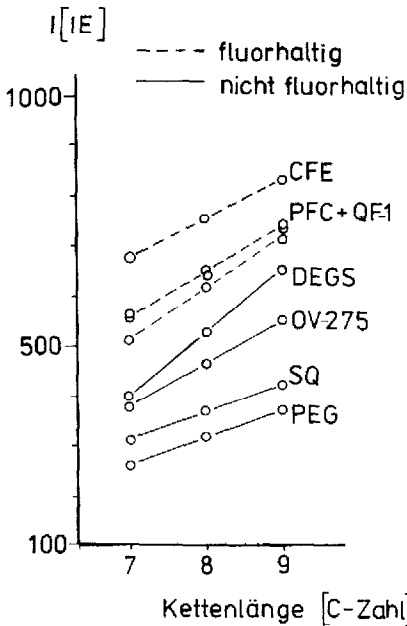
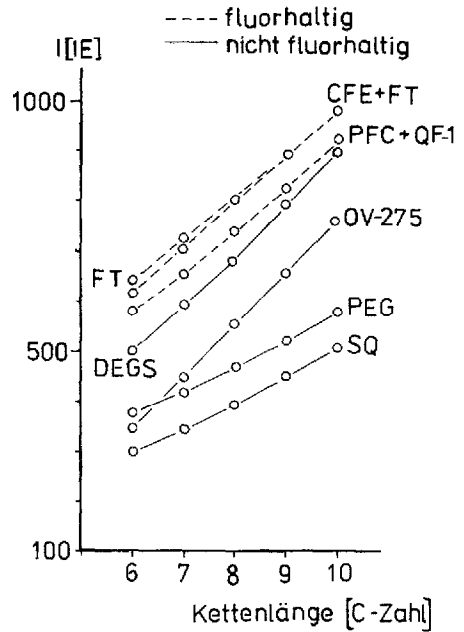


Fig. 2. Retentionsgeraden der Perfluor-*n*-alkane bei 50°C. I = Retentionsindex; IE = Indexeinheiten.

Fig. 3. Retentionsgeraden der Perfluor-*n*-alk-1-ene bei 50°C.Fig. 4. Retentionsgeraden der 1-H-Perfluor-*n*-alkane bei 50°C.

Bedingt das π -Elektronensystem bei den Alkenen die höhere Wechselwirkung, ist es bei den 1-H-Perfluor-*n*-alkanen das Proton, welches Wasserstoffbrückenbindungen eingehen kann.

Stark verzweigte Perfluoralkene haben Retentionsindices, die in allen Fällen niedriger sind als die der geradkettigen ungesättigten Verbindungen gleicher C-Zahl. Bei mehreren Phasen (PFC, CFE, SQ, PEG und DEGS) liegen die Werte sogar noch unter denen des Perfluor-*n*-alkans gleicher C-Zahl. Daraus muss man schliessen, dass in den stark verzweigten Molekülen die Doppelbindung weitgehend abgeschirmt ist. Die Stereoisomeren des Perfluor-3,4-dimethyl-hex-3-en werden unter den gewählten Bedingungen von zwei der fluorhaltigen Phasen (CFE und FT) getrennt. Beim Vergleich von Perfluorcyclohexan und Perfluorcyclohexen erkennt man ein den geradkettigen Perfluorcarbonen analoges Verhalten. Gegenüber dem Perfluor-*n*-heptan hat Perfluormethylcyclohexan, ausgenommen beim CFE, höhere Retentionswerte. An nicht fluorhaltigen Trennflüssigkeiten ist nur zum Teil (SQ und OV-275) ein analoges Verhalten zu beobachten. Hierfür können sterische Gründe eine Rolle spielen. Perfluorbenzen liefert infolge seines π -Elektronensystems bei allen Trennflüssigkeiten erwartungsgemäss sehr viel höhere Retentionswerte als die übrigen hier untersuchten zyklischen Perfluorcarbone.

Vergleicht man die Trennflüssigkeiten untereinander hinsichtlich des Verlaufs der \log Retentionszeit (t_R) = f (C-Zahl)-Diagramme bei *n*-Alkanen und Perfluorcarbonen, so ist in jedem Fall festzustellen, dass ein signifikanter Unterschied besteht zwischen fluorhaltigen und fluorfreien Phasen. Der Grad dieses Unterschiedes ist aus den Retentionswerten ablesbar. Die Retentionen der Perfluorcarbone sind zwar stets

TABELLE III

 t_R -WERTE DES PERFLUOR-*n*-DECANS AUF DEN VERSCHIEDENEN PHASEN

Gaschromatographische Bedingungen: Trennphase: 20% Trennflüssigkeit auf Chromosorb P AW DMCS, 80–100 mesh. Säule: 1.5 m × 2 mm I.D., Stahl. Trägergas: Stickstoff, 30 ml/min. Temperaturen: Säule: 120°C, isotherm; Injektor: 120°C; Detektor: 200°C. Dosierung: 0.02 μ l, auf die Säule. Detektor: FID, 10⁻¹⁰ A/mV, Abschwächung 32fach.

	PFC	CFE	FT	QF-1	PEG	OV-275	DEGS	SQ
t_R (min)	5.49	15.90	21.60	22.50	3.45	3.69	7.05	7.65

geringer als die der *n*-Alkane, jedoch die Differenz der Werte zwischen beiden Stoffklassen ist bei den fluorhaltigen Phasen geringer als bei den fluorfreien. Das bedeutet sowohl eine stärkere Wechselwirkung zwischen Trennflüssigkeit und Substanz bei den Perfluorcarbonen, als auch eine schwächere bei den *n*-Alkanen. Lediglich beim CFE nehmen die log t_R -Werte einen linearen Verlauf und beide Geraden, von *n*-Alkan und Perfluorcarbon liegen parallel. Bei allen anderen Trennflüssigkeiten sind sowohl die Retentionsgeraden der Perfluorcarbone, als auch die der *n*-Alkane mehr oder weniger gekrümmt. Das bedeutet, dass die niederen Glieder der Reihen eine stärkere Wechselwirkung mit der Phase eingehen, als dem Verlauf bei den höheren Gliedern entspricht, wo der Gang der Werte zunehmend linearer wird. Dieses Verhalten dürfte auf eine bessere Löslichkeit der niederen Glieder in der Phase zurückzuführen sein. Die Parallelität der Retentionskurven nimmt mit fallendem Fluorgehalt der Phasen ab, die Retentionskurven der Perfluorcarbone verlaufen flacher. Besonders stark ist die Divergenz beim PEG, wohingegen die Retentionskurven von Perfluorcarbonen und *n*-Alkanen beim DEGS zwar gekrümmt, aber nahezu parallel verlaufen und die Werte zwischen diesen Stoffklassen von allen fluorfreien Trennphasen die geringsten Differenzen aufweisen. Hier macht sich die starke Wechselwirkungskraft der π -Elektronen der Ester-Carbonylgruppen bemerkbar, die diese Trennflüssigkeit in hoher Konzentration anbieten kann.

Ein deutlicher Einfluss der Nitrilgruppe in der Phase ist bei den 1-H-Perfluor-*n*-alkanen (Fig. 4) erkennbar, deren Retentionsgerade auf OV-275 den gleichen Anstieg hat wie bei Verwendung von DEGS.

Ein Vergleich der Bruttorententionszeiten des Perfluor-*n*-decans auf den verschiedenen Phasen zeigt die Tabelle III. Auffallend niedrige t_R -Werte ergeben Trennflüssigkeiten mit schlechtem Lösungsvermögen und damit geringer Wechselwirkung mit dieser Verbindung. Beim PFC wird das aber vorwiegend auf die für diese stationäre Phase zu geringe Betriebstemperatur zurückzuführen sein. Die anderen fluorhaltigen Trennflüssigkeiten weisen hohe t_R -Werte auf, bedingt durch gute Löslichkeit für das Perfluoralkan bei niedriger Viskosität und stärkerer Wechselwirkung.

Betrachtet man die McReynolds-Zahlen der verwendeten Trennflüssigkeiten (Tabelle IV), zeigen die fluorhaltigen Phasen gegenüber den meisten Verbindungen wie zu erwarten, niedrige Werte. Lediglich 1-Nitropropan (U') mit seinem starken π -Elektronensystem ist zu stärkerer Wechselwirkung fähig. Die McReynolds-Zahlen des PFC sind nicht mit denen der anderen Phasen vergleichbar, weil PFC bei 120°C fest ist. Beim FT, dessen Fluoranteil höher ist als beim QF-1, macht sich der Einfluss

TABELLE IV

McREYNOLDS-ZAHLEN DER VERWENDETEN TRENNFLÜSSIGKEITEN

X' = Benzen; Y' = 1-n-Butanol; Z' = 2-Pentanon; U' = 1-Nitropropan; S' = Pyridin; H' = 2-Methyl-2-pentanol; J' = 1-Jodbutan. Gaschromatographische Bedingungen wie bei Tabelle III.

Trennflüssigkeit	X'	Y'	Z'	U'	S'	H'	J'	Σ
PFC	-38	-56	-41	38	-27	-115	-228	-367
CFE	20	50	101	118	99	-16	118	390
QF-1	144	233	355	463	305	203	136	1839
FT	219	430	357	508	451	327	167	2459
SQ	000	000	000	000	000	000	000	0000
PEG	347	607	418	626	589	449	306	3342
DEGS	502	755	597	849	852	599	427	4481
OV-275	781	1006	885	1177	1089	504	—	4442

der Ethergruppen und Hydroxylgruppen der Polyoxyethylenkette bemerkbar. Das erkennt man besonders deutlich bei den McReynolds-Zahlen von Pyridin (S') und 1-n-Butanol (Y').

Aus dem Vergleich der Retentionseigenschaften der Perfluorcarbone auf den hier untersuchten Trennflüssigkeiten geht hervor, dass mit DEGS die besten Ergebnisse zu erzielen sind. Eine solche Phase sollte für die Auftrennung von Gemischen dieser Art erfolgversprechend sein. Der steile Verlauf der Retentionsgeraden beim

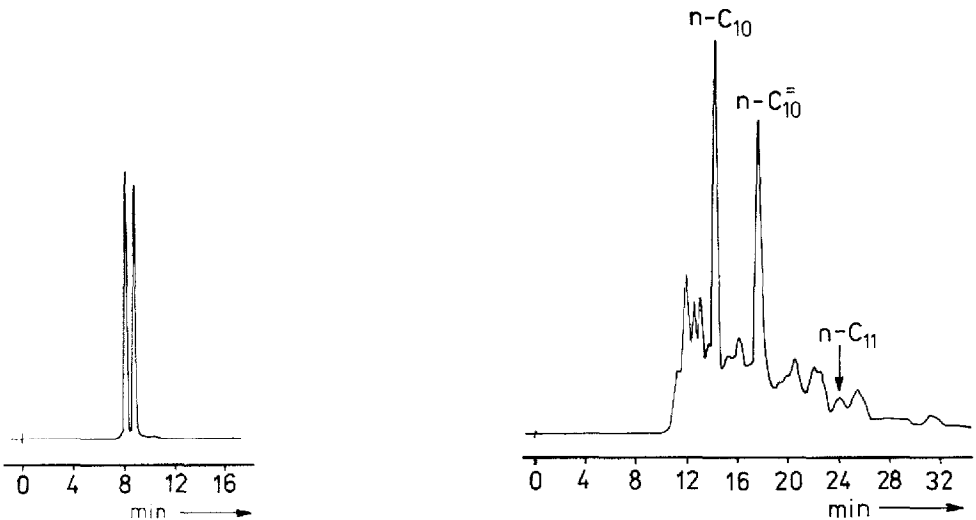


Fig. 5. Trennung von Perfluor-3,4-dimethyl-hex-3-en (*cis* und *trans*). Trennphase: 20% DEGS auf Chromosorb P AW DMCS, 0.20–0.25 mm Korngröße. Säule: 10.0 m \times 2 mm I.D., Stahl. Trägergas: Stickstoff, 30 ml/min; Eingangsdruck $28.4 \cdot 10^3$ Pa. Temperaturen: Säule: 32°C, isotherm; Injektor: 100°C; Detektor: 200°C. Dosierung: 0.02 μ l auf die Säule. Detektor: FID, 10^{-11} A/mV, Abschwächung 256fach.

Fig. 6. Trennung von Perfluoroalkan-Perfluoroalken-Gemisch, Siedepunkt 150–151°C. Trennphase: 20% DEGS auf Chromosorb P AW DMCS, 0.20–0.25 mm Korngröße. Säule: 10.0 m \times 2 mm I.D., Stahl. Trägergas: Stickstoff $28.4 \cdot 10^3$ Pa. Temperaturen: Säule: 60°C, isotherm; Injektor: 100°C; Detektor: 200°C. Dosierung: 0.02 μ l, auf die Säule. Detektor: FID, 10^{-11} A/mV, Abschwächung 4fach.

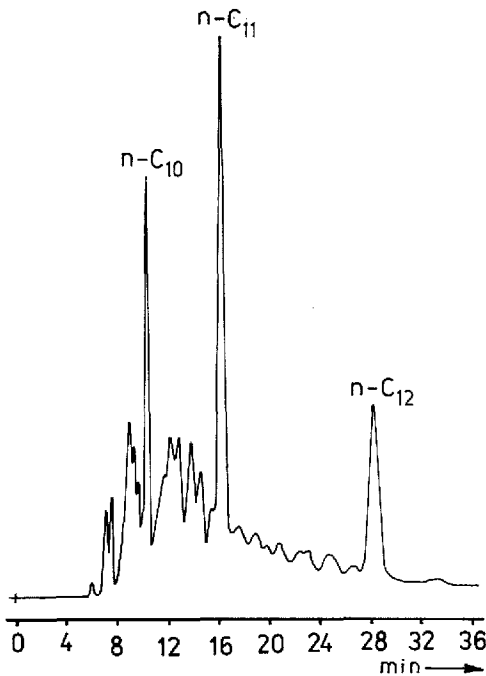


Fig. 7. Trennung von Perfluoralkan-Gemisch, Siedepunkt 41–50°C bei 10.7 Pa. Trennphase: 20% DEGS auf Chromosorb P AW DMCS, 0.20–0.25 mm Korngröße. Säule: 10.0 m × 2 mm I.D., Stahl. Trägergas: Stickstoff, 30 ml/min; Eingangsdruck $28.4 \cdot 10^3$ Pa. Temperaturen: Säule: 60°C, isotherm; Injektor: 100°C; Detektor: 200°C. Dosierung: 0.02 μ l, auf die Säule. Detektor: FID, 10^{-11} A/mV, Abschwächung 64fach.

DEGS (s. Fig. 2) lässt hohe Trennzahlen erwarten. Da aber die Retentionswerte beim DEGS niedrig sind gegenüber fluorhaltigen Trennflüssigkeiten, werden Perfluorcarbone an DEGS schneller eluiert. Daher ist es notwendig, lange Säulen zu verwenden, um eine ausreichende Auftrennung der Perfluorcarbongemische zu erzielen.

Einige Beispiele der Trennung von Perfluorcarbongemischen mit Hilfe von DEGS sind in den Fig. 5–7 wiedergegeben. Nahezu vollständig getrennt werden die Stereoisomeren des Perfluor-3,4-dimethyl-hex-3-ens (Fig. 5). Fig. 6 zeigt ein Perfluorcarbongemisch, wie es beim strahlenchemischen Abbau von PTFE erhalten wird. Perfluoralkangemische, die nach chemischer Umsetzung des Perfluoralkan-Anteils solcher Perfluorcarbongemische gewonnen werden liefern Gaschromatogramme wie in Fig. 7 dargestellt. Die letzten beiden Figuren verdeutlichen die komplexe Zusammensetzung dieser Stoffe (in den abgebildeten Chromatogrammen sind die Perfluor-*n*-alkane und die Perfluor-*n*-alk-1-ene gekennzeichnet).

Mit einer theoretischen Trennstufenzahl von 864/m (berechnet aus den Peaks des Perfluor-3,4-dimethyl-hex-3-ens), wie sie die verwendete Säule aufweist, ist keine weitergehende Auflösung zu erwarten. Andere Trennflüssigkeiten, wie CFE oder FT erbrachten unter vergleichbaren Bedingungen schlechtere Trennergebnisse. Eine höhere Auflösung ist bei Verwendung von DEGS in Form gepackter Säulen sicher nur mit der Micropac-Technik zu erreichen.

TABELLE V

RETENTIONSWERTE EINIGER LÄNGERKETTIGER PERFLUORCARBONE

Perfluorcarbon	Porapak Q, 220°C	Porapak R, 220°C	Chromosorb 101, 120°C	Kieselgel, 200°C
Perfluor- <i>n</i> -heptan	470	489	225	587
Perfluor- <i>n</i> -octan	546	555	238	667
Perfluor- <i>n</i> -decan	706	711	287	829
Perfluor- <i>n</i> -undecan	784	784	329	913
Perfluor- <i>n</i> -dodecan	862	860	381	993
Perfluor- <i>n</i> -tetradecan	1025	1014	477	1156
Perfluor- <i>n</i> -hept-1-en	509	525	231	606
Perfluor- <i>n</i> -oct-1-en	581	587	240	686
Perfluor- <i>n</i> -non-1-en	659	665	271	771
Perfluor-3,4-dimethyl-hex-3-en	550	553	236	669
Perfluor-4-ethyl-3,4-dimethylhex-2-en	699	694	272	822
Perfluorcyclohexan	352	355	212	470
Perfluorcyclohexen	426	432	214	541
Perfluor-methylcyclohexan	502	499	224	576
Perfluorbenzen	561	566	580	707
1-H-Perfluor- <i>n</i> -hexan	515	525	228	734
1-H-Perfluor- <i>n</i> -heptan	592	600	246	824
1-H-Perfluor- <i>n</i> -octan	668	677	271	908
1-H-Perfluor- <i>n</i> -nonan	745	752	300	991
1-H-Perfluor- <i>n</i> -decan	823	829	351	1074

Untersuchungen an Adsorbentien

Wie aus den Kováts-Indices der Tabelle V hervorgeht, ist die Retention von Perfluorcarbonen an organischen porösen Polymeren stärker von deren Oberflächengrösse abhängig als von der Anwesenheit polarer Gruppen. Porapak Q und Porapak R, die sich hinsichtlich ihres Gehaltes an funktionellen Gruppen unterscheiden, aber annähernd gleich grosse Oberflächen besitzen, liefern sehr ähnliche Werte. Sie unterscheiden sich nur in den unteren Gliedern der homologen Reihen stärker. Allerdings enthält Porapak R die Nitrilgruppe als funktionelle Gruppe, welche offenbar eine nur schwach polarisierende Wirkung auf Perfluorcarbonen auszuüben vermag (wie bereits bei der Trennphase OV-275 zu beobachten war). Chromosorb 101—in seiner Struktur dem Porapak Q sehr ähnlich, aber mit wesentlich kleinerer Oberfläche—ergibt bedeutend niedrigere Retentionswerte als dieses. Auch ein Vergleich der Temperaturen, die angewandt werden mussten, um auswertbare Chromatogramme zu erhalten, zeigt den Einfluss der Oberflächengrösse. Kieselgel mit seinem hohen Gehalt an polaren Gruppen liefert hohe Retentionswerte. Die Aktivität der hier vorhandenen Silanolgruppen macht sich besonders bei den 1-H-Perfluor-*n*-alkanen bemerkbar. Ihre Retentionswerte sind höher als die der zum Vergleich dienenden Perfluor-*n*-alkane. Die durch die Perfluoralkankette polarisierte Bindung des Protons am Ende des Moleküls befähigt dieses zu starker Wechselwirkung.

Ähnlich, wie schon bei der Gas-Flüssig-Chromatographie zu beobachten war, haben die stark verzweigten Perfluoralkene geringere Retentionswerte als ihre unverzweigten Analoga. Sie verhalten sich wie ihre C-Zahl-gleichen Perfluoralkane.

Die Retentionswert-Differenzen zwischen Perfluorcyclohexan und Perfluor-

cyclohexen sind bei den Adsorbentien mit Ausnahme des Chromosorb 101 grösser als bei Verwendung flüssiger Phasen. Auch bei zyklischen Perfluorcarbonen weist Kieselgel die höchste Aktivität auf. Signifikante Unterschiede gegenüber dem Verhalten an Trennflüssigkeiten sind zwischen Perfluor-*n*-heptan und Perfluormethylcyclohexan zu beobachten. Der Einfluss der Molekülform prägt sich offenbar gegenüber Adsorbentien stärker aus. Perfluorbenzen weicht in seinem Retentionsverhalten, verglichen mit Perfluorcyclohexan weniger stark von diesem ab als im Fall der Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie, da Adsorptionsvorgänge im Vordergrund der Wechselwirkung stehen. Die Ursache der hohen Retentionswertdifferenz zwischen beiden Verbindungen am Chromosorb 101 konnte nicht geklärt werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Für eine Trennung von Gemischen aus Perfluoralkanen und Perfluoralkenen ist von den untersuchten Trennflüssigkeiten DEGS am besten geeignet. Sein hoher Gehalt an π -Elektronensystemen bewirkt einen steilen Retentionsanstieg entlang der homologen Reihe. Der Einsatz von DEGS in Form gepackter Säulen ist allerdings begrenzt. Wie Vorversuche zeigten, lässt sich eine wesentlich bessere Auftrennung der zu untersuchenden Gemische mit Hilfe von Micropac-Säulen erreichen. Bei einer Glassäule von 0.8 mm I.D., gefüllt mit Chromosorb P AW DMCS, 80-100 mesh, das mit 20% DEGS belegt ist, braucht man aber Säulenlängen von mindestens 10 m, um eine Auflösung zu erzielen, die solchen von Kapillarsäulen nahekommt.

Die Adsorptions-Gaschromatographie erscheint erfolgversprechend, wenn Kieselgel verwendet wird. Der Einsatz von Kieselgel in Micropac Säulen lässt gleichgünstige Ergebnisse erwarten wie mit DEGS.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Retentionswerte von Perfluor-*n*-alkanen, Perfluor-*n*-alk-1-enen, verzweigten Perfluoralkenen, zyklischen Perfluorcarbonen und 1-H-Perfluor-*n*-alkanen auf fluorhaltigen und nichtfluorhaltigen Trennflüssigkeiten sowie an einigen Adsorbentien ermittelt. Fluorhaltige Trennflüssigkeiten ergaben höhere Retentionswerte als nichtfluorhaltige. Von den nichtfluorhaltigen stationären Phasen haben solche mit hohem Anteil an starken π -Elektronensystemen (z.B. DEGS) für die Trennung von Perfluorcarbongemischen die günstigsten Eigenschaften. Adsorbentien wirken entsprechend ihrer spezifischen Oberfläche und dem Gehalt an aktiven Gruppen.

LITERATUR

- 1 P. Dietrich, G. Engler, A. Ferse, H. Grimm, U. Gross, D. Handte, K. Lunkwitz, U. Müller, D. Prescher und J. Schulze, *D.D.R. Pat.*, DD-PS 137,706 (1975/1979).
- 2 A. Ferse, K. Lunkwitz, P. Dietrich, G. Engler, U. Gross, D. Prescher und J. Schulze, *Plaste Kautsch.*, 25 (1978) 388.
- 3 K. Lunkwitz, A. Ferse, P. Dietrich, G. Engler, U. Gross, D. Prescher und J. Schulze, *Plaste Kautsch.*, 26 (1979) 318.
- 4 W. A. Sheppard und C. M. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1969, S. 40.
- 5 U. Müller, P. Dietrich und D. Prescher, *J. Chromatogr.*, 147 (1978) 31.

- 6 A. M. Lovelace, D. A. Rausch und W. Potelnik, *Aliphatic Fluorine Compounds*, Reinhold, New York, 1958.
- 7 *Fettchemische Tabellen*, Henkel, Düsseldorf, 3. Aufl., 1971.
- 8 R. R. Shields, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 661.
- 9 T. M. Reeds, III, *J. Chromatogr.*, 9 (1962) 419.
- 10 J. D. LaZerte, L. J. Hals, T. S. Reid und G. H. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4525.
- 11 T. J. Brice, J. D. LaZerte, L. J. Hals und W. H. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2698.
- 12 P. Dietrich, G. Engler, U. Gross, K. Lunkwitz, D. Prescher und J. Schulze, *D.D.R. Pat.*, DD-PS 131,155 (1977/1978).