

Note

Gaschromatographische Untersuchungen der Siliciumtetrahalogenide

G MICHAEL, U. DANNE und G. FISCHER

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Hessische Str. 1/2, 104 Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen am 11. September 1975; geänderte Fassung eingegangen am 21. Oktober 1975)

Anorganische Metall- und Nichtmetallchloride wurden bereits mehrfach gaschromatographisch untersucht¹⁻⁵. Über das gaschromatographische Verhalten der Siliciumtetrahalogenide wurde bisher in der Literatur noch nicht berichtet. Daher möchten wir die Ergebnisse unserer Arbeiten über die Substanzreihen $\text{SiCl}_{4-n}\text{Br}_n$, $\text{SiBr}_{4-n}\text{I}_n$ und $\text{SiCl}_{4-n}\text{I}_n$ vorstellen.

EXPERIMENTELLES UND ERGEBNISSE

Siliciumtetrahalogenide sind reaktive Substanzen mit hoher Hydrolyseempfindlichkeit. Daher stellt eine erfolgreiche gaschromatographische Untersuchung von vornherein hohe Ansprüche an die Säulenmaterialien, an die Träger und an die Trennphasen, die sich gegenüber diesen Substanzen inert verhalten müssen. Wir fanden, dass sich Edelstahl, Kupfer und PTFE als Säulenmaterial gut eigneten. Dagegen war von den Trägern den absolut inerten PTFE-Produkten wie Fluoropak 80 der Vorzug zu geben. Später konnten auch mit Dimethyldichlorsilan (DMCS) entaktivierte Chromosorbtypen mit Erfolg eingesetzt werden. Als Trennphasen eigneten sich die von uns gewählten unpolaren Methylsilikonöle AK 12500 der Wacker AG (München, B.R.D.) und NM1-1000 vom VEB Chemiewerk (Nünchritz, D.D.R.) sehr gut. Auch Kel-F-Öle und -Wachse wurden untersucht und erwiesen sich als ebenfalls gut geeignet. Auf einen für die Praxis bemerkenswerten Unterschied zwischen den genannten Trägertypen muss hier jedoch hingewiesen werden. Während auf Fluoropak 80 sofort symmetrische Elutionsprofile erhalten wurden, traten diese bei den mit DMCS entaktivierten Chromosorbtypen erst nach einer weiteren Entaktivierung der gefüllten Trennsäulen durch mehrfaches Injizieren verschiedener Silylierungsmittel wie Hexamethyldisilazan (HMDS), Bis(trimethylsilyl)acetamid oder Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid auf. Auch SiCl_4 bewährte sich hierfür. Da bei den gaschromatographischen Untersuchungen der Siliciumtetrahalogenide SiCl_4 sicher zur Verfügung stand, war die abschliessende Entaktivierung der bereits in den Gaschromatographen eingebauten Trennsäule mit dieser Substanz am sinnvollsten.

Qualitative Untersuchungen

Unter Beachtung all dieser Erkenntnisse wurden von den drei Substanzreihen trotz der erheblichen Siedepunktsunterschiede, die zwischen SiCl_4 und SiL maximal 230° betrugen, auch bei isothermen Bedingungen gute Chromatogramme

erhalten (Fig. 1-3). Die graphische Darstellung der logarithmierten Retentionswerte gegen die Anzahl der Brom- bzw. Jodatome ergab für alle Reihen eine lineare Beziehung (Fig. 4). Das Retentionsverhalten der untersuchten Siliciumtetrahalogenide entsprach damit auf den unpolaren Silikonölphasen dem echter homologer Reihen.

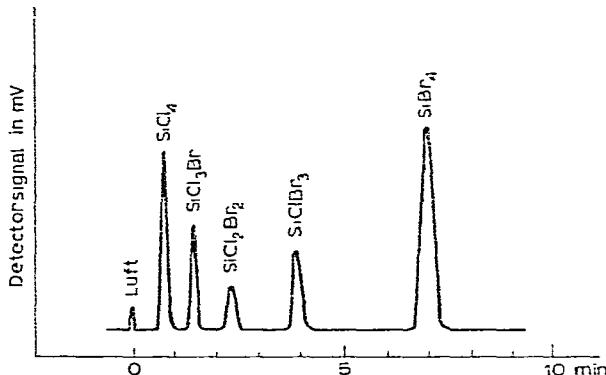


Fig. 1. Gaschromatographische Trennung der Siliciumchlorobromide. Säule, 3 m × 3 mm Edelstahl (V2A); Säulentemperatur, 90°; 5% AK 12500 auf Fluoropak 80; Trägergasvolumen, 2.5 l H₂/h; Detektor, WLD (200 mA).

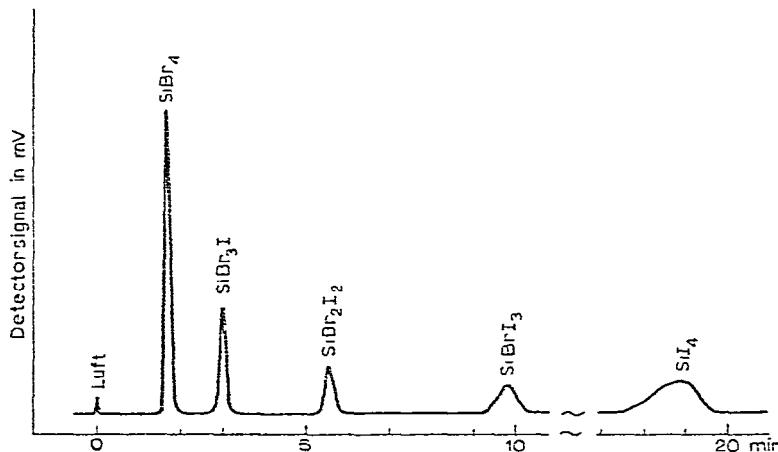


Fig. 2. Gaschromatographische Trennung der Siliciumbromojodide. Säule, 3 m × 3 mm Edelstahl (V2A); Säulentemperatur, 140°; 5% AK 12500 auf Fluoropak 80; Trägergasvolumen, 2.5 l H₂/h; Detektor, WLD (200 mA).

Die Differenzen der ermittelten Kováts-Indices betragen bei der Substitution eines Chloratoms durch ein Bromatom 82 Indexeinheiten, bei der Substitution eines Bromatoms durch ein Jodatom 119 Indexeinheiten und bei der Substitution eines Chloratoms durch ein Jodatom 229 Indexeinheiten. Ein direkter Zusammenhang zwischen diesen Indexdifferenzen und den physikalischen Eigenschaften der Siliciumtetrahalogenide war nur in Bezug auf ihre Siedepunkte zu erkennen, der damit in

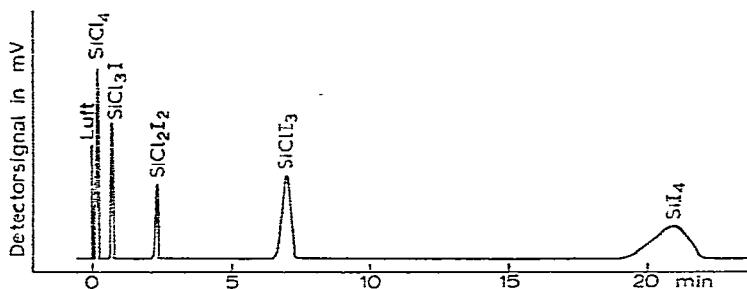


Fig. 3. Gaschromatographische Trennung der Siliciumchlorojodide. Säule, 2 m \times 4 mm Edelstahl (V2A); Säulentemperatur, 140°; 10% NML-1000 auf 80–100 mesh Chromosorb W AW-DMCS; Trägergasvolumen, 2.5 l H₂/h; Detektor, WLD (200 mA).

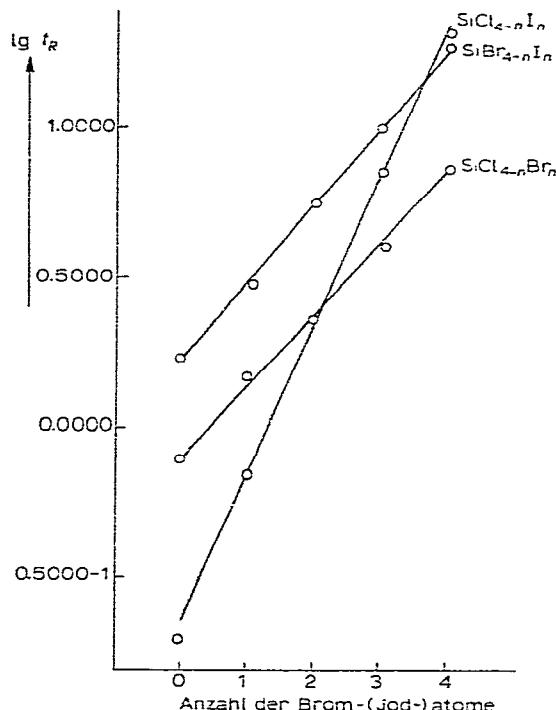


Fig. 4. Darstellung der Linearitätsbeziehungen zwischen den logarithmierten Retentionswerten und der Anzahl der Brom-(Jod-)Atome.

Übereinstimmung mit der von Kováts gefundenen linearen Beziehung zwischen den Indexwerten und den Siedepunkten homologer Substanzen steht⁶. Die Berechnung der Siedepunkte erfolgte nach den von uns empirisch aufgestellten Beziehungen:

$$K_p(\text{°C}) = 57 + n \cdot 0.293 \cdot \Delta I \quad \text{für } \text{SiCl}_{4-n}\text{Br}_n, \quad (\Delta I = 82)$$

$$K_p(\text{°C}) = 57 + n \cdot 0.251 \cdot \Delta I \quad \text{für } \text{SiCl}_{4-n}\text{I}_n, \quad (\Delta I = 229)$$

$$K_p(\text{°C}) = 153 + n \cdot 0.282 \cdot \Delta I \quad \text{für } \text{SiBr}_{4-n}\text{I}_n, \quad (\Delta I = 119)$$

Aus den Tabellen I-III ist zu entnehmen, dass für die Reihen $\text{SiCl}_{4-n}\text{Br}_n$ und $\text{SiCl}_{4-n}\text{I}_n$ eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Siedepunkten und den Angaben aus der Literatur⁷ besteht. Grössere Abweichungen treten nur in der Reihe $\text{SiBr}_{4-n}\text{I}_n$ auf. Hier geben wir den berechneten Werten den Vorzug und begründen dies mit der guten Übereinstimmung in den beiden anderen Reihen.

TABELLE I

Substanz	t_R (min)	$\log t_R$	I	K_p ($^{\circ}\text{C}$)	
				Literatur	Berechnet
SiCl_4	0.8	0.9031-1	585	57	57
SiCl_3Br	1.45	0.1614	667	80	81
SiCl_2Br_2	2.35	0.3711	749	104.5	105
SiClBr_3	4.0	0.6021	831	128	129
SiBr_4	7.1	0.8513	914	153	153

TABELLE II

Substanz	t_R (min)	$\log t_R$	I	K_p ($^{\circ}\text{C}$)	
				Literatur	Berechnet
SiBr_4	1.7	0.2304	943	153	153
SiBr_3I	3.05	0.4843	1062	192	186.6
SiBr_2I_2	5.55	0.7443	1181	230	220.1
SiBrI_3	9.85	0.9934	1300	255	253.7
SiI_4	19.1	1.2810	1419	287.5	287.2

TABELLE III

Substanz	t_R (min)	$\log t_R$	I	K_p ($^{\circ}\text{C}$)	
				Literatur	Berechnet
SiCl_4	0.2	0.3010-1	542	57	57
SiCl_3I	0.7	0.8451-1	771	114.5	114.5
SiCl_2I_2	2.3	0.3617	1000	173	172
SiClI_3	7.0	0.8451	1229	231.5	229.4
SiI_4	21.0	1.3222	1458	287.5	287

Quantitative Untersuchungen

Die guten qualitativen Ergebnisse ermutigten uns, auch die quantitativen Aspekte der gaschromatographischen Analysen der Siliciumtetrahalogenide näher zu betrachten. Wir rechneten dabei wegen der grossen Reaktivität der Substanzen von vornherein mit weniger guten Resultaten. Zunächst wurde eine lineare Abhängigkeit des Detektorsignals von der dosierten Substanzmenge für die symmetrischen Siliciumtetrahalogenide gefunden, deren Nachweisgrenzen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen dabei für SiCl_4 zu 0.0017 mg, für SiBr_4 zu 0.035 mg und für SiI_4 zu 0.2 mg bestimmt wurden.

Diese experimentell gefundene Linearität haben wir auch auf die unsymmetrischen Siliciumtetrahalogenide übertragen, die als reine Testsubstanzen nicht zur Ver-

fügung standen. Die unterschiedlichen Steigungsfaktoren der Geraden der symmetrischen Siliciumtetrahalogenide liessen erkennen, dass eine einfache quantitative Chromatogrammauswertung ohne stoffspezifische Korrekturfaktoren, wie sie bei homologen Substanzreihen mit guter Genauigkeit häufig durchgeführt werden kann, nicht möglich war. Diese Erkenntnis wurde durch einen zusätzlichen Test bestätigt, bei dem ein SiCl_4 - SiBr_4 -Gemisch im Masse-% Verhältnis von 1:1 injiziert wurde. Die Chromatogrammauswertung ergab ein Peakflächenverhältnis von 2.5:1, das in der Größenordnung des Molmassenverhältnisses von 2.04:1 lag. Dieser experimentell gefundene Zusammenhang zwischen den Peakflächenverhältnissen und den Molmassenverhältnissen wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Zur quantitativen Chromatogrammauswertung wurde die von den gas-chromatographischen Arbeitsbedingungen weitgehend unabhängige Methode des "inneren Standards" herangezogen, über die auch die Korrekturfaktoren bestimmt wurden. Für SiCl_4 , SiBr_4 und SiI_4 wurden diese im Konzentrationsbereich von 10-60 Masse-% Tetrahalogenid in *n*-Dekan als "inneren Standard" ermittelt. Die dabei gefundene Konzentrationsabhängigkeit der Korrekturfaktoren betrug in unserem Fall $\pm 10\%$, wenn der Korrekturfaktor einer 30 Masse-% Lösung an Tetrahalogenid als mittlerer Wert gewählt wurde. Der im weiteren Verlauf der Arbeit aus Gründen der Trennbarkeit der untersuchten Substanzen und des Standards erforderlich werdende Übergang zum *n*-Undecan als "inneren Standard" hatte keine prinzipielle Auswirkung auf die Korrekturfaktoren. Die Korrekturfaktoren der symmetrischen Siliciumtetrahalogenide stiegen mit der Molmasse an, zeigten aber keinen linearen Zusammenhang. Interessant war aber, dass die logarithmierten Korrekturfaktoren in guter Näherung eine Lineare ergaben. Diese lineare Beziehung wurde von uns zur Interpolation der Korrekturfaktoren der gemischten Siliciumtetrahalogenide genutzt, da ihre Direktbestimmung aus Reinheitsgründen bis auf SiCl_3I nicht möglich war.

Die Abweichung zwischen dem interpolierten und dem direkt bestimmten Korrekturfaktor für SiCl_3I betrug 5%, wobei der interpolierte Faktor den kleineren Wert hatte. Dieses Ergebnis bestärkte uns in der Annahme, dass die Korrekturfaktoreninterpolation berechtigt war. Als einen weiteren Beweis sahen wir auch die befriedigende Übereinstimmung des Cl/I-Verhältnisses an, das bei einem Gemisch der Siliciumchlorojodide einmal durch quantitative Chromatogrammauswertung mit Hilfe der interpolierten Faktoren berechnet und zum anderen durch potentiometrische Titration bestimmt wurde.

Die Wiedergabe konkreter Zahlenwerte erfolgt in einer weiteren Mitteilung nach Abschluss der quantitativen Untersuchungen. Zunächst wurden nur die prinzipiellen Aussagen vorgestellt.

DANK

Wir möchten Herrn DC H. Schwarz für die wertvollen und wesentlichen Untersuchungen zur Frage der quantitativen Chromatogrammauswertung in Verbindung mit der Potentiometrie danken.

LITERATUR

- 1 S. T. Sie, J. P. A. Bleumer und G. W. A. Rijnders, *Separ. Sci.*, 1 (1966) 41.
- 2 V. Brazhnikov und K. Sakodynki, *J. Chromatogr.*, 38 (1968) 244.
- 3 V. V. Brazhnikov und K. I. Sakodynki, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 43 (1970) 2247.
- 4 G. Parissakis, D. Vranti-Piscou und J. Kontoyannakos, *J. Chromatogr.*, 52 (1970) 461.
- 5 G. Parissakis, D. Vranti-Piscou und J. Kontoyannakos, *Z. Anal. Chem.*, 254 (1971) 188.
- 6 E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 7 Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium, Teil B, System Nr. 15*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 8. Aufl., 1959.