

GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON GEMISCHEN ANORGANISCHER FLUORIDE

A. ENGELBRECHT, E. NACHBAUR UND E. MAYER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck (Österreich)*

(Eingegangen den 12. November 1963)

Bei der Elektrolyse von Lösungen anorganischer Verbindungen in wasserfreiem Fluorwasserstoff entsteht an der Anode in den meisten Fällen ein relativ komplexes Gasgemisch. Die vollständige und quantitative Analyse eines solchen Gemisches physikalisch oft sehr ähnlicher, manchmal jedoch in extrem unterschiedlicher Menge vorhandener Verbindungen, erschien rationell nur mit Hilfe der Gaschromatographie durchführbar. Zwei Faktoren erwiesen sich jedoch hierbei besonders erschwerend:

1. Die chemische Aggressivität in Form eines hohen Oxydationsvermögens, oft verbunden mit extremer Hydrolyseempfindlichkeit.

2. Die physikalische Ähnlichkeit gewisser Verbindungen, ausgedrückt in nahe beieinander liegenden Siedepunkten und vergleichbarer Löslichkeit in flüssigen Phasen.

Beider Wahl der stationären Phase musste also sowohl der chemischen Aggressivität der zu analysierenden Verbindung Rechnung getragen, als auch auf ein genügendes Trennvermögen geachtet werden.

Eine Durchsicht der vorhandenen Literatur ergab, dass beide Probleme für sich getrennt gelöst worden waren, die Kombinations-Lösung aber noch nicht befriedigend gelungen war.

So gelang ELLIS UND IVESON¹ 1958 erstmals die Trennung von Fluor, Chlor, Chlortrifluorid und Fluorwasserstoff. Dabei handelt es sich wohl um äusserst aggressive Gase, aber die physikalischen Konstanten sind genügend unterscheidlich. Der hierbei verwendete Gaschromatograph wurde von IVESON UND HAMLIN² für Routine-Analysen weiterentwickelt. Für den Bau des Gaschromatographen konnten ausschliesslich Nickel, Monel, Teflon und Hostafflon verwendet werden, da sämtliche andere Werkstoffe von Fluor und einigen seiner Verbindungen angegriffen werden.

Als Trennsäule wurde in beiden Fällen eine, mit Teflonpulver gefüllte Säule benützt, die mit "Halocarbon-Oil" (Polytrifluorchloräthylen) in Mengen bis zu 50 % belegt war. Da Teflon-Pulver nur eine sehr geringe Oberfläche hat und sämtliche Versuche, ein Trennsäulenmaterial mit grosser Oberfläche zu erzeugen scheiterten, wird derzeit die Anwendbarkeit der gaschromatographischen Methode auf die Fluorchemie durch das Fehlen einer Säule mit entsprechender Trennwirkung erschwert. ELLIS, FORREST UND ALLEN³ geben bei einer, mit 50 % Halocarbon-Oil belegten Teflonsäule 70–100 Trennstufen pro Meter Säulenlänge an. Im Vergleich dazu werden bei Chromsorb 3,000–5,000 Trennstufen pro Meter Säulenlänge erhalten.

PHILLIPPS UND OWENS⁴ trennten Chlortrifluorid, Chlor und Fluorwasserstoff an,

mit Halocarbon-Oil belegten Kapillarsäulen aus Teflonschläuchen. Aber auch die Trennleistung dieser Säulen war bei weitem nicht zufriedenstellend.

Andererseits zeigen unzählige Beispiele des überragenden Trennvermögens gewisser stationärer Phasen gegenüber *organischen* Verbindungen (Isomere, Homologe), dass das Problem der Trennung chemisch relativ inerte Substanzen weitgehend gelöst ist.

Um die Methode der Gaschromatographie auf die Identifizierung von Elektrolysegasen bei Elektro-fluorierungen anorganischer Verbindungen anwenden zu können, musste also im Hinblick auf die Trennsäule ein Kompromiss zwischen chemischer Unempfindlichkeit und doch noch ausreichender Trennwirkung angestrebt werden. Die Natur der zu erwartenden Elektrolysegase fordert dementsprechend, dass sich die Trennsäule inert verhält gegen oxydierende und fluorierende Gase wie Sauerstoffdifluorid oder Perchlorylfluorid, weiters, dass sie von geringsten Spuren Wasser befreit werden kann um Hydrolyse von Gasen wie SF_4 oder SiF_4 auszuschliessen und sie andererseits noch eine befriedigende Trennleistung gegenüber Gasen mit Siedepunkten bis -160° aufweist.

Da die uns bekannten gebräuchlichen Verteilerflüssigkeiten mit einigen der dargestellten Fluoride reagieren würden, lag die Verwendung von Adsorbersäulen nahe. Auch eine Trennung von permanenten Gasen lässt sich am besten durch Adsorption durchführen, da die Löslichkeit von Gasen mit tiefen Siedepunkten in den stationären, flüssigen Phasen von Verteilersäulen sehr gering ist.

EXPERIMENTELLES

Die von uns untersuchten Säulen wurden mit Siliciumtetrafluorid auf ihre Verwendbarkeit geprüft. Obwohl diesem Gas in der Literatur⁵ träge Reaktion mit Wasserdampf zugeschrieben wird, wurde es anfangs von sämtlichen untersuchten Trennsäulen sogar nach Ausheizen der Säulen auf 250° quantitativ zurückgehalten. Dieser etwas überraschende Befund lässt sich durch die katalytische Beeinflussung der Reaktion mit Wasser durch das Adsorbens erklären. Da andererseits die Energie einer Wasserstoff-Brückenbindung an Fluorid, der Energie einer normalen chemischen Bindung nahe kommt, würde auch ein Bindungsmechanismus dieser Art die quantitative Absorption von Siliciumtetrafluorid erklären.

In der Tabelle I sind die mit Siliciumtetrafluorid getesteten Adsorbentien zusammengestellt, die Vorbehandlung des Füllmaterials und die Konzentration der Belegung mit Halocarbon-Oil (Nr. 13-21, Halocarbon Corp. Hackensack, N. J. U.S.A.) angegeben. Die Versuche mit Sterchamol, Aluminiumoxyd, Aktivkohle und Molekularsieb verliefen erfolglos, das Testgas wurde quantitativ absorbiert. Teflonpulver liess auf Grund seiner hydrophilen Oberfläche wohl alle Gase durch, hatte aber völlig ungenügende Trennwirkung.

Durch entsprechende Vorbehandlung von Kieselgel gelang es ein Adsorbens zu finden, das allen oben gegebenen Anforderungen zufriedenstellend entsprach. Fig. 1 zeigt, wie die Bandenform von Siliciumtetrafluorid von der Ausheiztemperatur des Kieselgels abhängt. Erhitzt man Kieselgel nur auf 250° , so wird Siliciumtetrafluorid vollständig zurückgehalten. Durch Ausheizen des Adsorbens auf 600° gelingt es, das Testgas in Form eines langgezogenen Hügels nachzuweisen. Diese Bande ist jedoch weder qualitativ noch quantitativ auswertbar. Wird jedoch Kieselgel eine Stunde bei

TABELLE I

Adsorbens	Vorbehandlung	Belegung	Säulenlänge (m)	Säulen- durchmesser (mm)	Säulen- Temp. (°C)	Mengen- strom (ml/Min.)	Bemerkungen
Sterchamol (0.3-0.4 mm)	—	15% Halocarbon-Oil	2	4	0	30	SiF ₄ wird quantitativ absorbiert
Aktivkohle (Merck, 0.5-0.7 mm)	20 Std., 250°, mit 40% HF vorbe- handelt	0-20% Halocarbon-Oil	0.5	4	0 +150	30	SiF ₄ wird quantitativ absorbiert
Aluminiumoxyd	20 Std., 250°, mit 40% HF vorbe- handelt	0-20% Halocarbon-Oil	0.5	4	0 +100	30	SiF ₄ wird quantitativ absorbiert
Molekularsieb (5Å)	10 Std., 250°	—	0.3	4	0 +100	30	SiF ₄ wird quantitativ absorbiert
Teflon (Perkin-Elmer Nr. 098-150H)	—	0-50% Halocarbon-Oil	1	4	-20 +50	30	SiF ₄ passiert die Säule ohne Trennung von Luft
Kieselgel (Merck, 0.2-0.5 mm)	5 Std., 600°	—	1	4.5	30	100	SiF ₄ passiert die Säule teilweise, Bande nicht auswertbar (Fig. 1a)
Kieselgel (Merck, 0.2-0.5 mm)	1 Std., 900°	0% Halocarbon-Oil 30% Halocarbon-Oil	1	4.5	30	100	SiF ₄ passiert die Säule mit Tailing (Fig. 1b) Tailing reduziert (Fig. 1c)

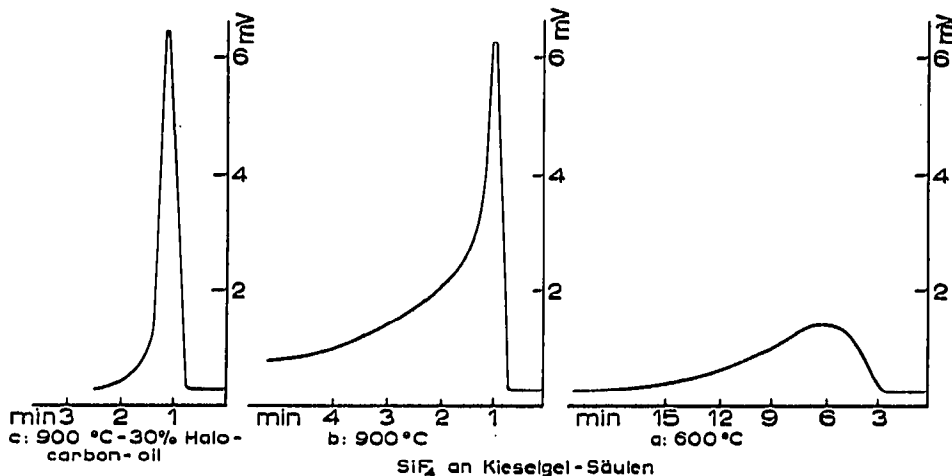


Fig. 1. Abhängigkeit der Bandenform von Vorbehandlungstemperatur und Belegung des Kieselgels.

900° geglüht, so findet anscheinend eine irreversible Veränderung der Oberfläche statt. Das chemisch in Form von Si-O-H Gruppen gebundene Wasser wird unter Vernetzung zu Si-O-Si abgegeben. Siliciumtetrafluorid geht in Form einer reproduzierbaren, quantitativ auswertbaren Bande mit Tailing durch, das durch Belegen der Säule mit Halocarbon-Oil wesentlich reduziert werden kann. (Fig. 1)

Diese Ergebnisse stehen in gewissem Widerspruch zu Angaben von MARVILLET UND TRANCHANT⁶, welche berichten, dass Kieselgel höchstens bis zu 600° erhitzt werden dürfe, weil bei höheren Ausheiztemperaturen durch Zusammenbruch der Struktur das Kieselgel als Adsorbens unbrauchbar würde.

Wir konnten jedoch nach einer Methode von CREMER⁷ durch Messung des Rückhaltevolumens von Siliciumtetrafluorid bei stationären Bedingungen feststellen, dass die Oberfläche von Kieselgel durch vierstündiges Ausheizen bei 960° kaum

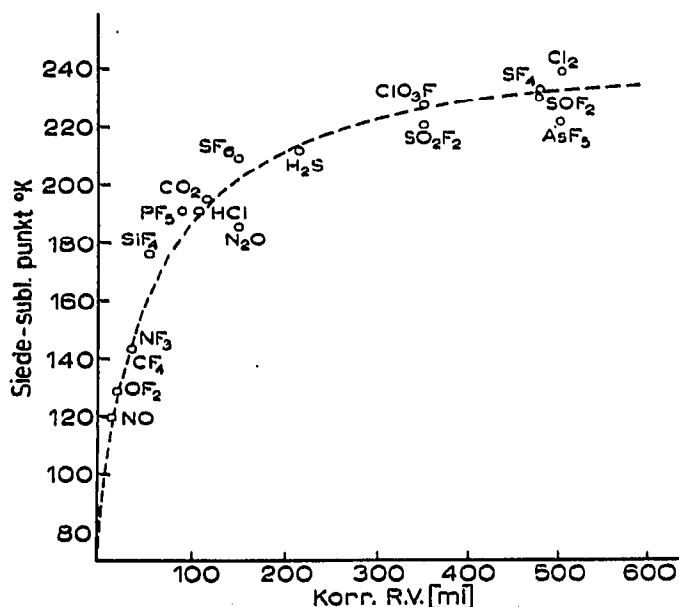


Fig. 2. Siede- und Sublimations-Punkte (°K) gegen Retentionsvolumina.

reduziert wird. Glüht man dagegen Kieselgel 50 Std. bei 960° , so wird die Struktur zerstört, das mittlere spezifische Gewicht steigt auf einen Wert, der um 70 % höher liegt, als jener, der nach vierstündigem Glühen bei derselben Temperatur erhalten wird und die Trennleistung der damit gefüllten Säule fällt extrem ab. Zwischen diesen beiden Ausheizzeiten lag der zur Vorbehandlung von Kieselgel für unsere Aufgaben günstigste Bereich.

Präparierung der Säule

Zur Präparierung einer universellen Standardsäule wurde Kieselgel 1 Std. auf 900° erhitzt, anschliessend mit 30 % Halocarbon-Oil belegt und in eine 4 m lange Säule gefüllt. Die Trennleistung dieser Säule blieb ein halbes Jahr lang trotz sehr häufiger Verwendung konstant.

Eichkurven

Zur Vereinfachung der Auswertung unserer Chromatogramme wurden mit Testgasen Eichkurven der uns interessierenden Verbindungen aufgenommen. Fig. 2 zeigt die Auftragung der nach JAMES UND MARTIN⁸ korrigierten Rückhaltevolumina (Tabelle II) der Eichsubstanzen gegen ihre Siedepunkte in $^\circ\text{K}$. Das Trennvermögen der Säule

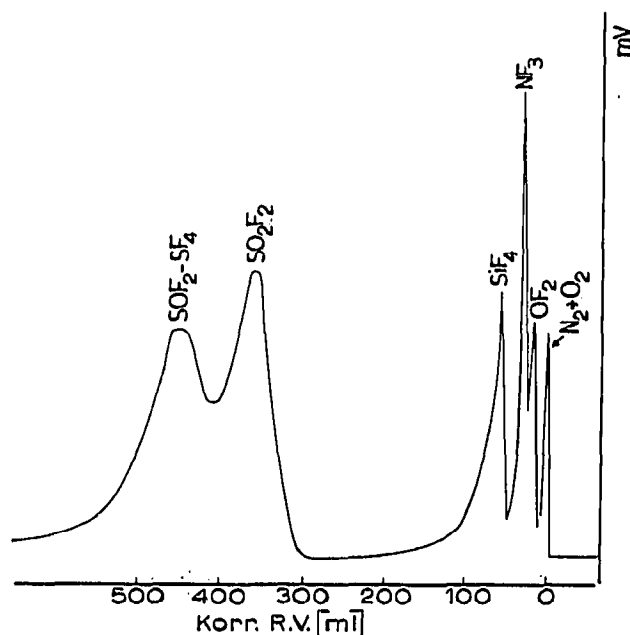


Fig. 3. Gaschromatogramm bei "Standardbedingungen".

wird aus Fig. 3, dem Chromatogramm eines willkürlich zusammengestellten Gasgemisches sichtbar.

Chromatographie

Die von uns gewählten "Standardbedingungen" für die Chromatographie waren folgende:

Trägergas: Wasserstoff, 150 ml/Min.

Säule: Länge 4 m, Durchmesser 6 mm, 30° .

TABELLE II

Gas	Korrigierte Rückhaltevolumina (ml)
NO	12.5
OF ₂	21.0
NF ₃	32.5
SiF ₄	57.4
PF ₅	96.0
HCl	110
CO ₂	121
N ₂ O	155
SF ₆	155
H ₂ S	220
SO ₂ F ₂	356
ClO ₃ F	357
SF ₄ , SOF ₂	484
Cl ₂	509
SO ₂	1050

Stationäre Phase: Silikagel plus 30 % Halocarbon-Oil, 15.5 g/m Säule.

Säulen Druck: Eingang: 1356 Torr; Ausgang: 710 Torr.

Detector: Wärmeleitfähigkeitszelle mit Thermistoren.

Schreibstreifengeschwindigkeit: 2 cm/Min.

Analyse

Zur Analyse wurde ein Fraktometer der Firma Perkin Elmer (Type 116 E) verwendet. Die Registrierung erfolgte mit einem automatischen Kompensationsschreiber (Firma Philips, Type PR 2210 A/21). Die Gasproben wurde mit Injektionsspritzen oder über eine Gasschleife aufgegeben. Die quantitative Auswertung erfolgte nach der von CREMER UND HAUPT⁹ ausgearbeiteten "Maxima Methode".

ERGEBNISSE

Unter diesen "Standardbedingungen" wurden durch diese Säule die in Tabelle III angegebenen Verbindungspaare nicht getrennt.

Um diese Verbindungen ebenfalls zu trennen, müsste die Säule auf 6 bis 8 m verlängert werden. Da hiermit die Rückhaltezeiten ebenfalls stark ansteigen würden, wurde in unserem Falle auf die gaschromatographische Trennung dieser Verbindungen verzichtet, und jeweils durch Aufnahme eines Infrarot-Spektrums entschieden, welche der Verbindungen vorlag.

TABELLE III

Verbindung	Siedepunkt (°C)	Verbindung	Siedepunkt (°C)
CF ₄	-128	NF ₃	-128.4
N ₂ O	-88.49	SF ₆	-63.8 (Subl.)
SO ₂ F ₂	-55.2	ClO ₃ F	-46.8
SF ₄	-40.4	SOF ₂	-43.7
AsF ₆	-53	Cl ₂	-34.6

Zur Charakterisierung unserer Trennsäule sind in Tabelle IV die aus den Chromatogrammen berechneten Trennstufenhöhen (HETP) und die entsprechenden Trennleistungen (n^1) für eine Anzahl von uns untersuchter Gase angegeben.

TABELLE IV

Gas	HETP (mm)	n^1
N ₂ , O ₂	7.22	139
OF ₂	5.3	189
NF ₃	10.05	99.5
SiF ₄	6.72	149
PF ₅	3.25	308
HCl	16	62.5
CO ₂	20.0	50
N ₂ O	3.6	278
SF ₆	13.75	72.5
H ₂ S	17.1	58.5
SO ₂ F ₂	18.7	53.5
ClO ₃ F	23.9	42
SF ₄ , SOF ₂	19.46	51.5
SO ₂	14.4	69

Wie aus Tabelle III zu ersehen ist, entspricht die Trennleistung unserer Säule bei den von uns gewählten Bedingungen nur einer relativ schlechten Säule, dafür zeigte sie die von uns verlangte Stabilität und allgemeine Anwendbarkeit auch gegenüber sehr aggressiven Verbindungen und war für unsere Aufgabe: eine möglichst schnelle qualitative und quantitative Analyse von komplexen Gemischen dieser Gase mit kleinsten Probemengen (0.1–1 ml Gas) vollauf ausreichend.

DANK

Diese Arbeit wurde im Rahmen des "European Research Contracts Programm" des "Office of Naval Research", Washington, U.S.A., unterstützt, wofür wir sehr zu Dank verpflichtet sind.

Ausserdem danken wir dem Institutsvorstand Prof. Dr. E. HAYEK für seine immer bereitwilligst gewährte Unterstützung und Beratung.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gaschromatographie anorganischer Fluoride wird im Hinblick auf die Analyse der Anodengase von Elektro-Fluorierungen anorganischer Substanzen untersucht. Eine, bei 900° ausgeheizte Kieselgelsäule, die zu 30 % mit Halocarbon-Oil belegt ist, erwies sich genügend stabil gegen die grossteils sehr reaktionsfähigen Gase und zeigte noch genügend Trennvermögen um sie mit Erfolg anwenden zu können. Die Rückhaltevolumina einer Reihe von anorganischen Gasen an dieser Säule werden mitgeteilt und die Trennstufenhöhen berechnet.

SUMMARY

The gas chromatography of inorganic fluorides is investigated in connection with the analysis of the anode gases in electrofluorinations of inorganic substances. A silica gel column, which was preheated to 900° and coated with 30 % Halocarbon Oil, proved to be sufficiently resistant to the mostly very aggressive gases, while still giving good separations. The retention volumes of a series of inorganic gases on this column are reported and the HETP values calculated.

LITERATUR

- ¹ J. F. ELLIS UND G. IVESON, in D. H. DESTY (Editor), *Gas Chromatography 1958*, Butterworths, London, 1958, S. 300.
- ² G. IVESON UND A. G. HAMLIN, in R. P. W. SCOTT (Editor), *Gas Chromatography 1960*, Butterworths, Washington, 1960, S. 333.
- ³ J. F. ELLIS, C. W. FORREST UND P. L. ALLEN, *Anal. Chim. Acta*, 22 (1960) 27.
- ⁴ T. R. PHILLIPPS AND D. R. OWENS, in R. P. W. SCOTT (Editor), *Gas Chromatography 1960*, Butterworths, Washington, 1960, S. 309.
- ⁵ C. A. JACOBSON, *J. Phys. Chem.*, 27 (1923) 761.
- ⁶ L. MARILLET UND J. TRANCHANT, in R. P. W. SCOTT (Editor), *Gas Chromatography 1960*, Butterworths, Washington, 1960, S. 321.
- ⁷ E. CREMER, *Z. Anal. Chem.*, 170 (1959) 219.
- ⁸ A. T. JAMES UND A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 50 (1952) 679.
- ⁹ E. CREMER UND R. HAUPT, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 310.

J. Chromatog., 15 (1964) 228-235