

BEITRAG ZUR GASCHROMATOGRAPHIE DER TETRACHLORIDE,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  UND  $\text{TiCl}_4$ 

JÜRGEN WILKE, ANNEROSE LOSSE UND HORST SACKMANN

*Institut für physikalische Chemie mit Metall- und Werkstofflaboratorium der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, Saale (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. Oktober 1964)

## EINLEITUNG

Im Hinblick auf umfangreiche physikalisch-chemische Untersuchungen an binären Systemen aus Tetrahalogeniden der IV. Gruppe des Periodensystems<sup>1</sup> waren systematische Reinheitsuntersuchungen der Halogenide  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SiCl}_4$  auf gaschromatographischem Wege erforderlich. Es sollte dabei die Art der Verunreinigungen und ihre Mengen nachgewiesen, sowie ihre Entfernung durch geeignete Reinigungsverfahren überprüft werden.

Dabei zeigte es sich, dass für derartige Untersuchungen auch vom methodischen Standpunkt Interesse bestand.

Für die gaschromatographische Analyse des Siliziumtetrachlorids lagen bereits in der Silikonchemie erprobte Trennsäulen vor. So geht der Einsatz der Nitrobenzolsäule bei den hier beschriebenen Reinheitsbestimmungen auf FRIEDRICH<sup>2</sup> zurück, welcher an ihr Silangemische trennte.

Die Säulenfüllungen für die Gaschromatographie von Zinn- und Titan-tetrachlorid, welche in uns bekanntgewordenen Publikationen beschrieben wurden, schienen sich in keiner Weise für Reinheitsbestimmungen dieser Substanzen zu eignen. Diese liessen vielmehr erkennen, dass die gaschromatographische Bestimmung dieser Substanzen auf Schwierigkeiten stösst, was insbesondere ihre Trennung in gut aufgelösten Profilen anbetrifft. So berichtet FREISER<sup>3</sup> in einer kurzen Mitteilung über die Trennung von Zinn- und Titan-tetrachlorid. Er verwendete *n*-Hexadekan bei 102° als stationäre Phase, wobei die Arbeitstemperaturgrenze des *n*-Hexadekans weit überschritten ist. KELLER UND FREISER<sup>4</sup> erprobten Squalan und Oktadekan als stationäre Phase. Die Trennungen am Squalan waren, wie die Chromatogramme von KELLER<sup>5</sup> zeigen, mangelhaft. Untersuchungen von WACH<sup>6</sup> (zitiert nach KELLER<sup>5</sup>) mit Silikonöl und Apiezonfett N und M blieben ohne Erfolg, wie auch der Einsatz eutektischer Schmelzen von anorganischen Salzen. Die Trennversuche von KELLER<sup>5</sup> an Apiezonfett und Silikonöl schlugen ebenfalls fehl; auch an Paraffinwachs konnten nur schlecht aufgelöste Profile erhalten werden.

Auf Grund dieser Ergebnisse mussten die chromatographischen Untersuchungen von Zinn- und Titan-tetrachlorid für diese analytischen Zwecke noch einmal aufgegriffen und darüber hinaus auch grundsätzlich auf die Trennung solcher Gemische ausgedehnt werden.

## EXPERIMENTELLES

Es wurde für die Mehrzahl der Untersuchungen ein kommerzielles Gerät (GCHF 18/2 der Firma Giede, Berlin) mit Wärmeleitfähigkeitszelle verwendet. Die Trennsäulen sowie auch der Detektor bestehen aus  $V_2A$ -Stahl.

Besondere Aufmerksamkeit erfuhr die Überführung der Tetrachloride vom Vorratsgefäß in die Apparatur, die möglichst hydrolysefrei erfolgen musste (Fig. 1).

Die Dosierung erfolgte mit 1 ml Tuberculinspritzen. Da die Metallkolben den Glaswandungen der Spritzen nicht völlig gasdicht anliegen, wurde am oberen Teil derselben ein Silikongummiring als zusätzliche Dichtung angebracht. Dadurch wurde ein Hydrolysieren der Analysensubstanz zwischen Kolben und Glaswand verhindert. Die Dosierung wurde in folgender Weise vorgenommen: Die Spitze der Kanüle befindet sich in einem Silikongummistopfen (Gummischleuse) und ist daher vollständig abgeschlossen. Das Vorratsgefäß besteht aus einer Glasampulle, die mit einer Silikonkappe versehen ist. Die Injektionsspritze wird mit der Gummischleuse auf die Silikonkappe aufgedrückt und diese mit der Kanüle durchgestossen. Nach der Füllung wird die Kanüle in die Schleuse zurückgezogen. Sodann kann die Injektionsspritze mit der Gummischleuse auf die Silikondichtung vor der Trennsäule aufgesetzt werden. Die Kanüle wird durch die Dichtung gestochen und so die Probe dem Trägergas beigemischt (Fig. 1). Nach beendeter Dosierung wird die Kanüle wieder in die Schleuse zurückgezogen.

Folgende Trennsäulen wurden verwendet:

Säule A: 30 Gew. % Nitrobenzol auf Diaphorit. Säulenlänge 1 m, Durchmesser 6 mm, 8 Stunden unter Arbeitsbedingungen stabilisiert.

Säule B: 45 Gew. % Silikonöl FF 7100 (Silikongummivorprodukt, Hersteller VEB Chemiewerk Nünchritz) auf Diaphorit. Länge 1 m, 6 mm Durchmesser (stabilisiert bei  $250^\circ$ , wobei etwa 10 % der Trennflüssigkeit abdampfen).

Säule C: 28.3 Gew. % Apiezonfett N auf Sterchamol. Säulenlänge 1 m, Durchmesser 6 mm, 8 Stunden unter Arbeitsbedingungen stabilisiert.

Die Trennsäulen wurden wie folgt präpariert:

Die Trägersubstanz wurde in einer Stielfritte G 4 mit der in absolutem Äther gelösten stationären Phase zusammengebracht. Durch die Fritte wurde Stickstoff geleitet, wodurch das Lösungsmittel langsam verdampft. Anschliessend wurden die Säulenfüllungen B und C bei  $150^\circ$  etwa 8 Stunden getrocknet und danach in die Säulen eingegeben.

## ERGEBNISSE

*Siliziumtetrachlorid*

Die Leistung der Trennsäule A ergibt sich aus Fig. 2, dem Chromatogramm eines Gemisches von Silanen und Siliziumtetrachlorid. Diese Trennsäule schien daher für die Reinheitsuntersuchungen gut geeignet.

Es standen zwei  $\text{SiCl}_4$ -Proben verschiedener Herstellung zur Verfügung, die für die genannten allgemeinen physikalisch-chemischen Untersuchungen Verwendung finden:  $\text{SiCl}_4$  I wurde durch Chlorieren von Siliziumdioxid und Kohle bei  $500^\circ$  erhalten, während  $\text{SiCl}_4$  II ein Chlorierungsprodukt von Rückständen der Silikon-

gummiproduktion darstellt. In  $\text{SiCl}_4$  I konnte etwa 0.1 % Silikochloroform als Verunreinigung nachgewiesen werden. Im  $\text{SiCl}_4$  II waren ausserdem noch etwa 1.5 % Methyltrichlorsilan enthalten. Silikochloroform lässt sich destillativ leicht entfernen, während die Trennung von  $\text{SiCl}_4$ -Methyltrichlorsilan grössere Schwierigkeiten bereitet.

Im Destillationsrückstand von  $\text{SiCl}_4$  I fanden sich geringe Mengen Siliziumoxychlorid ( $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ). Für den Nachweis wurde die Säule B verwendet, weil die Nitrobenzolsäule für hochsiedende Verbindungen nicht mehr verwendet werden kann.

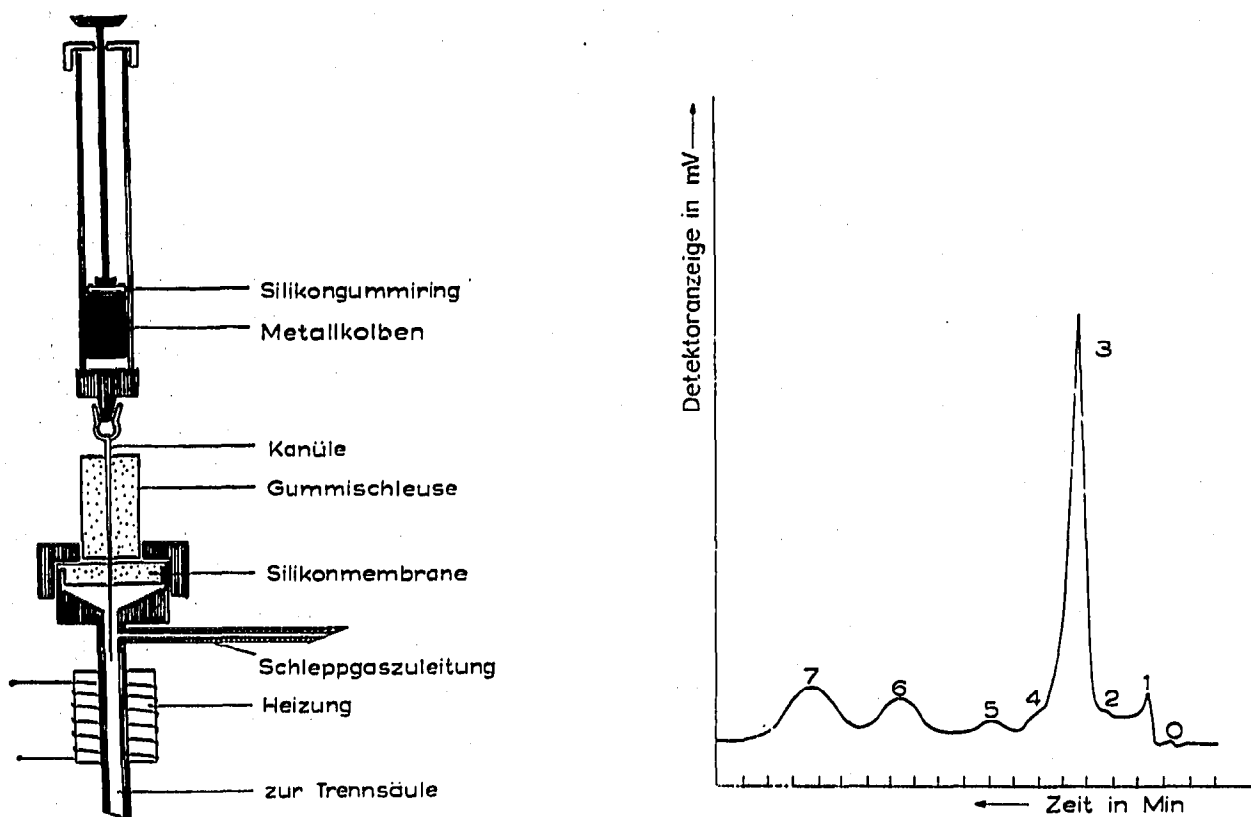


Fig. 1. Probendosierung. Einführung der Substanz in den Chromatographen.

Fig. 2. Chromatogramm eines Silangemisches: Chlorwasserstoff (1), Silikochloroform (2), Siliziumtetrachlorid (3), Methylchlorosilan (4), Trimethylchlorosilan (5), Methyltrichlorsilan (6), Dimethylchlorosilan (7). Arbeitsbedingungen: Säule A; Säulentemperatur  $100^\circ$ ; Schleppgasgeschwindigkeit: 1.9 l/St  $\text{N}_2$ .

### Zinn- und Titantetrachlorid

Bei Verwendung von Säule B erscheinen Zinntetrachlorid bei  $120^\circ$  Säulentemperatur und Titantetrachlorid bei  $175^\circ$  als gut aufgelöste Maxima. Allerdings waren die Retentionszeiten so niedrig, dass das Erkennen von Verunreinigungen mit noch kleinerer Retentionszeit wenig erfolgversprechend war.

Die Säule C dagegen erlaubte nicht nur die Reinheitsuntersuchungen von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$ , sondern gestattete deren einwandfreie Trennung zusammen mit der Erfassung von  $\text{SiCl}_4$  und anderen niedriger siedenden Komponenten (Fig. 3). Die volle Trennwirkung dieser Säule wird erst erreicht, wenn eine etwa 8-malige Vordosierung

mit  $\text{TiCl}_4$  erfolgt war. Die ersten Proben wurden nämlich in verzerrten Profilen aufgezeichnet. Offenbar wurden geringe, der Säule trotz der Vorbehandlung noch anhaftende Wassermengen hydrolytisch beseitigt. Erst danach ist die Säule stabil.

In dem untersuchten  $\text{TiCl}_4$  (VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld) konnten als Verunreinigungen Chlor, Phosgen und Siliziumtetrachlorid mit insgesamt 0.6 % nachgewiesen werden (Fig. 4). Eine mehrmalige Destillation über Kupfer liefert ein gaschromatographisch reines Produkt.

Im Zinntetrachlorid (VEB Laborchemie Apolda) waren Chlor und  $\text{SiCl}_4$  mit insgesamt 0.02 % als Verunreinigungen enthalten. Beide können durch eine einmalige Destillation abgetrennt werden.

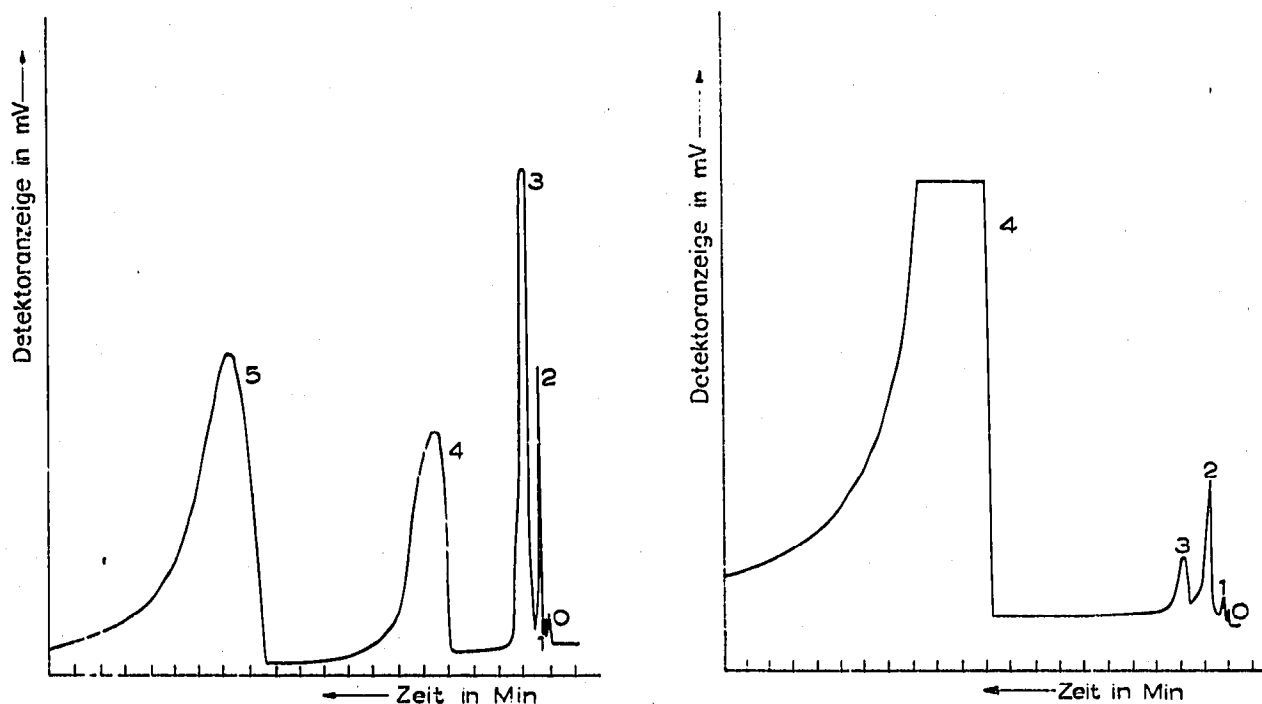


Fig. 3. Chromatogramm eines Gemisches von: Chlor (1), Phosgen (2), Siliziumtetrachlorid (3), Zinntetrachlorid (4), Titan-tetrachlorid (5). Arbeitsbedingungen: Säule C;  $100^\circ$ ; 3.2 l/St  $\text{H}_2$ .

Fig. 4. Chromatogramm des verunreinigten  $\text{TiCl}_4$ . Die Verunreinigungen wurden durch Destillation angereichert. Chlor (1), Phosgen (2), Siliziumtetrachlorid (3),  $\text{TiCl}_4$  (4). Arbeitsbedingungen: Säule C;  $100^\circ$ ; 4.5 l/St  $\text{H}_2$ .

#### DISKUSSION

Die hier mitgeteilten Ergebnisse bezüglich der gaschromatographischen Trennung von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$  stimmen mit jenen von KELLER und WACHI (zitiert nach KELLER) nicht überein. Wie gezeigt, lassen sich insbesondere an Säulenfüllungen mit Apiezonfett gut aufgelöste Profile erreichen. Selbst wenn die von den Autoren verwendeten Apiezonfette und die Silikonöle in ihrer chemischen Zusammensetzung von den hier verwendeten mehr oder weniger verschieden sein sollten, so ist doch der Spielraum kaum gross genug, um die verschiedenen Ergebnisse zu erklären. Die hier dargestellten positiven Untersuchungen führen wir auf folgendes zurück:

(a) Auf die weitgehend hydrolysefreie Überführung der Substanzproben mittels einer Gummischleuse vom Vorratsgefäß in den Chromatographen.

(b) Auf die Stabilisierung der Apiezonsäule durch öfter wiederholte Vordosierung mit  $\text{TiCl}_4$ , wodurch Feuchtigkeitsreste in der Säule entfernt werden.

Hinsichtlich einer von KELLER vermuteten Reaktion zwischen Probe und Trennsystem haben bei keinem unserer Versuche Anhaltspunkte vorgelegen, wenn nur die Stabilisierung der Säulen vor Beginn der Trennung erreicht worden war.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die gaschromatographische Reinheitsbestimmung von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$  berichtet. An einer Trennsäule aus Apiezonfett auf Sterchamol gelingt auch die Trennung von Gemischen dieser Stoffe, wenn auf hydrolysefreie Einführung der Substanzproben geachtet wird und Feuchtigkeitsreste in der Trennsäule durch Vordosierung von  $\text{TiCl}_4$  entfernt werden.

#### SUMMARY

The determination of purity of  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  and  $\text{TiCl}_4$  by gas-liquid partition chromatography is described. The separation of these compounds, on columns with Apiezon on Sterchamol as stationary phase, is successful when the samples are unhydrolysed prior to injection and any moisture remaining in the column is eliminated by preinjection of  $\text{TiCl}_4$ .

#### LITERATUR

- 1 H. SACKMANN und Mitarbeiter, zuletzt mit H. KEHLEN, *Z. Elektrochem.*, 66 (1962) 446.
- 2 K. FRIEDRICH, *Chem. Ind. (London)*, (1957) 47.
- 3 H. FREISER, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1440.
- 4 R. A. KELLER und H. FREISER, in R. P. W. SCOTT (Herausgeber), *Gas Chromatography 1960*, Butterworths, London, 1960, S. 301.
- 5 R. A. KELLER, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 225.
- 6 F. M. WACHI, *The Application of Gas Chromatography to the Determination of some Physical Constants*, Thesis, University of Illinois, Urbana, Ill., 1959.