

(Humusgehalt 1.10 %) durch 30 Min. Schütteln mit 150 ml 0.5 %-iger Sodalösung erhalten. Danach wird das Gemisch 20 Min. bei 6000 U/Min. zentrifugiert und die wässr. Phase mit 25 ml Äther extrahiert. Der Äther wird verworfen. Die wässr. Phase wird mit verdünnter H_2SO_4 auf pH 2 gebracht, zweimal mit 50 ml Äther extrahiert und die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird dann am Vakuum bei 25–30° abgesaugt und der Rückstand mit 1 ml 20 %-iger wässr. TAA-Lösung aufgenommen. Von dieser Lösung werden ca. 5–10 μ l in den Gas-Chromatographen möglichst langsam injiziert.

*Institut für Pflanzenschutzmittelforschung in der
Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,
Berlin-Dahlem (Deutschland)*

HANNS G. HENKEL*

- 1 E. W. ROBB UND J. J. WESTBROOK, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1644.
2 V. PRELOG UND M. Z. PIZENTANIDA, *Physiol. Chem.*, 244 (1936) 56.
3 H. G. HENKEL, *J. Chromatog.*, 21 (1966) 346.

Eingegangen den 1. November 1965

* Neue Anschrift: Société Internationale de Recherche BP, Épernon (Eure-et-Loire), B.P. 12, Frankreich.

J. Chromatog., 22 (1966) 446–449

Chromatographie en phase gazeuse des premiers membres de la série homologue Si_nCl_{2n+2}

Au cours de nos recherches concernant les chlorures volatils de certains métaux, nous avons rencontré le cas intéressant de la formation du $(SiCl_2)_x$. Ce dichlorure de silicium, que SCHMEISSER ET VOSS¹ ainsi que SCHENK ET BLOCHING² furent les premiers à obtenir, a l'aspect d'un liquide visqueux; il se forme par l'action du tétrachlorure de silicium sur le silicium métallique à une température voisine de 1100° sous vide.

Par pyrolyse ou encore par action du chlore sous pression normale sur le dichlorure de silicium il est possible de produire un mélange des premiers membres de la série homologue Si_nCl_{2n+2} .

Le Tableau I donne ces substances, ainsi que leur point d'ébullition et la pression correspondante.

Nos recherches personnelles visaient à étudier par chromatographie en phase gazeuse les premiers membres de la série dont nous avons obtenu un mélange par chlorolyse de dichlorure de silicium à une température voisine de 60° et sous pression normale.

L'emploi de la chromatographie en phase gazeuse pour la séparation de ces substances nous a paru avantageux étant donné que leur séparation par distillation entraîne de grandes pertes et quelquefois, en raison de la température élevée cause la destruction partielle de certains membres.

TABLEAU I

POINTS D'ÉBULLITION, ET PRESSION CORRESPONDANTE DES PREMIERS MEMBRES DE LA SÉRIE HOMOLOGUE $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$

<i>Chlorures de silicium</i>	<i>Point d'ébullition (°C)</i>	<i>Pression (mm Hg)</i>
SiCl_4	57	760
Si_2Cl_6	146	760
Si_3Cl_8	215	760
$\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$	95	10^{-3}
$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$	145	10^{-3}
$\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$	185 (subl.)	10^{-3}

Dans la littérature, nous n'avons trouvé aucune indication spécifique sur les possibilités de séparation et d'identification de ces substances à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse.

Étant donné le caractère fortement corrosif des substances à étudier et en même temps leur tendance prononcée à s'hydrolyser, nous nous sommes vus forcés de construire en partie un chromatographe de laboratoire car le travail avec un chromatographe de commerce nous a paru trop risqué.

L'injection des substances examinées s'est effectuée au moyen d'une seringue médicale. Cependant nous avons eu de grandes difficultés surtout au moment du transport et de l'injection dans l'appareil chromatographique, difficultés provenant de la tendance prononcée de ces substances à s'hydrolyser et du caractère visqueux de quelques mélanges contenant des homologues supérieurs.

Nous avons résolu le problème de la viscosité en utilisant le benzol comme diluant, et pour surmonter les difficultés provenant de la tendance de ces substances à subir l'hydrolyse, nous avons toujours travaillé dans une atmosphère exempte d'humidité, en utilisant la technique suivante :

(a) La partie arrière du piston de la seringue médicale était toujours enduite de vaseline afin d'éviter le contact de la substance avec l'air.

(b) L'extrémité de l'aiguille était toujours couverte d'un capuchon protecteur de polyéthylène.

Cette même technique a été utilisée également par WILKE, LOSSE ET SACKMANN³.

Le Silicon Oil 550 sur Celite 30-60 mesh 20 % s'est montré très approprié pour le remplissage de la colonne dont la longueur était 1 m et le diamètre intérieur de 6 mm.

Comme détecteur nous avons employé une cellule à conductibilité thermique et comme gaz vecteur l'azote (débit 28 ml/min à 150°).

Les essais expérimentaux pour les substances SiCl_4 , Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , ont été effectués à la température de 150° isotherm. Pour l'étude chromatographique des membres SiCl_4 , Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ et $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ de la série homologue, la température a été progressivement élevée de 150° jusqu'à 290° (14°/min).

La température du détecteur était de 150° pour les essais isothermes et de 200° pour les essais à température progressivement élevée.

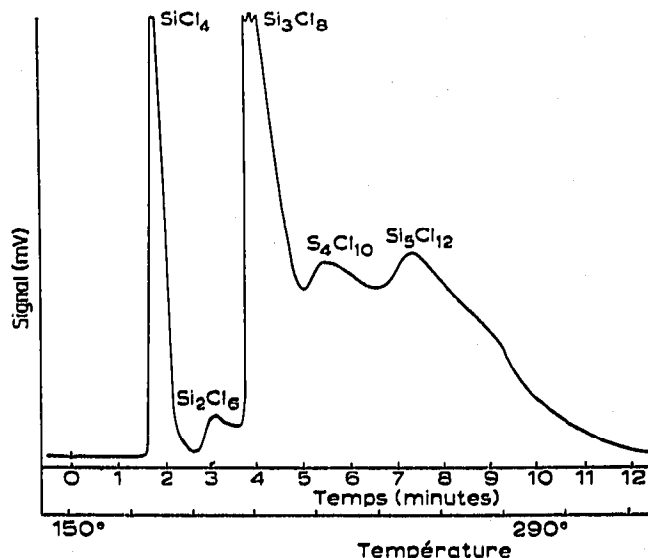
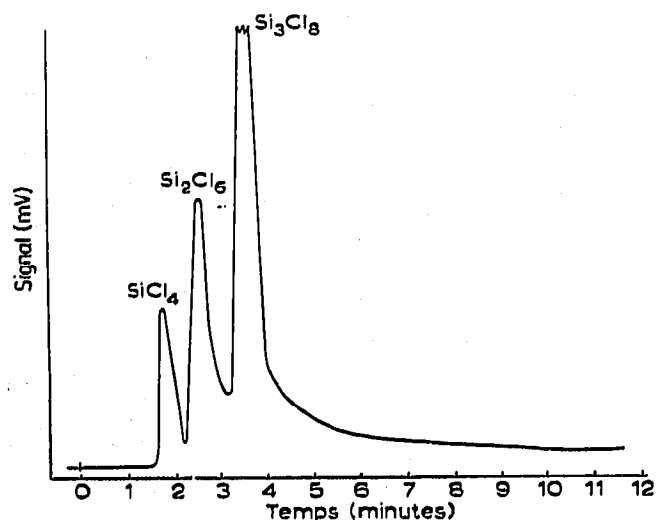


Fig. 1. Chromatogramme d'un mélange contenant les trois premiers membres de la série homologue $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$. Chromatographe: construit partiellement par les auteurs. Colonne: 1 m verre; diamètre intérieur 6 mm; diamètre extérieur 7.8 mm. Support solide: Celite 30-60 mesh. Phase stationnaire: Silicon Oil 550, 20%. Température de la colonne: 150° . Gaz vecteur: azote débit $28 \text{ cm}^3/\text{min}$ (150°) pression d'entrée 1.53 kg/cm^2 , pression de sortie 1 kg/cm^2 . Détecteur: cellule à conductibilité thermique; polarisation 11 V; température 150° . Enregistreur: VARIAN G 40, 1 mV.

Fig. 2. Chromatogramme d'un mélange contenant les cinq membres de la série $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$. Chromatographe: construit partiellement par les auteurs. Colonne: 1 m verre; diamètre intérieur 6 mm; diamètre extérieur 7.8 mm. Support solide: Celite 30-60 mesh. Phase stationnaire: Silicon Oil 550, 20%. Température de la colonne: progressivement élevée de 150° à 290° ($14^\circ/\text{min}$). Gaz vecteur: azote débit $28 \text{ cm}^3/\text{min}$ (150°); pression d'entrée 1.53 kg/cm^2 ; pression de sortie 1 kg/cm^2 . Détecteur: cellule à conductibilité thermique; polarisation 11 V; température 200° . Enregistreur: VARIAN G 40, 1 mV.

Résultats

Les Figs. 1 et 2 représentent une partie des résultats obtenus.

L'identification des pics a été effectuée en utilisant des substances pures et en comparant le temps de rétention.

Pour les trois premiers membres de la série homologue, la fonction logarithme du temps de rétention envers le nombre d'atomes de silicium est linéaire.

Remerciements

Les auteurs remercient le Comité Scientifique de l'OTAN, pour la bourse accordée à l'un d'eux (D.V.-P.) pour cette étude.

Laboratoire de Chimie Analytique,
Université Nationale Technique d'Athènes (Grèce)

D. VRANDI-PISKOU
G. PARISSAKIS

- 1 M. SCHMEISSER ET P. VOSS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 334 (1964) 50.
2 P. W. SCHENK ET H. BLOCHING, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 334 (1964) 57.
3 J. WILKE, A. LOSSE ET H. SACKMANN, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 482.

Reçu le 22 novembre 1965