

265. Über die Trennung flüchtiger Halogenide durch Oberflächenreaktionen

von A. Gäumann und S. Lanini

(25. VI. 64)

Im Zusammenhang mit der Herstellung reiner Metalle durch thermische Zersetzung geeigneter Verbindungen spielt die Trennung und Reinigung flüchtiger Halogenide eine wesentliche Rolle [1]¹⁾. Eine in ihrer Spezifität und Leistungsfähigkeit wenig untersuchte Trennmöglichkeit bieten selektive Umsetzungen zwischen gasförmigen Halogeniden und festen (metallischen) Oberflächen [2]. Aus der Korrosionsforschung liegt ein reiches Tatsachenmaterial über derartige Oberflächenreaktionen vor. Beim Einsatz von Gas/Fest-Reaktionen als Trennmethode interessieren jedoch weniger die festen Korrosionsprodukte als die Veränderungen in der Zusammensetzung der Gasphase.

Aus der allgemeinen Formulierung



den bekannten Versuchsvariablen wie Milieu, Menge der Reaktionsteilnehmer, Reaktionstemperatur, und das Bestehen einer Gleichgewichtslage vorausgesetzt, lassen sich solche Umsetzungen aus den Reaktionsenthalpien berechnen [3] (Tabelle 1).

Tabelle 1. ΔG -Werte in kcal/Mol Me_xHal bei 330°C

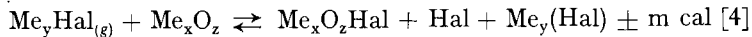
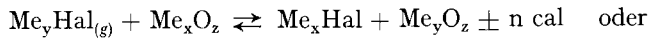
Me_x	AsCl_3		SiCl_4		BCl_3		CCl_4	
	G	R ^{a)}	G	R ^{a)}	G	R ^{a)}	G	R ^{a)}
Mg	-110	+	-85	?	-94		-143	?
B	-35		+13				-74	
Al	-103	+	-57	-	-69	+	-142	+
C	+55		+116		+99			
Si	-60				-17		-116	
Mo	+5,3	-	+65		+48		-50	-
Ni	-33	-	2,8		-11		-60	-
Cu	-10	+	+4,7	-	+0,7		-24	+
Ag	-7,8	+	+7,1	-	+3		-22	+
Zn	-61	+	-31	+	-39		-88	+
Cd	-53	+	-22	+	-31		-79	+
Ga	-60	+	-14	+	-27	+	-101	+
In	-64	+	-18	+	-31	+	-105	+
Ge	-83		-22		-39		-138	
Sn	-39	+	-9	?	-16		-67	+
Pb	-46	+	-14	+	-22		-72	+
Sb	-25	+	+21		+8		-66	+
Bi	-28	+	+18		+5		-68	-

^{a)} R: Experimenteller Befund; + = sichtbare Reaktion; - = keine Reaktion feststellbar.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2417.

Bei derartigen Gas/Feststoff-Reaktionen kann die Grundreaktion durch folgende Faktoren überlagert bzw. verändert werden:

a) Bei Vorhandensein einer Oxidschicht auf dem Metall können Nebenreaktionen wie



eintreten, die bis zur völligen Unterdrückung der Grundreaktion führen können. (Derartige Nebenreaktionen sind thermodynamisch berechenbar.)

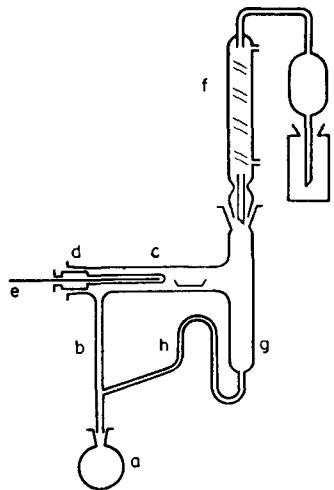
b) Bildung einer kompakten, reaktionshemmenden Deckschicht [5].

c) Kinetische Reaktionshemmungen, ungenügende Diffusion und versuchsbedingte Störung der Gleichgewichtslage, wie apparative Einflüsse, Kontaktzeit, Strömungseffekte [6].

d) Stabile Zwischenstufen, die zum Abbruch der Reaktion oder zu völlig andern Reaktionswegen führen [7].

(Das Fehlen von Angaben über den Reaktionsweg und der entsprechenden thermodynamischen Grössen verunmöglicht meist eine Berechnung solcher Einflüsse.)

Die Beurteilung der Umsetzungsverhältnisse und der Spezifität von Gas/Fest-Reaktionen ist, wie aus dem Vergleich der ΔG -Werte mit dem experimentellen Befund (Tabelle 1) hervorgeht, allein aus thermodynamischen Berechnungen kaum möglich. Zum Studium der einzelnen Umsetzungen wurde die in der Figur abgebildete Apparatur mit intermittierendem Rücklauf verwendet [2].



Apparatur

Eine gegebene Menge des flüchtigen Halogenids wird im Kolben a erhitzt. Der Dampf steigt durch das beheizte Rohr b in die Reaktionskammer c, in welcher sich das gewählte Metall befindet. Die Temperatur der Reaktionskammer wird durch eine Aussenheizung geregelt und durch das Thermometer e kontrolliert. Hinter der Reaktionskammer werden die Dämpfe im Kühler f kondensiert und über den Reserveraum g und die Kapillare h periodisch in den Kolben a zurück-

geführt. Das Fassungsvermögen des SOXHLET-Körpers *g* wird durch Glaskugeln auf das vorgelegte Volumen abgestimmt. Die ganze Apparatur wird vor Versuchsbeginn mit Argon gespült und ist über das Ausdehnungsgefäß *i* (Sperrflüssigkeit: Glycerin) gegen aussen abgeschlossen.

Diese selbständig laufende Anlage erlaubt: Eine beliebige Anzahl Zyklen; unbegrenzte Kontaktzeit zwischen den Reaktionspartnern; die Verwendung von Verdünnungsmitteln; genaue Einhaltung der gewählten Versuchstemperatur.

Die Versuche bestätigen, dass durch Oberflächenreaktionen an Metallen selektive, chemische Trennungen flüchtiger Halogenidgemische möglich sind. Kupfer reagiert beispielsweise mit den Chloriden der 5. Gruppe, wird jedoch von SiCl_4 und GeCl_4 nicht angegriffen [8]. Antimon reagiert mit AsCl_3 , jedoch nicht mit SiCl_4 , und die bei unseren Untersuchungen im Vordergrund stehende Entfernung von BCl_3 aus dem Gemisch $\text{SiCl}_4/\text{BCl}_3$ gelingt mit Aluminium (Tabelle 1, R-Kolonnen).

Abtrennung von BCl_3 aus $\text{SiCl}_4/\text{BCl}_3$ -Mischungen

I. *SOXHLET-Versuche*. Aluminium reagiert mit BCl_3 , verhält sich jedoch gegen SiCl_4 völlig inert (Tabelle 1), was durch folgende Versuche erhärtet wird:

a) Aluminium und Siliciumtetrachlorid zeigen bei 300°C keine nachweisbare Reaktion.

b) Aluminium und Bor(III)-chlorid reagieren bei 300°C sofort (Bildung einer braunschwarzen Deckschicht).

c) Mit SiCl_4 vorbehandeltes Aluminium reagiert wie unbehandeltes Metall auf Borchlorid.

d) Die durch BCl_3 erzeugte Deckschicht wird von SiCl_4 nicht angegriffen.

e) Eine Mischung von BCl_3 mit einem grossen Überschuss von SiCl_4 zeigt gegen Aluminium dieselben Reaktionen wie BCl_3 allein.

II. *Versuche im Bombenrohr*. Der leichten Flüchtigkeit des BCl_3 wegen müssen quantitative Versuche zur Reaktion BCl_3/Al in geschlossenen Behältern, z. B. in Bombenrohren, durchgeführt werden. Eine Trennung der festen von den flüchtigen Reaktionsprodukten kann dabei gleichzeitig durch Arbeiten mit einem geeigneten Temperaturgefälle erreicht werden (Transportreaktion) [9].

Unsere Versuche wurden mit in der Mitte verengten Bombenrohren durchgeführt. Die Temperatur betrug im heissen Teil des Rohres $330^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ (Al und nichtflüchtige Produkte), im kalten Teil 30°C (flüchtige Produkte). Versuchsdauer: 100 Std.; Durchschnittsansatz: 100 mg BCl_3 ; Druck bei Versuchsbeginn 10^{-2} Torr; Aluminium wurde als Blech, Pulver oder Draht (0,3 mm \varnothing) eingebracht; das Verhältnis Al: BCl_3 zeigt Tabelle 4. Nach Versuchsabbruch wurde der kalte Rohrteil auf -60°C abgekühlt, um das nicht umgesetzte BCl_3 gemeinsam mit den flüchtigen Reaktionsprodukten zu kondensieren, der heisse Rohrteil nochmals auf 100°C erwärmt; dann wurde das Rohr in der Mitte abgeschmolzen.

1. Nichtflüchtige Korrosionsprodukte

Bei Versuchsabbruch sind die Aluminiumproben mit einer dunkelbraunen, luftbeständigen Schicht überzogen. Die Deckschicht wird weder von verdünnten Säuren noch von verdünnten Laugen angegriffen. Mit konzentrierten Säuren setzt Gasentwicklung ein, und die Schicht wird als braune, zusammenhängende Haut von der Aluminiumunterlage abgesprengt.

Die isolierte Deckschicht gibt weder bei RÖNTGEN- noch bei Elektronenbeugungsuntersuchungen Interferenzen; sie ist amorph.

a) Das Aluminium (Pulver und Draht) zeigt nach der Reaktion ausschliesslich Aluminiumlinien, die durch die Deckschicht kaum abgeschwächt scheinen.

b) Bei Aluminiumdraht ergibt sich auf Grund der quantitativen Umsatzbestimmung und der Drahtdimension (0,3 mm) eine Schichtdicke von ca. 10000 Å. Die durchstrahlte Schicht beträgt demnach nur ca. 0,6% des Probedurchmessers, und Interferenzen sind daher kaum zu erwarten.

c) Elektronenbeugungsversuche an geätzten Al-Proben (KOH, Alkohol, Tabelle 3) zeigen nach 100stündigem Tempern ohne BCl_3 , Al-Interferenzen, die bei mit BCl_3 korrodierten Proben restlos verschwinden. Eigene Deckschichtinterferenzen treten jedoch nicht auf.

Die qualitative Analyse der Deckschichtsubstanz ergibt die alleinige Anwesenheit von Bor (Chinalizarin, Manitborsäure). Aluminium (Aluminon, Chromblau, Morin) und Chlorid (Silbernitrat) sind nicht nachweisbar.

Aus der quantitativen Umsatzbestimmung folgt, dass nur einige Prozente des vorgelegten Aluminiums umgesetzt werden, was bei weitem nicht dem restlosen Verbrauch des vorgegebenen BCl_3 entspricht (Borbestimmung: absorptiometrisch mit Chinalizarin [10]; als Mannitborsäure [11]).

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen:

a) Der Angriff von BCl_3 auf Aluminium bei 330°C verläuft zunächst relativ rasch, kommt jedoch bald zum Stillstand.

b) Die Deckschichtsubstanz besteht aus amorphem Bor.

c) Der geringe Umsatz und das Aussehen des von der Deckschicht befreiten Aluminiums weisen auf die Entstehung einer korrosionshemmenden Deckschicht hin. Da das spezifische Volumen des Bors um ca. 50% kleiner ist als dasjenige des Aluminiums, deutet der frühe Abbruch der Reaktion darauf hin, dass ein wesentlicher Teil der Aluminiumoberfläche durch eine Oxidschicht blockiert ist. Entsprechende Versuche mit verschiedenen vorbehandelten Aluminiumproben ergeben, wie Tabelle 2 zeigt, verschiedene Umsetzungsverhältnisse. Auch bei den reaktivsten Proben beträgt jedoch der Umsetzungsgrad nur einige Prozente des vorgelegten Borchlorids.

Tabelle 2. Verhalten von verschieden vorbehandeltem Al-Draht gegen BCl_3

Vorbehandlung	keine	bei 500°C an Luft oxydiert	30 Min. 5 N HCl	30 Min. in 10-proz. KOH in Alkohol	5 Min. 5 N KOH, dann wie in vorhergehender Spalte
Umgesetztes Al, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Oberfläche	4,1	3,6	3,6	6,3	7,0

Einen endgültigen Entscheid über den Einfluss der Oxidschicht könnte nur deren Zerstörung, z. B. bei Reaktion über dem Schmelzpunkt des Aluminiums bringen. Um die Reaktionstemperatur (330°C) nicht erhöhen zu müssen, wurden entsprechende Versuche mit Gallium (Smp. 29,8°C) an Stelle von Aluminium durchgeführt. Das chemisch sehr ähnliche Verhalten dieser beiden Metalle dürfte es gestatten, aus den Galliumversuchen Rückschlüsse auf das Verhalten des Aluminiums zu ziehen.

Beim Gallium zeigen die chemischen und röntgenographischen Befunde der Deckschichtsubstanz völlige Übereinstimmung mit denjenigen beim Aluminium: In der Deckschicht lässt sich kein Gallium nachweisen; sie enthält Bor, und nach ihrer Oxydation an Luft treten die RÖNTGEN-Interferenzen von Bortrioxid auf. Die Deckschicht gibt weder RÖNTGEN- noch Elektronenbeugungs-Interferenzen und wird weder von verdünnten Säuren noch von verdünnten Laugen angegriffen.

Spezifisch für die Galliumversuche sind drei Feststellungen:

- Bei BCl_3 -Überschuss wird alles Gallium verbraucht, das feste Reaktionsprodukt bleibt als Hohlkugel zurück.
- Bei Galliumüberschuss bleiben metallisch glänzende Galliumkügelchen in einer Schale des Korrosionsprodukts zurück.
- Zwischen heisser und kalter Rohrzone (Temperaturgebiet um 250°C) kondensiert sich ein gelbbrauner Ring.

2. *Flüchtige Korrosionsprodukte*. Die Bestimmung der Zusammensetzung der flüchtigen Komponenten erlaubt die Berechnung der Umsatzbilanz.

Nach dem Abblasen des Bor(III)-chlorids enthielten die verbliebenen flüchtigen Reaktionsprodukte nur vorgelegtes Metall (Al bzw. Ga) und Chlor. Aus der quantitativen Bestimmung folgt die in Tabelle 3 wiedergegebene Zusammensetzung dieser Substanzen.

Tabelle 3. *Zusammensetzung der flüchtigen Reaktionsprodukte*
(nach Abblasen des BCl_3)

Vorgegeben Metall	Mole BCl_3 pro Mol Me	Gefunden mMole Me	mMole Cl'	Molverhältnis Me:Cl'
Al	3,5	0,014	0,041	1:2,93
Al	1,5	0,030	0,089	1:2,97
Al	0,5	0,035	0,104	1:2,97
Al	0,15	0,060	0,178	1:2,97
Ga	1,50	1,12	2,41	1:2,15
Ga	1,25	1,07	2,25	1:2,10
Ga	0,50	0,77	1,54	1:2,00
Ga	0,45	0,55	1,09	1:1,98

Analyse: Al, Ga, komplexometrisch [12]; Cl', potentiometrisch mit AgNO_3 0,1N.

Ansatz: 0,5–2,0 mMol Metall.

Aluminium wird demnach als AlCl_3 , Gallium dagegen als GaCl_2 abgedampft. Der analytische Befund wurde in beiden Fällen durch Feinstrukturbestimmungen bestätigt, bei Gallium zusätzlich durch Schmelzpunktsbestimmungen und Hydrolyseversuche [13].

AlCl ist nur oberhalb 600°C beständig und entsteht aus $\text{Al} + \text{AlCl}_3$ erst bei Temperaturen über 1000°C [14]. In Übereinstimmung mit diesen Angaben tritt auch bei unseren Versuchen kein AlCl auf.

GaCl_2 (Sdp. 535°C [15]) weist bei 330°C schon einen wesentlichen Dampfdruck auf, seine Disproportionierung in $\text{Ga} + \text{GaCl}_3$ setzt bei 350°C ein. Die bei unseren Versuchsbedingungen (330°C) festgestellte quantitative Kondensation des GaCl_2 im kalten Rohrteil sowie der beobachtete braungelbe Ring im Temperaturgebiet um 250°C (Disproportionierungsprodukte des GaCl_2) stehen in völliger Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Das Auftreten von Borsubhalogeniden (B_2Cl_4 , B_4Cl_4) konnte in Übereinstimmung mit den Angaben über deren Herstellungsbedingungen und Existenzgebiete nicht beobachtet werden [14] [16].

Der Vergleich der vorgegebenen Mengen an Metall und BCl_3 mit der Menge des kondensierten, flüchtigen Korrosionsprodukts ermöglicht eine zuverlässige Bestim-

mung des Umsetzungsgrades in % : $100 \cdot \text{Mole MeCl}_x / \text{Mole Me}$ für das vorgelegte Metall und $100 \cdot x/3 \text{ Mole MeCl}_x / \text{Mole BCl}_3$ für Bor(III)-chlorid (Tabelle 4).

Tabelle 4. *Umsetzungsgrade*

vorgelegt mMole Me	mMole BCl ₃	kondensiert mMole MeCl _x	Umsetzungsgrad % bezogen auf	
			Me	BCl ₃
Al 0,38	1,37	0,014	3,7	1,0
Al 0,79	1,12	0,030	3,8	2,7
Al 1,34	0,69	0,035	2,6	5,1
Al 2,20	0,35	0,060	2,7	17,1
Ga 1,08	1,32	1,07	99,0	54,1
Ga 1,13	1,53	1,12	99,0	48,8
Ga 1,51	0,70	0,99	65,5	95,7
Ga 1,30	0,59	0,80	61,5	90,3

Aus den Werten der Tabelle 4 folgt:

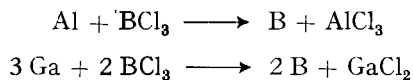
a) Die umgesetzte Menge an Aluminium ist sehr klein; die Reaktion kommt lange vor dem Verbrauch des BCl₃ zum Stillstand.

b) Der Umsatz an Aluminium ist praktisch unabhängig von der Menge BCl₃. Die Schwankungen sind jedenfalls nicht grösser als bei gleichbleibendem Verhältnis Al/BCl₃, aber verschieden vorbehandelten Aluminiumoberflächen (Tabelle 2).

c) Bei Gallium kommt die Reaktion erst nach Verbrauch der unterschüssigen Komponente zum Stillstand.

d) Die Halogenbilanz führt bei Gallium mit einem stöchiometrischen Faktor von 2:3 auf gute Übereinstimmung – eine Bestätigung des GaCl₂-Transportes (Tabelle 3).

Aus den Deckschichtuntersuchungen, der quantitativen Analyse der flüchtigen Reaktionsprodukte und dem Verhältnis der vorgegebenen Reaktionspartner ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:



ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen flüchtiger Halogenide an metallischen Oberflächen werden im Hinblick auf ihre Eignung zur Abtrennung bestimmter Komponenten (Hochreinigung) von Halogenidgemischen diskutiert. Eine allgemeine Beurteilung derartiger Umsetzungen aus thermodynamischen Grössen (Gleichgewichtsannahme) ist nicht möglich.

Im Gegensatz zu SiCl₄ lässt sich BCl₃ bei 330°C durch eine spezifische Oberflächenreaktion mit Aluminium oder Gallium umsetzen. Die dabei auftretenden Reaktionsprodukte wurden chemisch und röntgenographisch untersucht. Die betreffenden Umsetzungen gehen nach den folgenden Bruttoreaktionen vor sich: $\text{BCl}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{B} + \text{AlCl}_3$ und $2 \text{BCl}_3 + 3 \text{Ga} \rightarrow 3 \text{GaCl}_2 + 2 \text{B}$.

Institut für technische Physik
an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. RÖSNER, *Erzmetall* 8, 1 (1955); R. ELLIS, *J. electrochem. Soc.* 107, 222 (1960); B. RUCIN, *ibid.* 104, 656 (1957); M. CLAIGNEAU, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* 242, 263 (1956); H. C. THEURER, *J. Met.* 8, 688 (1956); *J. electrochem. Soc.* 107, 29 (1960).
- [2] S. LANINI, *Diss. ETH, Zürich* 1961.
- [3] E. WIBERG, «Die chemische Affinität», W. de Gruyter Co., Berlin 1951.
- [4] W. CRUMMET, *Ind. eng. Chemistry* 48, 434 (1956).
- [5] W. MÜLLER, «Bedeckungstheorie und Passivität der Metalle», Berlin 1933.
- [6] O. KUBASCHEWSKI, «Oxidation of Metals and Alloys», Pergamon Press Ltd, London 1953.
- [7] M. STERN, *J. electrochem. Soc.* 106, 185 (1959).
- [8] R. AMMANN, *Schweiz. Archiv* 26, 41 (1960).
- [9] H. SCHÄFER, *Z. anorg. Chem.* 286, 27 (1956); «Chemische Transportreaktionen», Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- [10] G. SMITH, *Analyst* 60, 735 (1935).
- [11] C. PERRIN, *Diss. ETH, Zürich* 1956.
- [12] G. SCHWARZENBACH, «Die komplexometrische Titration», Bd. 45 aus «Die chemische Analyse», Ferdinand Enke, Stuttgart 1957.
- [13] P. McMULLAN, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4761 (1958).
- [14] P. GROSS, *Metall* 77, 216 (1957); A. RUSSEL, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 1466 (1951).
- [15] Deutsches Bundes-Patent 1-013-075 (1957); R. CARLSTON, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1532 (1958).
- [16] K. CLUSIUS, *Helv.* 33, 506 (1950); T. WARTIK, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3265 (1949); G. URRY, *ibid.* 74, 5809 (1952).

266. Relation entre la composition chimique et le pouvoir de coupage des inhibiteurs de scintillation en milieu liquide

par Pierre Lerch et Maurice Cosandey

(10 X 64)

1. Introduction

Lors des mesures de radioactivité en phase scintillante liquide, il est généralement nécessaire d'utiliser un solvant auxiliaire pour entraîner le produit actif dans le scintillateur; ce solvant perturbe plus ou moins intensément l'émission lumineuse; la substance active elle-même peut aussi provoquer l'inhibition de la fluorescence.

Dans un précédent travail [1]¹⁾, nous avons décrit l'effet inhibiteur sur la scintillation, de l'adjonction de quantités variables de divers alcools aliphatiques. La présente étude rend compte de l'effet de composés organiques de plusieurs autres classes, et constitue un premier essai d'en tirer quelques règles générales.

Dans la plupart des cas, le rapport \bar{I}_0/\bar{I} des hauteurs d'impulsion moyennes à la sortie du photomultiplicateur, en l'absence et en présence de la substance de coupage, varie selon une fonction linéaire de la concentration molaire $[X]$ de cette dernière:

$$\bar{I}_0/\bar{I} = 1 + \xi[X], \quad (1)$$

où la pente ξ est un paramètre appelé pouvoir de coupage qui peut être exprimé par:

$$\xi = k_3/(k_2[S] + k_4[F]), \quad (2)$$

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2421.