

## Die Reduktion einiger flüchtiger Chloride unter den Bedingungen der elektrischen Entladung\*.

Von  
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 23. Juli 1955.)

Unter geeigneten Bedingungen einer elektrischen Gasentladung werden z. B. Titan-tetrachlorid durch Wasserstoff zu Titan-dichlorid<sup>1</sup> oder Phosphor-trichlorid teilweise zu rotem Phosphor reduziert<sup>2</sup>. Unter ähnlichen Bedingungen wurden nun die Umsetzungen des Vanadin-IV-chlorids, Zinn-IV-chlorids, Antimon-V-chlorids und Arsen-III-chlorids studiert.

Vanadin-IV-chlorid wird dabei im wesentlichen zu Vanadin-III-chlorid reduziert. Das Reaktionsprodukt enthält aber kleinere Mengen Vanadin-dichlorid und möglicherweise etwas adsorbiertes Vanadin-IV-chlorid, so daß sich dieser Weg zur Reindarstellung kaum eignen dürfte.

Aus Gemischen von Arsen-trichlorid bzw. Zinn-IV-chlorid oder Antimon-V-chlorid mit Wasserstoff wurden in der elektrodenlosen elektrischen Entladung die Elemente zunächst in Form eines schwarzen, an den Glaswänden der Entladungsröhre festhaftenden Metallspiegels abgeschieden. An diesem wuchsen im weiteren Verlaufe der Umsetzung größere Metallkristalle auf. Die in den Reaktionsprodukten aufgefundenen geringfügigen Chloridmengen können auf Adsorption entweder des entstehenden Chlorwasserstoffes oder von nicht reduziertem Metallchlorid zurückzuführen sein. Im Falle des Arsens konnte nachgewiesen werden, daß es sich um adsorbiertes Arsen-III-chlorid handelt. Dieses wird beim Erhitzen des Reaktionsproduktes im Vakuum oberhalb 370° abgegeben, wobei chloridfreies Arsen zurückbleibt. Da das chloridhaltige und das

\* Herrn Professor Dr. A. Klemenc zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> V. Gutmann, H. Nowotny und G. Ofner, Z. anorg. Chem. **278**, 79 (1955).

<sup>2</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. **86**, 98 (1955).

chloridfreie Produkt im Röntgendiagramm vollständig identisch sind und nur die Linien des Arsens zeigen, existiert die von *Besson* und *Fournier*<sup>3</sup> als Reaktionsprodukt von ähnlichen Versuchen vermutete Verbindung der Zusammensetzung  $As_{11}Cl$  nicht. Außerdem wechselt der Chloridgehalt von Versuch zu Versuch und wurde stets niedriger gefunden, als für obige Zusammensetzung zu erwarten wäre.

Die Versuchsanordnung ist an anderer Stelle beschrieben worden<sup>1</sup>. Als einzige Verbesserung wurde ein 200-Watt-Sender verwendet, der es gestattete, die Entladung bei Drücken bis zu 6 Torr aufrechtzuerhalten.

Vanadintetrachlorid wurde durch Chlorierung von Vanadinpulver gewonnen. Das violette feste Reaktionsprodukt, das sich an den Wänden der Entladungsröhre absetzt, wurde in verd.  $HNO_3$  gelöst, wobei eine hellblaue Lösung entstand, in der sich einige hellgrüne, an die Oberfläche steigende Blättchen befanden, die nur langsam in Lösung gingen (Vanadin-II-chlorid?). Die Lösung wurde eingedampft, in  $H_2SO_4$  aufgenommen und Vanadin manganometrisch bestimmt. Cl wurde als  $AgCl$  gravimetrisch bestimmt. (Gef. V 33,1, 32,9%; Cl 66,8, 66,6%; ber. für  $VCl_3$ : V 32,4, Cl 67,6%.)

Arsen-III-chlorid, Zinn-IV-chlorid und Antimon-V-chlorid wurden durch Destillation im Vak. gereinigt. Die in der Entladung mit Wasserstoff entstehenden Reaktionsprodukte wurden analytisch und röntgenographisch untersucht. Das Reduktionsprodukt des Arsen-III-chlorids enthielt in drei verschiedenen Versuchen 2,4 bzw. 1,7 und 2,9% Cl. Nach dem Erhitzen im Vak. über  $370^\circ$  ging  $AsCl_3$  über und es blieb chloridfreies Arsen zurück, dessen Röntgendiagramm mit dem des chloridhaltigen Produktes und reinem Arsen identisch war.

Für die Förderung der Untersuchung danke ich Herrn Professor *A. Klemenc*.

<sup>3</sup> *L. Besson* und *L. Fournier*, C. r. acad. sci., Paris **150**, 872 (1910).