

## Über eine neue präparative Methode zur Darstellung flüchtiger Chloride<sup>1,\*)</sup>

Von Dr. ALFRED KÖSTER, Düsseldorf

Handelsübliches Silicium reagiert bei Raumtemperatur nicht mit Chlor. Frische Bruchflächen werden durch Luftsauerstoff augenblicklich passiviert, und auch durch Vorbehandlung mit Flußsäure gelingt es nicht, reaktionsfähige Oberflächen zu erzeugen<sup>2, 3)</sup>. Ähnlich verhalten sich Ferrosilicium, Titan und kristallisiertes Bor.

Es gelingt jedoch, ohne Wärmezufuhr, in kurzen Reaktionszeiten und mit guten Ausbeuten eine Anzahl flüchtiger Chloride herzustellen, wenn man die feste Substanz in einer Chlor-Atmosphäre pulverisiert. So erhält man z. B. Siliciumtetrachlorid sehr leicht, indem man Silicium oder Ferrosilicium in trockenem Chlor unter Vermeidung von Luftzutritt einem intensiven Mahlprozeß unterwirft. Als Zerkleinerungsvorrichtung und Reaktionsraum eignet sich der Mahlbehälter einer Schwingmühle.

Beispiel: In den fest verschließbaren Mahlbehälter (800 cm<sup>3</sup> Inhalt) einer Schwingmühle („Vibrator“, Siebtechnik G.m.b.H., Mülheim-Ruhr), welcher mit einem Zu- und einem Ableitungsrohr versehen ist, werden 50 g grobstückiges, techn. Silicium (Siliciumgehalt = 98 %) zusammen mit der notwendigen Anzahl Mahlkugeln eingetragen. Als Verbindung zwischen dem vibrierenden Mahlbehälter und den ruhenden Apparaturteilen (Waschflasche und Kondensationsfalle) wird Gummischlauch verwandt. In das Zuleitungsrohr wird mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1 l/min trockenes Chlor eingeleitet. Sobald alle Luft aus dem Reaktionsraum vertrieben ist, wird die Schwingmühle in Gang gebracht. Die Reaktion setzt nach wenigen min unter starker Wärmeabgabe, bisweilen unter Feuererscheinung, ein. Das entstandene Siliciumtetrachlorid wird mit überschüssigem Chlor durch das Ableitungsrohr abgeführt und in einer durch Eis-Kochsalzmischung gekühlten Falle kondensiert. Nach 2 h ist die Umsetzung beendet. Das Kondensat, welches neben Siliciumtetrachlorid noch Chlor und einen geringen Anteil höherer Siliciumchloride enthält, wird

durch Behandlung mit Quecksilber und fraktionierte Destillation gereinigt. Es wurden 284 g reines SiCl<sub>4</sub> (Ausbeute 96 %) erhalten. Außerdem wurden 5,8 g Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> isoliert.

Ebenso konnten Ferrosilicium, sprödes, unreines Titan (98 % Ti) und kristallisiertes Bor zu flüchtigen Chloriden umgesetzt werden.

Die erhöhte Reaktionsfähigkeit wird nicht nur dadurch bedingt, daß die frischen Bruchflächen frei von einem schützenden Oxyd- bzw. Nitrid-Film sind, denn die Reaktion springt ausschließlich dann an, wenn der Zerkleinerungsprozeß direkt in Chlor-Gas vor sich geht. Wenn man nämlich Silicium in reinstem Argon pulverisiert, die Schwingmühle stillsetzt und dann Chlor einleitet, so findet keine Umsetzung statt. Nach erneutem Einschalten der Mahlvorrichtung verläuft dagegen die Reaktion mit explosionsartiger Heftigkeit. Es ist naheliegend, daß beim Zerbrechen des homöopolaren Siliciumgitters durch Auseinanderreißen von Hauptvalenzen Bruchflächen von radikalartiger Beschaffenheit entstehen. Das Mißlingen der Chlorierung nach vorausgegangener Zerkleinerung in Argon-Atmosphäre führt einerseits zu dem Schluß, daß die radikalartigen Enden sehr rasch ausheilen und so die erhöhte Reaktionsfähigkeit verlorengeht. Andererseits könnten durch den mechanischen Stoß zonale Erhitzungen in Mikrobereichen stattfinden, die als Initialzündung des explosiven Gemisches fest/gasförmig wirken.

Für solche physikalisch-chemischen Erscheinungen bei Mahlprozessen in Schwingmühlen<sup>4-6)</sup> wurde der Begriff „mechano-chemischer Effekt“ geprägt, der sich auch diesen Vorgängen zuordnen läßt.

Eingegangen am 5. Juli 1957

[Z 501]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — <sup>1)</sup> DP.-Anm. H 26746 IVa/12 vom 12. April 1956. — <sup>2)</sup> H. W. Kohlschütter u. O. Klump, Z. anorg. allg. Chem. 283, 193 [1956]. — <sup>3)</sup> H. Kautsky u. L. Haase, Chem. Ber. 86, 1233 [1953]. — <sup>4)</sup> K. Hess, H. Kiessig u. J. Gundermann, Z. physik. Chem., Abt. B, 49, 64 [1941]. — <sup>5)</sup> K. Hess, E. Steuer u. H. Fromm, Kolloid-Z. 98, 148, 290 [1942]. — <sup>6)</sup> K. Hess u. K. E. Heumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1802 [1942]. — <sup>7)</sup> K. Hess u. E. Steuer, Z. physik. Chem. 193, 234, 248 [1944]. — <sup>8)</sup> A. Smekal, diese Ztschr. 60, 255 [1948].

## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Tübingen

am 15. Mai 1957

JEROME W. SIDMAN, Cambridge (England): *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Elektronenspektren.*

Die Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren vielatomiger Molekeln sind oft ungewöhnlich scharf, wenn man kristalline Proben bei 4 °K oder 20 °K verwendet. Die Molekeln werden in bestimmten Orientierungen starr gehalten und jede Molekel besitzt die gleiche Umgebung. Die Gitterschwingungen sind bei genügend tiefen Temperaturen vollständig eingefroren. Unter diesen Bedingungen befinden sich alle Molekeln im gleichen Grundzustand. Weitere Vereinfachungen treten ein, wenn z. B. ein verdünnter Mischkristall hergestellt werden kann, wobei die interessierende Molekel in das Gitter eines anderen Kristalls eingebaut wird.

Bei Einkristallen oder verdünnten Misch-Einkristallen kann man bei tiefen Temperaturen mit polarisiertem Licht Absorptionsspektren erhalten, die fast so scharf sind, wie die Spektren freier Atome. Diese Spektren liefern oft genaue Aussagen über die Zahl und Art der angeregten Elektronenzustände, Schwingungs- und Gitterfrequenzen im Grund- und Anregungszustand. Die Art der Elektronensymmetrie des Anregungszustandes kann aus den Eigenschaften der Polarisation des Mischkristallspektrums bestimmt werden.

Die Methode und ihre Anwendungen beschrieb Votr. am Azulen<sup>1)</sup> und am Nitrit-Ion. Der niedrigste in Absorption beobachtbare Übergang des Nitrit-Ions ist im kristallinen Zustand bei 77 und 4 °K unter Verwendung eines Einkristalles aus Na<sup>14</sup>NO<sub>2</sub> und Na<sup>15</sup>NO<sub>2</sub> mit polarisiertem Licht untersucht worden. Ebenfalls die entspr. Fluoreszenzübergänge. Aus dem Dichroismus der Intensität und der Schwingungsstruktur ist zu schließen, daß der schwache Übergang in der Absorption bei 25977 cm<sup>-1</sup> (3850 Å) aus Symmetriegründen erlaubt ist, und ein Übergangsmoment besitzt, das senkrecht zur Ebene des NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ions polarisiert ist (<sup>1</sup>B<sub>2</sub> ← <sup>1</sup>A<sub>1</sub>). Die einfachste LCAO-MO-Theorie<sup>2)</sup> scheint eine genaue qualitative Beschreibung des angeregten Elektronenzustandes des NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ions zu geben. Die Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen, die aus den IR-Spektren abgeleitet werden können, stimmen mit den Ergebnissen der Fluoreszenz- und Raman-Spektren überein<sup>3)</sup>.

[VB 931]

<sup>1)</sup> J. chem. Physics 24, 751 [1956].

<sup>2)</sup> Linear combination of atomic orbitals; Molecular-orbitals.

<sup>3)</sup> Näheres J. Amer. chem. Soc., im Druck [1957].

### Anorganisch-Chemisches Kolloquium Aachen

am 25. Juni 1957

L. KOLDITZ, Berlin: *Über fluor-haltige gemischte Halogenide von fünfwertigem Phosphor, Arsen und Antimon und über Fluoroarsenate und -antimonate.*

Für gemischte fluor-haltige Halogenide des P, As und Sb lassen sich meist bindungsisomere homöopolare oder heteropolare Formen finden, z. B. PCl<sub>4</sub>F — [PCl<sub>4</sub>]F; PCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub> — [PCl<sub>2</sub>][PF<sub>3</sub>]; PBr<sub>2</sub>F<sub>3</sub> — [PBr<sub>2</sub>][PF<sub>3</sub>]; SbCl<sub>4</sub>F — [SbCl<sub>4</sub>]F. Die heteropolaren Formen sind beständiger als die homöopolaren; die Koordinationszahl 5 wird zugunsten von 4 und 6 aufgegeben. Hierfür sind nicht allein die Radienquotienten ausschlaggebend. Z.B. sind bei den [PCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und [PBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen die Liganden so stark deformiert, daß dennoch gegenseitige Berührung oder genügende Überlappung der Bindungsfunktionen zwischen Liganden und Zentralatom stattfinden kann.

Der Übergang homöopolar → heteropolar ist bei fluor-haltigen Halogeniden gehemmt. Der Übergang PCl<sub>4</sub>F → [PCl<sub>4</sub>]F erfordert eine Aktivierungsenergie von 10,6 kcal/Mol, die auf eine Atomumlagerung während der Reaktion zurückgeführt wird. Die Aktivierungsenergie für die Umwandlung steigt mit der Anzahl an Fluor-Atomen in der Molekel stark an; so lagern sich PCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub> und PBr<sub>2</sub>F<sub>3</sub> nicht mehr in die heteropolaren Verbindungen um.

Arsen(V)-chlorid ist weder in der homöopolaren Form (AsCl<sub>5</sub>), noch in der heteropolaren Form [AsCl<sub>4</sub>]Cl beständig.

Aus Kaliumarsenat und überschüssiger Flußsäure entsteht nicht, wie bisher angenommen, K[AsF<sub>6</sub>], sondern K[AsF<sub>5</sub>OH]. Die Verbindung K[AsF<sub>6</sub>], die man aus Kaliumarsenat oder Kaliumpolyarsenat und wasserfreiem Fluorwasserstoff erhält, ist viel beständiger gegen Hydrolyse als K[AsF<sub>5</sub>OH]. Untersucht und neu formuliert wurden AsF<sub>5</sub>·2 KF·H<sub>2</sub>O — K[AsF<sub>5</sub>(OH)]·KHF<sub>2</sub> und As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·4 KF·3 H<sub>2</sub>O — K[AsF<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]·KHF<sub>2</sub>. Die Arbeiten von Dutt und Gupta über Monofluoroarsenate (AsO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup>) und von Mitra und Ray über Difluoroarsenate (AsO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>) konnten nicht bestätigt werden.

Durch Hydrolyse von Hexafluoroantimonat entstehen Hydroxofluoroantimonate [SbF<sub>n</sub>(OH)<sub>6-n</sub>]<sup>-</sup>. Chromatographisch trennbar sind die Ionen mit n = 2, 3, 4, 5, 6. Unter besonderen Bedingungen lassen sich die einzelnen Substanzen außer [SbF<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> rein darstellen. Aus gepufferter, wäßriger K[SbF<sub>6</sub>]-Lösung fällt mit Nitronacetat nicht Nitron·HSbF<sub>6</sub>, sondern Nitron·HSbF<sub>5</sub>OH.

[VB 950]