

Salzsäume und ihre Verwendung als Reaktionsmedien [*]

von DR. W. SUNDERMEYER

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Die ionische Flüssigkeit ist nicht nur für physikalisch-chemische Untersuchungen interessant, sondern vor allem eine wichtige Ergänzung der nichtwässrigen und wasserähnlichen Lösungsmittel. Nach einer Besprechung physikalischer Eigenschaften und derzeit geläufiger Vorstellungen über die Struktur geschmolzener Salze wird über die Löslichkeit von Gasen, Salzen und Metallen berichtet. Sowohl über Bäder aus geschmolzene Salzen selbst, als auch über deren Verwendung bei elektrochemischen und elektrometallurgischen Prozessen wurden in letzter Zeit die Kenntnisse wesentlich erweitert. Besondere Aufmerksamkeit gilt den bisher wenig beachteten chemischen Reaktionen in geschmolzene Elektrolyten. Salzsäume können auch als Katalysatoren wirken. Danach scheinen Salzsäume oft ein sehr vorteilhaftes, wenn nicht das einzige brauchbare Reaktionsmedium für Synthesen zu sein.

I. Einleitung

In der modernen präparativen Chemie wird meist in oder unter Beteiligung einer flüssigen Phase gearbeitet, in der die Moleküle eine ähnlich hohe Beweglichkeit aufweisen wie in der Gasphase; darüber hinaus wird aber nahezu die Materiedichte der Festkörper erreicht. Die Entwicklung blieb nicht bei Umsetzungen im Aquo-System und in organischen Lösungsmitteln, die man auch als „Molekülsäume“ bezeichnen könnte, stehen, sondern man benutzt im Laboratorium [1] und in der Technik sehr vorteilhaft Reaktionsmedien, die von kondensierten Gasen bis zur Schmelze vorwiegend kovalenter Metallhalogenide reichen, und die durch eine dem Wasser ähnliche geringe Eigendissoziation gekennzeichnet sind. Überraschenderweise findet man jedoch selten Arbeiten, bei denen ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel präparativ eingesetzt werden, obgleich ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften einen Nutzen nicht nur für die Elektrochemie vermuten lassen.

Geschmolzene Elektrolyte liegen meist ausschließlich in Ionen dissoziiert vor und zeigen ein ausgezeichnetes Lösungsmögen für Salze, Metalle und Gase. Die hohe thermische Beständigkeit, der geringe Dampfdruck, die gute elektrische Leitfähigkeit, die niedrige Viscosität, der außerordentlich breite Temperaturbereich und die möglichen sehr hohen Temperaturen bedingen die wachsende technologische Bedeutung der geschmolzene Elektrolyte. Es wundert daher nicht, daß die jahrzehntalten Bemühungen um elektrochemische [2–7] und Sy-

stem-Untersuchungen [8] neuerdings durch die Aussicht auf allgemein technische und besonders kerntechnische Anwendungen [9] stark intensiviert werden, sei es im Hinblick auf neue elektrometallurgische Prozesse, sei es bei der Entwicklung von Brennstoffelementen geringen inneren Widerstands oder des „Molten Salt Reactor“. Besondere Aufmerksamkeit widmet man jedoch – und dies läßt sich an der wachsenden Zahl der Publikationen von 1900 bis 1960 erkennen [10] – den strukturellen Eigenschaften geschmolzener Salze zum Verständnis dieser einzigartigen Grenzform des flüssigen Zustands. Hierüber und über sich daraus ergebende Möglichkeiten elektrochemischer und chemischer Reaktionen in Salzsäume als Lösungsmittel soll berichtet werden.

II. Physikalische Eigenschaften und Struktur geschmolzener Salze

Bei der Betrachtung geschmolzener Elektrolyte sollen Silicate, Borate und Phosphate wegen ihrer völlig abweichenden physikalischen und strukturellen Eigenschaften, die vor allem durch das hochpolymere Anionengerüst bedingt sind, ausgeschlossen werden. Die hohe Viscosität verhindert beim Abkühlen die zum Erreichen des kristallinen Zustands notwendige Beweglichkeit der Teilchen, so daß diese Systeme meist glasartig erstarren, und das Fehlordnungsgleichgewicht der

[5] P. Drossbach: Grundriß der allgemeinen technischen Elektrochemie. Springer, Berlin 1952.

[6] H. Bloom u. J. O'M. Bockris: Modern Aspects of Electrochemistry. Butterworths Scientific Publications No. 2, London 1959.

[7] Ju. K. Delimarskii u. B. F. Markov, Electrochemistry of Fused Salts. The Sigma Press Publishers, Washington 1961.

[8] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Bd. II, 3. Teil, Schmelzgleichgewichte. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

[9] H. U. Woelk, Chem. Ing. Techn. 32, 765 (1960).

[10] G. J. Janz: Bibliography on Molten Salts. Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N.Y. 1961.

[*] Erweiterte Fassung von Vorträgen vor dem Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie (IUPAC), London, 15. Juli 1963, sowie auf Einladung der GDCh-Ortsgruppe Bonn am 14. Januar 1964.

[1] G. Jander, H. Spandau u. C. C. Addison: Chemie in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Vieweg, Braunschweig 1963.

[2] R. Lorenz: Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Monographien zur angew. Elektrochem., Nr. 20. Halle 1905.

[3] R. Lorenz u. F. Kaufler: Handbuch der angewandten physikalischen Chemie. Leipzig 1909, Bd. 11, S. 1.

[4] P. Drossbach: Elektrochemie geschmolzener Salze. Springer, Berlin 1938.

Schmelze weitgehend beibehalten wird. Wegen ihrer technologischen Wichtigkeit sind Silicate, Borate und Phosphate Gegenstand zahlreicher Abhandlungen [11–13]. Ebenso fallen auch alle geschmolzenen vorwiegend kovalenten Halogenide, z. B. die des Aluminiums, Arsens, Antimons und Quecksilbers, nur bedingt und höchstens in Kombination mit anderen Salzen in das hier zu besprechende Gebiet.

Von Salzen, die bereits im Kristallgitter einen hohen Ionenbindungsanteil aufweisen, ist zu erwarten, daß sie geschmolzen praktisch vollkommen in Ionen oder Ionengruppen dissoziiert sind. Anionen und Kationen können in der Schmelze nicht statistisch verteilt sein; jedes Ion ist vielmehr wegen der Coulombschen Wechselwirkungen von einer bestimmten Zahl entgegengesetzt geladener Ionen umgeben. Diesem Gedanken folgend, kommt man zu einer Quasigitter-Struktur [14], bei der eine statistische Verteilung nur jeweils innerhalb des Anionen- oder Kationen-Teilgitters möglich ist und die sich annähernd nur auf die direkte Umgebung jedes einzelnen Ions beziehen läßt [15, 16]. Obgleich eine Fernordnung, wie sie im Kristall vorliegt, in der Schmelze nicht vorhanden ist, kann man deren kinetische Eigenschaften besser aus der Sicht der Fehlordnungstheorie der Festkörper behandeln als durch Vergleich mit Lösungen starker Elektrolyte.

Durch Röntgen- und Neutronenbeugung läßt sich dieser Vergleich der Struktur der ionischen Flüssigkeit mit einem stark fehlgeordneten Kristall bestätigen, indem man die radiale Verteilungsfunktion der Ionen in der Schmelze bestimmt. Das Ergebnis ist überraschend. Man fand nicht nur, daß statt der früher angenommenen, dem Gaszustand entsprechenden Unordnung zumindest wenig oberhalb des Schmelzpunkts ein dem Festkörper ähnlicher Ordnungsgrad vorhanden ist, sondern daß der wahrscheinlichste Abstand der Ionen in der ersten Koordinationssphäre zu einem gewählten Zentralion sogar bis zu 9 % kleiner als im Kristallgitter ist (vgl. Tabelle 1). Auch daraus, daß die Zunahme der Entropie beim Schmelzen eines Salzes nur etwa ein Viertel der Entropiezunahme beim Verdampfen ausmacht, kann man schließen, daß noch ein relativ hoher Ordnungs-

Tabelle 1. Koordinationszahlen (KZ) und Kation-Anion-Abstände in festen und geschmolzenen Alkalihalogeniden.

KZ	Kristall		Schmelze am Fp		Abnahme d. Abstands in d. Schmelze [%]
	KZ	Abstand [Å]	Mittlere KZ	Abstand [Å]	
LiCl	6	2,66	3,7	2,46	7,1
LiBr	6	2,85	5,2	2,68	6,0
LiJ	6	3,12	5,6	2,85	8,6
NaI	6	3,35	4,0	3,15	6,0
KCl	6	3,26	3,6	3,10	4,9
CsCl	6	3,57	4,6	3,53	1,0
CsBr	6	3,72	4,6	3,55	4,4
CsJ	6	3,94	4,5	3,85	2,3

[11] I. E. Campbell: High Temperature Technology. Wiley, Inc., New York 1956.

[12] J. D. Mackenzie, Chem. Reviews 56, 455 (1956).

[13] G. W. Morey: The Properties of Glass. American Chemical Society Monograph No. 124, 2. Edit., Reinhold Publishing Corporation, New York 1954.

[14] M. Temkin, Acta physicochim. UdSSR 20, 411 (1945).

[15] F. H. Stillinger, J. G. Kirkwood u. P. J. Wojtowicz, J. chem. Physics 32, 1837 (1960).

[16] Vgl. jedoch L. Winkler, Dissertation, Universität Bonn, 1961.

grad erhalten bleibt. Dies entspricht völlig der Annahme, daß beim Kristallisieren an der Grenze Schmelze/Kristall eine weitgehende Vororientierung in „Inseln“ vorhanden ist, die bereits entgegen der thermischen Bewegung einer gewissen „Einordnungsdrehung“ unterworfen sind. Man kann daher das Kristallwachstum aus der Schmelze als einen Spezialfall innerkristalliner Umwandlungsvorgänge auffassen [17].

Während der Nachweis geordneter Bereiche in Salzschmelzen kurz oberhalb des Schmelzpunkts noch eingehender untersucht werden muß, konnte durch die Differentialthermalyse an Metallen ein deutlicher Nachschmelzeffekt nachgewiesen werden, d. h. je nach Änderung des Bindungszustands beim Schmelzen werden bis zu 14 % der Schmelzenthalpie erst nach Beendigung des eigentlichen Schmelzprozesses aufgenommen [18]. Die Größenverteilung dieser submikroskopischen geordneten Bereiche ist eine Funktion der Temperatur [19]. Demgegenüber wurde gerade auch bei geschmolzenen Metallen der Annahme einer quasikristallinen Struktur widersprochen. Die Nahordnungseffekte werden als reine Flächeneffekte angesehen [20] und die Atomverteilung in den betreffenden Schmelzen kann nicht mit dem zugehörigen verzerrten Kristallgitter erklärt werden [21].

Zugleich ist aber beim Schmelzen von Salzen eine Zunahme des Molvolumens bis zu 25 % zu verzeichnen [22–24], sofern Kristallgitter mit hoher Koordinationszahl vorliegen. Es kann gezeigt werden, daß diese Volumenzunahme nur zum Teil durch eine Strukturänderung in der ersten Koordinationssphäre eines jeden Ions erklärt werden kann [24, 25]. Demnach muß man bei der Diskussion der Struktur geschmolzener Salze einen hohen Anteil an Leervolumen annehmen, über das es zwei Vorstellungen gibt (siehe Abb. 1a bis 1c).

Beim sogenannten Zellenmodell (Abb. 1b) [26] wird jedes Ion als unabhängiger linearer Oszillator in einer Raumzelle schwingend angenommen, deren Grenzen

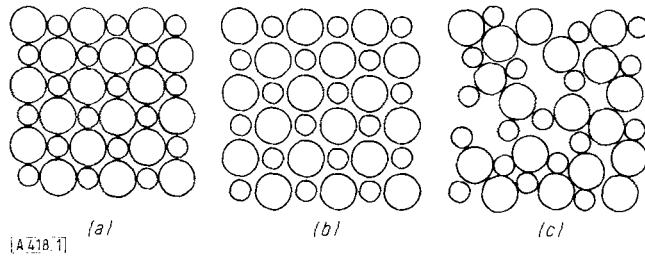


Abb. 1. (a): NaCl-Kristall. (b): Zellenmodell der NaCl-Schmelze. (c): Leerstellenmodell der NaCl-Schmelze.

[17] H. Peibst, Z. physik. Chem. 216, 304 (1961).

[18] B. Predel, Naturwissenschaften 49, 463 (1962); Z. Metallkunde 54, 206 (1963).

[19] H. Cordes, GDCh-Vortrag über die Struktur von Metallschmelzen, am 19. Juni 1961 in Braunschweig.

[20] W. K. Prochorenko u. I. S. Fischer, J. physic. Chem. (russ.) 33, 1852 (1959).

[21] S. Steeb, Z. Metallkunde 52, 422 (1961).

[22] H. Schinke u. F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. 287, 313 (1956).

[23] H. Schinke u. F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. 304, 25 (1960).

[24] J. W. Johnson, P. A. Agron u. M. A. Bredig, J. Amer. chem. Soc. 77, 2734 (1955).

[25] J. O'M. Bockris, A. Pilla u. J. L. Barton, J. physic. Chem. 64, 507 (1960).

[26] J. E. Lennard-Jones u. A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. (London) A 163, 53 (1937); A 165, 1 (1938); A 169, 317, 464 (1939). Vgl. auch J. M. H. Levelt u. R. P. Hurst, J. chem. Physics 32, 96 (1960).

durch die Nachbarionen gegeben sind. Das gesamte Leervolumen ist danach als freies Volumen zwischen den Ionen verteilt. Nach dieser Vorstellung müßten jedoch die mittlere Koordinationszahl in der Schmelze der im Kristall entsprechen und der mittlere Abstand der Ionen parallel zur Volumenänderung beim Schmelzen zunehmen. Die Volumenänderung dürfte nur 6 bis 7 % ausmachen; auch müßte der elektrolytische Stromtransport fast ausschließlich von den kleineren Kationen besorgt werden, was sich experimentell nicht bestätigen läßt [27].

In besserem Einklang mit dem Experiment steht das Leerstellenmodell (Abb. 1c) [28–30]. Hier nach nimmt beim Schmelzen das freie Volumen ebenfalls zu. Aus der Kompressibilität geschmolzener Salze konnte jedoch berechnet werden [31], daß nur ca. 2 % der gesamten Volumenzunahme als freies Volumen zu bezeichnen sind, das durch die Raumerfüllung der Eigenschwingung des einzelnen Ions mit erhöhter Amplitude um die wandernde Normallage gedacht wird, während die restlichen 10 bis 20 % durch Anionen- und Kationen-Leerstellen bedingt sind.

Diese Annahme wird weiter dadurch bekräftigt, daß die mittlere Koordinationszahl in geschmolzenen Salzen immer erheblich kleiner ist als die nach dem Ionenradienverhältnis maximal zu erwartende (vgl. Tabelle 1) [32]. Aus Gründen der Elektroneutralität kann man sich jedoch schwerlich vorstellen, daß in einer Quasigitter-Struktur immer nur jeweils eine Leerstelle von der Größe eines Anions oder Kations auf einem Sechstel bis einem Fünftel aller „Gitterplätze“ anzutreffen ist. Vielmehr scheint ein Teil der positiven Leerstellen durch ein freies Elektron entladen zu werden [33] und darüber hinaus scheint fast die Hälfte des Leervolumens als neutrale Kation-Anion-Doppel leerstelle vorzuliegen [34, 35]. Diese Annahme wird durch kryometrische Untersuchungen in Salzschmelzen bestätigt [36]. Aus der Bildung idealer Lösungen, auch beim Mischen von Salzen mit Ionen sehr unterschiedlicher Größe, kann auf Lücken oder Spalten im quasikristallinen Gitter geschlossen werden.

Bei kinetischer Betrachtung muß natürlich eingeräumt werden, daß die Leerstellen in der Schmelze nicht nur räumlich, sondern auch hinsichtlich ihrer Größe und geometrischen Form um einen Maximalwert statistisch verteilt sind. Es wurde daher, um weder von einer Zelle noch von Leerstellen zu sprechen, der Begriff „soft volume“ geprägt [37]. Aus der hohen Konzentration an Leervolumen folgt man schließlich, daß ein Teil der Ionen in der Schmelze nicht mehr unter allseitig symmetrischen Kräften steht und daher zur Bildung von Ionenpaaren oder Molekülen neigt. In der Tat läßt sich eine allgemeine Zustandsgleichung für geschmolzene Elektrolyte aufstellen, deren eines Summenglied die völlige Mole-

- [27] A. Z. Borucka, J. O'M. Bockris u. J. A. Kitchener, Proc. Roy. Soc. (London) 241, 554 (1957).
- [28] J. Frenkel, Acta physicochim. UdSSR 3, 633, 913 (1935).
- [29] W. Altar, J. chem. Physics 5, 577 (1937).
- [30] R. Fürth, Proc. Cambridge philos. Soc. 37, 352 (1941).
- [31] J. O'M. Bockris u. N. E. Richards, Proc. Roy. Soc. (London) 241, 44 (1957).
- [32] H. A. Levy, P. A. Agron, M. A. Bredig u. M. D. Danford, Ann. New York Acad. Sci. 79, 762 (1960).
- [33] M. Abraham u. J. Bremet, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 251 2921 (1960).
- [34] F. Seitz, Rev. mod. Physics 18, 384 (1946).
- [35] G. J. Dines, J. chem. Physics 16, 620 (1948).
- [36] Y. Doucet, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 56, 578 (1959).
- [37] Herrn Prof. H. Eyring dankt der Verfasser herzlich für eingehende Diskussionen.

külbildung wie im Gas und deren anderes den idealen Festkörper beschreibt, und die es gestattet, wenn man die Einzeli glieder in ein bestimmtes Verhältnis zueinander bringt, die experimentellen Ergebnisse, z. B. die außergewöhnlich starke Volumenzunahme beim Schmelzen von Ionenkristallen, zu bestätigen [38]. Eine Aussage darüber, wie man sich den Schmelzprozeß selbst vorzustellen hat, läßt sich hieraus jedoch nicht machen [37].

Die starke und sprunghafte Zunahme des Molvolumens läßt sich jedoch, soweit eine gleichzeitige Strukturumwandlung ausgeschlossen werden kann, damit erklären, daß sich unterhalb des Schmelzpunkts das thermische Fehlordnungsgleichgewicht auf einen durch die starken Gitterkräfte und die entsprechend hohe Fehlordnungsenergie gegebenen zu niedrigen Wert einstellt. Erst wenn die kinetische Energie des einzelnen Gitterbausteins so groß geworden ist, daß er aus dem Gitterverband völlig ausbrechen kann, nimmt die zur Bildung einer Fehlstelle aufzuwendende Energie spontan ab, und ein neues thermodynamisches Fehlordnungsgleichgewicht stellt sich unter Aufnahme einer bestimmten Energie (Schmelzwärme) ein.

Nicht so eingehend untersucht sind Schmelzen von Salzen mit mehrwertigen Kationen, da man sich hier eine Vielfalt von Struktureinheiten vorstellen kann, welche die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schmelze bestimmen. Wie weit z. B. Erdalkalihalogenide dissoziert sind und welche komplexen Einheiten sie bilden, ist noch nicht mit Sicherheit zu beantworten.

Die Halogenide der Übergangselemente bilden im reinen geschmolzenen Zustand Strukturen, die eine Beschreibung als rein ionische Flüssigkeit nicht erlauben. Während Berylliumfluorid hochpolymere Ketten bildet [39], kann man bei geschmolzenem Zinkchlorid auf zweidimensional vernetzte Schichten schließen [40, 41]. Erst zugesetzte Alkalihalogenide lösen, ähnlich wie bei den Halogeniden der Elemente der 3. bis 4. Hauptgruppe, die sonst den wasserähnlichen Molekülschmelzen zuordnen sind, diese Strukturen unter Komplex-Bildung. Dieser Vorgang entspricht der uns von anderen Lösungsmittelsystemen bekannten Solvation.

Auch Salze der Alkalimetalle mit nicht kugelsymmetrischen Anionen zeigen abweichende Eigenschaften: In geschmolzenen Nitraten und Nitriten können assoziierte Ionengruppen nachgewiesen werden [42]. Die Volumenänderungen beim Schmelzen sind hier nicht so ausgeprägt wie bei den Halogeniden, was darauf schließen läßt, daß der Unterschied der Fehlordnungsenergie im Kristall und in der Schmelze geringer ist als bei den Alkalihalogeniden. Bei geschmolzenen Salzsystemen, in denen Assoziationskomplexe [23, 43] auftreten, wird der für den flüssigen Zustand typische Fehlordnungsgrad bei einer niedrigeren Temperatur erreicht als bei den reinen Komponenten. Auch treten kaum noch Volumensprünge beim Schmelzpunkt auf. Bei den Rhodaniden wird das Kristallgitter so weitgehend gestört, daß man ein ausgeprägtes „Vorschmelzen“ beobachten kann [44].

In Schmelzen sind thermische und elektrische Transportvorgänge ohne Annahme von Leerstellen, welche mit den Ionen den Platz wechseln, kaum denkbar. Bei gegebener Temperatur sind die Überführungszahl, die Diffusion und die Viskosität zwar auch abhängig von der Größe, der Polarisierbar-

- [38] T. R. Thompson, H. Eyring u. T. Ree, Proc. nat. Acad. Sci. USA 46, 333 (1960).
- [39] J. D. Mackenzie, J. chem. Physics 32, 1150 (1960).
- [40] W. Bues, Z. anorg. allg. Chem. 279, 104 (1955).
- [41] J. D. Mackenzie u. W. K. Murphy, J. chem. Physics 33, 366 (1960).
- [42] W. J. Davis, S. E. Rogers u. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. (London) A 220, 14 (1953).
- [43] W. Sundermeyer, unveröffentlicht.
- [44] E. Rhodes, Pure appl. Chem. 2, 257 (1961).

keit und der elektrischen Ladung des Ions, besonders aber von der Leerstellen-Konzentration; auch die ungewöhnlich hohe elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Salze wird so erklärt [45]. Ein Einwand gegen diese wandernden Leerstellen betont, daß in der Schmelze gerade eine geringere elektrische Leitfähigkeit gefunden wird, wenn man wie im Kristall durch Zugabe zweiwertiger Kationen die Defektstellen-Konzentration zu erhöhen versucht und daher von einem Beitrag der Leerstellen zu Transportvorgängen nicht die Rede sein könne [46]. Hierbei wurde nicht beachtet, daß sich in der Schmelze größere Ionenkonglomerate, wenn nicht sogar Verbindungen bilden, was sich in einer merklich abnehmenden elektrischen Leitfähigkeit ausdrückt [*].

III. Löslichkeiten in Salzsämlzen

A. Gase in Salzsämlzen

Gase setzen sich in Salzsämlzen oft rasch und quantitativ um, obgleich die Löslichkeit, beispielsweise von Edelgasen, sehr gering ist.

Während Helium in Fluoridschmelzen zwischen 600 und 800 °C zu $10 \cdot 10^{-8}$ bis $20 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm³ löslich ist, nimmt die Löslichkeit mit zunehmendem Atomgewicht ab und beträgt beim Xenon nur noch $0,1 \cdot 10^{-8}$ bis $2 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm³ [48–50]. Mit steigender Temperatur und steigendem Druck nimmt die Löslichkeit zu. In der gleichen Größenordnung liegt die Löslichkeit des Xenons in einer Natriumnitrat/Kaliumnitrat-Schmelze bei 260 bis 450 °C ($8 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ Mol/cm³) [51] [**].

An geschmolzenen Fluoriden bestätigte sich die Vermutung, daß die Menge gelösten Gases dem Leervolumen entspricht [53] und daß eine Beziehung zwischen der Lösungsenthalpie und der zur Bildung von Leerstellen aufzuwendenden Energie besteht [49].

Treten aber Wechselwirkungen zwischen der Schmelze und dem Gas auf, durch elektrostatische Kräfte der Ionen auf Substanzen mit Dipolmoment oder durch Verbindungsbildung bedingt, so nimmt die Gaslöslichkeit merklich zu. Die starke Grünfärbung im Anodenraum bei der Elektrolyse

[45] F. R. Duke u. G. Victor, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3337 (1961).
[46] R. W. Laity, *J. chem. Educ.* 39, 67 (1962).

[*] Auf gute Zusammenfassungen über Strukturuntersuchungen an geschmolzenen Elektrolyten durch elektrochemische [7, 47], thermochemische, optische und andere Methoden [47] sei verwiesen.

[47] G. Watelle-Marion, *J. Chim. physique* 56, 302 (1959).
[48] W. R. Grimes, N. V. Smith u. G. M. Watson, *J. physic. Chem.* 62, 862 (1958).

[49] M. Blander, W. R. Grimes, N. V. Smith u. G. M. Watson, *J. physic. Chem.* 63, 1164 (1959).

[50] G. M. Watson, R. B. Evans, W. R. Grimes u. N. V. Smith, *J. chem. Engng. Data* 7, 285 (1962).

[51] P. I. Protsenko u. A. G. Bergman, *J. allg. Chem. (russ.)* 20, 1365 (1950).

[**] Vorsicht ist geboten bei einem Vergleich der Löslichkeiten von Helium in Lithiumsilicat-Schmelzen, z. B. bei 1400 °C [52], weil das polymere Anionengerüst strukturell bedingte Hohlräume aufweist, die mit dem Leervolumen ionischer Schmelzen nichts gemeinsam haben.

[52] H. Scholze u. H. O. Mulfinger, *Angew. Chem.* 74, 75 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 52 (1962). – Durch den starken kovalenten Bindungsanteil im Silicatgerüst ergeben sich bei sehr vielen Silicaten schon im festen Zustand sogenannte Hohlräume (im kristallographischen Sinne), in die kleinere Ionen wie Li⁺ und Be²⁺ sowie He und H₂ eingelagert werden können. Dadurch wird verständlich, daß bei Zugabe von Lithiumoxyd die Löslichkeit für Helium abnehmen muß. Dies gilt auch für silicatische Schmelzen.

[53] H. U. Woelk, *Nukleonik* 2, 278 (1960).

geschmolzener Halogenide stützt diese Annahme [43]. Die Löslichkeit von Chlor in Alkalichloriden wurde zu einigen 10^{-6} Mol/cm³ bestimmt, während die des Broms und Jods in den korrespondierenden Alkalihalogeniden je eine weitere Zehnerpotenz größer ist [54]. Chlor liegt vermutlich als Cl⁻-Ion vor. Beim Lösen von Jod in Alkalichloriden kann man die Bildung von Chlorojodaten entsprechenden Spezies annehmen; jedenfalls wurde Jod in den Wertigkeiten -1 , 0 und $+1$ gefunden [55]. Offenkundig wird die Verbindungsbildung bei Löslichkeitsversuchen am Fluorwasserstoff in NaF/ZrF₄; mit zunehmender Natriumfluorid-Konzentration steigt die Löslichkeit von 10^{-5} auf 10^{-4} Mol HF/cm³ Schmelze [56].

B. Salze in Salzsämlzen

Während genügend Daten über die Löslichkeit von Salzen in anderen Salzsämlzen zugänglich sind [8], findet man Angaben über die Löslichkeit von Oxyden seltener, obgleich diese Daten auch hinsichtlich der Korrosion oxydischer Gefäßmaterialien wichtig sind. Zu homogenen Reaktionen in der Schmelze genügen schon geringe Konzentrationen. So löst sich Magnesiumoxyd in binären und ternären Systemen der Alkali- und Erdalkalihalogenide zu weniger als 0,05 Gew.-% bei 800 °C [57] (0,07 Gew.-% in CaCl₂ bei 1000 °C [58]), während Fe₂O₃ in Kaliumfluorid bei 1100 °C zu 24 Gew.-% löslich ist [59]. Wichtig für elektrometallurgische Prozesse ist die Löslichkeit von Titan-, Zirkon- und Hafniumoxyd in Alkalifluoriden [60]; sie beträgt ungefähr 0,1 Gew.-%.

Qualitative Untersuchungen über Löslichkeiten von Oxyden in einer LiCl/KCl-Schmelze bei 500 °C führten zu einer Reihe, in der fast alle wichtigen Oxyde nach guter bis geringer Löslichkeit geordnet sind [61].

Eine ähnliche qualitative Einteilung konnte bei den Sulfiden vorgenommen werden [62]. Die größte Löslichkeit zeigen die Alkali- und Erdalkalisulfide, während die Sulfide der meisten Nebengruppenelemente in der Schmelze unlöslich sind. Eingehendere Versuche wurden zur Bestimmung der Löslichkeit von Zinksulfid angestellt, wobei sich Zinkchlorid und die beiden Eutektika des Zinkchlorids mit Natriumchlorid sowie Kaliumchlorid als besonders gute Medien erwiesen (Löslichkeit: 0,3 bis 0,5 Mol/kg Schmelze bei 700 °C) [63]. Fast gleich große Löslichkeit zeigt Calciumsulfid in Lithiumchlorid [64].

Keines der herkömmlichen Lösungsmittel kann Nitride lösen. Hier sind Salzsämlzen, besonders aus

[54] H. v. Wartenberg, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 32, 330 (1926).

[55] M. Leroy, *Bull. Soc. chim. France* 1962, 968.

[56] J. H. Shaffer, W. R. Grimes u. G. M. Watson, *J. physic. Chem.* 63, 1999 (1959).

[57] R. L. Martin u. J. B. West, *J. inorg. nucl. Chem.* 24, 105 (1962).

[58] W. Fischer, *Angew. Chem.* 75, 173 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 162 (1963).

[59] R. Scholder u. M. Mansmann, *Z. anorg. allg. Chem.* 321, 255 (1963).

[60] Y. K. Delimarskii, *Ukrain. chem. J.* 28, 565 (1962).

[61] G. Delarue, *J. electroanalyt. Chem.* 1, 285 (1960).

[62] G. Delarue, *Bull. Soc. chim. France* 1960, 906.

[63] G. Gashurov u. A. K. Levine, *J. chem. Engng. Data* 5, 517 (1960).

[64] M. Fild, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1964.

Lithiumsalzen, das Lösungsmittel der Wahl. Calciumnitrid löst sich mit 0,07 Mol/Mol LiCl bei 650 °C, Lithiumnitrid mit 0,15 Mol/Mol LiCl. Die Löslichkeit nimmt bei Zugabe von Kaliumchlorid ab [64]. Ähnliches gilt für die Carbide, für die unter allen Alkalihalogeniden Lithiumsalze die beste Lösungsmittel-eigenschaft zeigen. Die anderen Alkalihalogenide reagieren in geringem Maße unter Bildung von Alkalimetall [65]. Während bei 820 °C 20 Gew.-% Lithiumcarbid oder 17 Gew.-% Calciumcarbid in Lithiumchlorid löslich sind, kann man in Calciumchlorid nur 5,7 Gew.-% Calciumcarbid lösen [65, 66].

Daß die Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle in Salzschrmelzen löslich sind und – wie dies auch von den Oxyden, Sulfiden, Nitriden und Carbiden angenommen wird – in Ionen dissoziiert sind, ist allgemein bekannt [67], doch findet man ebenfalls kaum quantitative Daten.

Einerseits wird über eine Löslichkeit von nur 1 bis 2 Gew.-% Lithiumhydrid in LiCl/KCl-Schmelze bei 400 °C berichtet [68], andererseits konnte bei 486 °C und ungefähr 37 Mol-% Lithiumhydrid im System LiH/LiCl ein Eutektikum bestimmt werden [65]. Auch Natrium- und Calciumhydrid sind für chemische Reaktionen ausreichend in Alkalihalogeniden und -hydroxyden löslich [43], beispielsweise 20 Gew.-% Natriumhydrid in Natriumhydroxyd bei 375 °C.

C. Metalle in Salzschrmelzen

Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Systeme Metall/Salzschrmelze, nicht nur wegen ihrer präparativen Verwendbarkeit, sondern vor allem im Hinblick auf ihre noch nicht völlig geklärten strukturellen Eigenschaften. Während Metalle in festen Salzen meist unlöslich sind, stellt man in der Schmelze der korrespondierenden Halogenide eine erhebliche Löslichkeit fest (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Löslichkeit (L) von Metallen in Salzschrmelzen.

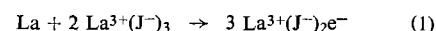
Metall	Schmelze	Temp. [°C]	(L) [Mol-%]
Na	NaCl	895	4,3
K	KCl	770	16
Mg	MgCl ₂	800	1,1
Ca	CaCl ₂	1000	16
Sr	SrCl ₂	1000	24,6
Ba	BaCl ₂	1000	30
La	LaCl ₃	826	9
Ce	CeCl ₃	800	33
Pr	PrCl ₃	659	18,5
Nd	NdCl ₃	841	30,5
Cd	CdCl ₂	650	16
Hg	HgCl ₂	350	50
Bi	BiCl ₃	320	45

Oberhalb einer charakteristischen Temperatur sind Metall und Schmelze völlig mischbar und bilden eine homogene Flüssigkeit. Unterhalb dieser Temperatur tritt zunehmend Entmischung in zwei Phasen ein.

- [65] W. A. Barber u. C. L. Sloan, J. physic. Chem. 65, 2026 (1961).
 [66] W. A. Barber u. C. L. Sloan, US-Pat. 3031413 (24. April 1962).
 [67] D. T. Hurd: Chemistry of the Hydrides. Wiley, New York 1952, z. B. S. 31.
 [68] L. M. Litz, Parma, Ohio; der Verfasser dankt herzlich für die persönliche Mitteilung.

Die Alkalimetall-Systeme wurden eingehend untersucht: Je größer das Kation ist, desto besser scheint die Mischbarkeit bei gegebenem Anion zu sein [69–71]. Auch die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium sind in ihren Halogeniden je nach Temperatur gut löslich bis völlig mischbar [72–74], was beispielsweise die Isolierung des Bariums bei der Schmelzflußelektrolyse sehr erschwert. Die elektrische Leitfähigkeit in diesen Systemen ist schon bei geringen Metallkonzentrationen beträchtlich größer als die des reinen geschmolzenen Salzes [75]. Dies läßt die Vermutung zu, daß das gelöste Metall mit einer elektronischen Leitfähigkeit zur ohnehin vorhandenen ionischen beiträgt. Besonders die Löslichkeiten der Seltenerdmetalle in ihren Halogeniden versprechen einen tieferen Einblick in die strukturellen Verhältnisse der Systeme Metall/Salzschrmelze.

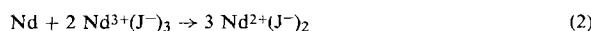
Veranlaßt durch gefundene kleinste Metallkugelchen in der schnell abgekühlten Schmelze nahm man früher eine Lösung in kolloidalen Form als „Pyrosol“ an [76], wogegen jedoch die Schmelzpunktserniedrigung bei geringen Metallkonzentrationen spricht. Vielmehr ist zumindest bei den elektropositiveren Elementen eine Kombination des Gitters des Salzes mit einem hypothetischen Gitter des Metalls, bestehend aus Kationen und F-Zentren, wahrscheinlich [77], d. h. das Metall geht ionisch in Lösung; das Kation gehört zur Quasigitter-Struktur der Schmelze und das Elektron ist zwar lokalisiert, aber nicht mehr einem bestimmten Kation zuzuschreiben. Die besonders große Löslichkeit der Metalle speziell in ihren eigenen Salzen spricht für diese Vorstellung. Mit steigender Metallkonzentration muß sich eine quasiperiodische Anordnung der F-Zentren bilden, was schließlich zu einer Überlappung der Valenzelektronen-Niveaus und damit zur elektronischen Leitfähigkeit zu führen scheint, wie im Metall. Im System LaJ₃/La ist die Leitfähigkeit sogar größer als die des Metalls selbst, was zur Formulierung der Bildungsgleichung (1) für das „Dijodid“ führt, in welchem das Metall in der oxydierten Form vorliegt [78].



Während Lanthan [79] und Cer [80] in ihren Chloriden normal löslich sind und die Leitfähigkeit des Systems Ce/CeCl₃ [81, 82] ebenfalls auf verhältnismäßig bewegliche Elektronen hindeutet, kann man in der Reihe der leichteren Seltenerdmetalle einen kontinuierlichen Übergang von der Elektro-

- [69] M. A. Bredig, J. W. Johnson u. W. T. Smith, J. Amer. chem. Soc. 77, 307, 1454 (1955).
 [70] J. W. Johnson u. M. A. Bredig, J. physic. Chem. 62, 604 (1958).
 [71] M. A. Bredig u. J. W. Johnson, J. physic. Chem. 64, 64, 1899 (1960).
 [72] D. Cubicciotti u. C. D. Thurmond, J. Amer. chem. Soc. 71, 2149 (1949).
 [73] H. Schäfer u. A. Niklas, Angew. Chem. 64, 610 (1952).
 [74] D. T. Peterson u. J. A. Hinkebein, J. physic. Chem. 63, 1360 (1959).
 [75] H. R. Bronstein u. M. A. Bredig, J. Amer. chem. Soc. 80, 2077 (1958).
 [76] R. Lorenz u. W. Eitel: Pyrosole. Akademie-Verlag, Leipzig 1926. Vgl. jedoch W. Eitel u. B. Lange, Z. anorg. allg. Chem. 171, 168 (1928).
 [77] K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. 84, 2025 (1962).
 [78] J. D. Corbett, L. F. Druding, W. J. Burkhard u. C. B. Lindahl, Discuss. Faraday Soc. 32, 79 (1961).
 [79] F. J. Kenesha u. D. Cubicciotti, J. chem. Engng. Data 6, 507 (1961).
 [80] G. W. Mellors u. S. Senderoff, J. physic. Chem. 63, 1110 (1959).
 [81] G. W. Mellors u. S. Senderoff, J. physic. Chem. 64, 294 (1960).
 [82] H. R. Bronstein, A. S. Dworkin u. M. A. Bredig, J. physic. Chem. 64, 1344 (1960); 66, 44 (1962).

nenleitung zur reinen Ionenleitung und zu stabilen Verbindungen niedriger Oxydationsstufe feststellen, wie sie auch für das Samarium und Europium bekannt sind. Beim Neodym z. B. lautet daher die oben für das Lanthan wiedergegebene Gleichung eindeutig gemäß Gleichung (2) [83]:



Praseodym nimmt eine Mittelstellung ein [84]. Je größer die Tendenz zum Einbau eines oder mehrerer Valenzelektronen in die Schale des Kations statt in Zonen von Energiezuständen des Gesamtsystems ist, desto wahrscheinlicher ist eine „Subverbindung“. Die Anionen sind dabei von ausschlaggebender Bedeutung, da diese sich mit der hohen Konzentration an F-Zentren arrangieren müssen. Es scheint ein Zusammenhang zwischen dem Reduktionsvermögen (der „Aggressivität“) und der „Beweglichkeit“ der Elektronen des gelösten Metalls zu bestehen. Je stärker gebunden die Elektronen sind, desto geringer reduzierend wirkt das System, da die Elektronen zur Bildung von Verbindungen niedriger Oxydationsstufen herangezogen werden.

Obwohl man Subhalogenide auch bei den Alkali- und Erdalkalimetallen, beispielsweise CaCl_2 - oder Na_2Cl_2 -Spezies, diskutiert [75], werden Subhalogenide offenkundig bei der Untersuchung der Phasendiagramme von HgCl_2/Hg [85], CdCl_2/Cd [86] und BiCl_3/Bi [87]. Die Systeme zeigen keine Elektronenleitung, und auch die spezifische Leitfähigkeit nimmt bei Zugabe des Metalls zur Schmelze ab. Quecksilber löst sich in Quecksilber(II)-chlorid unter Bildung von $\text{Hg}^{2+}(\text{e}^-)_2\text{Hg}^{2+}$. Ähnliche, hier vermutlich tri- und tetramere Spezies Bi_3^{3+} und Bi_4^{4+} , bildet Wismut in Wismut-trichlorid.

Untersuchungen der abgeschreckten Schmelzen lassen nur selten Rückschlüsse auf die Verhältnisse in der flüssigen Phase zu [88]. Beim Cadmium wurde vermutet, daß dieses mit benachbarten Cadmiumchlorid-Molekülen zu solvatisierten Komplexen wie $\text{Cd}\cdot n\text{CdCl}_2$ in starke Wechselbeziehung tritt [89]; die experimentelle Unterscheidung von Subhalogeniden ist nicht möglich. Da die Lösungen diamagnetisch sind, wurde die Existenz von Cd^{2+} -Ionen (oder CdCl_2) ausgeschlossen [90]. Neuere Untersuchungen zeigten, daß auch hier Dimeren wie Cd_2^{2+} vorliegen. Es gelang darüber hinaus, durch geeignete Anionen die Oxydationsstufe des Cadmium(I) zu stabilisieren und als beständige Verbindung $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ zu isolieren [91].

Die Löslichkeit der Metalle in ihren Salzen wird durch Fremdsalze zum Teil stark herabgesetzt, ein Vorteil für die technische Anwendung geschmolzener Salze als Extraktionsmittel und für die elektrolytische Metallgewinnung. Der Einfluß von ein-, zwei- und dreiwertigen Fremdkationen auf die Löslichkeit von Wismut [92] und Cadmium [93] ist aus Tabelle 3 ersichtlich. Die Ab-

[83] L. F. Druding u. J. D. Corbett, J. Amer. chem. Soc. 83, 2462 (1961).

[84] L. F. Druding, J. D. Corbett u. B. N. Ramsey, Inorg. Chem. 2, 869 (1963).

[85] S. J. Yosim u. S. W. Mayer, J. physic. Chem. 64, 909 (1960).

[86] L. E. Topol u. A. L. Landis, U.S. Atomic Energy Comm. NAA-SR 5310 (1960); J. Amer. chem. Soc. 82, 6291 (1960).

[87] S. J. Yosim, A. J. Darnell, W. G. Gehman u. S. W. Mayer, J. physic. Chem. 63, 230 (1959).

[88] A. Hershaft u. J. D. Corbett, Inorg. Chem. 2, 979 (1963); vgl. auch [7], S. 224.

[89] E. Heymann, Austral. chem. Inst. J. Proc. 4, 38 (1937).

[90] J. Farquharson u. E. Heymann, Trans. Faraday Soc. 31, 1004 (1935).

[91] J. D. Corbett, W. J. Burkhard u. L. F. Druding, J. Amer. chem. Soc. 83, 76 (1961).

[92] G. Cleary u. D. Cubicciotti, J. Amer. chem. Soc. 74, 557 (1952).

[93] D. Cubicciotti, J. Amer. chem. Soc. 74, 1198 (1952).

Tabelle 3. Abnahme der Löslichkeit des Wismuts und Cadmiums in Schmelzen ihrer Salze durch Fremdionen-Zusatz.

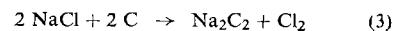
Schmelze	Bi-Löslichkeit [Mol-%]	Schmelze	Cd-Löslichkeit [Mol-%]
BiCl_3	45	CdCl_2	15
$\text{BiCl}_3\cdot\text{NaCl}$	10	$\text{CdCl}_2\cdot\text{KCl}$	1
$\text{BiCl}_3\cdot\text{CaCl}_2$	30	$\text{CdCl}_2\cdot\text{CaCl}_2$	4
$\text{BiCl}_3\cdot\text{CuCl}$	33	$\text{CdCl}_2\cdot\text{CeCl}_3$	10
$\text{BiCl}_3\cdot\text{ZnCl}_2$	34	$\text{CdCl}_2\cdot\text{ZnCl}_2$	6
		$\text{CdCl}_2\cdot\text{MgCl}_2$	10
		$\text{CdCl}_2\cdot\text{MnCl}_2$	12

nahme der Metallöslichkeit ist um so größer, je kleiner das Mengenverhältnis von Anionen zu Kationen im Fremdsalz und je elektropositiver das Fremdkation ist. Es wird angenommen, daß durch das Fremdkation die Energieniveaus des gesamten Quasigitters der Schmelze angehoben werden, wodurch das zu lösende Metall seine Valenzelektronen nicht mehr so leicht in die Energiebänder abgeben kann, die dem Gesamtsystem angehören, d. h. seine Löslichkeit wird geringer [93].

IV. Zur elektrochemischen Gewinnung von Verbindungen [*]

Unter Elektrochemie in geschmolzenen Salzen verstand man lange Zeit ausschließlich die elektrometallurgische Gewinnung von Elementen. Obgleich auch diese Entwicklung noch keineswegs abgeschlossen ist – man denke an die intensiv bearbeitete Elektrolyse des Titans und anderer im Reaktor- und Raketenbau wichtiger Metalle wie beispielsweise Niob, Tantal, Uran, Thorium, Zirkonium, Beryllium und Bor – soll hier mehr die Darstellung von Verbindungen durch weiterreagierende Elektrolyseprodukte (Reaktion u. U. mit dem Elektrodenmaterial) betrachtet werden.

Die kathodische Calciumcarbid-Bildung in Salzsäschmelzen gelingt durch Reaktion des Calciums mit einer porösen Kohleelektrode oder aber durch Elektrolyse von gelöstem Calciumcarbonat als Kohlenstoffquelle [94]. Analog läßt sich Natriumcarbid bei 450 bis 800 °C in Gegenwart von Aktivkohle nach Gleichung (3) darstellen [95].



Die Carbide lösen sich gut in Salzsäschmelzen [65] und können darin weiter reagieren (vgl. Abschn. V).

Ebenfalls unter Reaktion der Kohleelektrode, diesmal der Anode, können technisch Fluorkohlenstoffe, insbesondere CF_4 , C_2F_6 und geringe Mengen höhere Homologe [96], dargestellt werden, indem man oxydfreie Gemische von Alkali-, Erdalkali- oder Aluminium-

[*] Über Schmelzfluß-Elektrolysen von Metallen sowie die Verwendung von Salzsäschmelzen in physikalischer Wirkungsweise, z. B. als Temperaturbäder, zur Umkristallisation, als Kühlmittel oder Reaktorherz im Kernreaktor [9], sowie zum Elektroplattieren und als Schmiermittel wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

[94] J. M. Finn, L. M. Litz u. M. N. Plooster, US.-Pat. 2952591 (13. Sept. 1960).

[95] H. T. Reid, US.-Pat. 3066083 (27. Nov. 1962).

[96] F. Olsowski u. J. J. Newport, US.-Pat. 3033767 (8. Mai 1962).

fluorid bei ca. 600 bis 1000 °C an einer mit Teerbinder aus feinen Kohleteilchen hergestellten Anode elektrolysiert. Der Anteil an Hexafluoräthan lässt sich bis 70 % steigern, wenn mit nicht zu großer anodischer Stromdichte und bei 750 bis 850 °C gearbeitet wird [97], während bei ca. 1200 °C ausschließlich Tetrafluormethan entsteht [98]. Chlorfluor- oder Bromfluorkohlenstoffe entstehen bei diesem Prozeß, wenn der Schmelze noch Chloride oder Bromide beigemengt werden [99], oder die Anode bei der Elektrolyse mit Chlor oder Brom umspült wird [100]. Die Reaktion verläuft jedoch sehr unspezifisch zu einer großen Zahl Perhalogenfluorkohlenstoffe. Bläst man dagegen durch die poröse Anode, eventuell mit einem Inertgas vermischt, Kohlenwasserstoffe (Acetylen) oder Halogenkohlenwasserstoffe [101], so erhält man partiell fluorierte Produkte. Gleichzeitig scheidet sich an fester Kathode(Ni) Alkalimetall ab, oder es bilden sich mit Blei, Zinn, Aluminium oder Calcium als flüssige Kathode in bis 96-proz. kathodischer Stromausbeute die entsprechenden Legierungen mit den Alkali- oder Erdalkalimetallen [102].

Setzt man den geschmolzenen Fluoriden Alkalipseudohalogenide, insbesondere Cyanide oder Thiocyanate zu, so werden neben Perfluorkohlenstoffen Fluorkohlenstoffnitrile, z. B. CF_3CN , erhalten [103]. Ähnliche Produkte entstehen beim Einleiten gasförmiger Cyanverbindungen, wie Dicyan, Chlorycyan, Cyanwasserstoff usw., in geschmolzene Fluoride unter gleichzeitiger Elektrolyse [104]. Der Prozeß kann als Hochtemperatur-Elektrofluorierung bezeichnet werden.

Nach einem noch wenig ausgearbeiteten elektrochemischen Verfahren in Salzsämlzen mit resistenten Elektroden werden die Elektrodenprodukte mit gleichzeitig eingeleiteten Substanzen umgesetzt, wobei die Schmelze als Lösungsmittel fungiert.

Aus einer Natriumhydroxyd/Kaliumhydroxyd-Schmelze wird Natrium elektrolytisch abgeschieden. An einer gleichzeitig mit Ammoniak umspülten Kathode bildet sich momentan Natriumamid. Die NH_2 -Ionen wandern zur Anode und werden dort aller Wahrscheinlichkeit nach zum Hydrazin entladen, welches sich jedoch sofort zu Ammoniak und Stickstoff zersetzt. Wasserstoff kann nicht nachgewiesen werden [43]. Erst bei Elektrolyseversuchen mit Elektroden aus Reinstgraphit in hochreinen Alkaliamiden wurde tatsächlich Hydrazin in Spuren nachgewiesen und die erwähnte Zersetzungreaktion bestätigt [105]. Nitride bildende Elemente können an einer von Stickstoff umspülten Kathode reagieren, z. B. Lithium bei der Elektrolyse eines Gemisches von Lithium- und Kaliumchlorid. Das entstehende

[97] W. R. Wolfe jr., Brit. Pat. 863602 (22. März 1961).

[98] L. G. Blosser, US.-Pat. 2990347 (27. Juni 1961).

[99] F. Olsowski u. L. G. Dean, Brit. Pat. 894885 (26. April 1962).

[100] W. E. Hanford u. K. J. Radimer, US.-Pat. 2970092/3 (31. Jan. 1961).

[101] K. J. Radimer, US.-Pat. 2841544 (1. Juli 1958).

[102] W. O. Forshey, Brit. Pat. 885635 (28. Dez. 1961).

[103] F. Olsowski, US.-Pat. 3017336 (16. Jan. 1962).

[104] K. J. Radimer, US.-Pat. 3032488 (1. Mai 1962).

[105] M. H. Macdonald u. R. D. Hill, J. inorg. nuclear Chem. 15, 105 (1960).

Lithiumnitrid geht in Lösung (vgl. Abschnitt III) und gibt die Oberfläche des Metalls zur weiteren Reaktion frei. Ganz allgemein verlaufen daher Umsetzungen in Salzsämlzen stets schneller und vollständiger als bei Reaktion der Elemente allein.

Bei der Bildung der Hydride aus den Alkalimetallen und Wasserstoff wird die Bedeutung der blanken Metalloberfläche offensichtlich: Die vollständige Umsetzung gelingt nur in Gegenwart eines geschmolzenen Salzes als Lösungsmittel, beispielsweise bei der Elektrolyse des NaOH/KOH-Systems mit einer von Wasserstoff umspülten Eisenkathode [43]. Statt der gebräuchlichen Graphit- oder Metallanode kann auch eine fließende Natriumamalgam-Anode als Quelle für das kathodisch abgeschiedene und zu hydrierende Natrium verwendet werden [106]. Auch für Hydrierungen sind Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydriden in Salzsämlzen geeignet (vgl. Abschn. V). Schließlich gelang in diesen Systemen sowie in reinem geschmolzenem Lithiumhydrid elektrolytisch der Nachweis vollständiger Dissoziation der salzartigen Hydride und ausschließlicher anodischer Abscheidung des Wasserstoffs mit quantitativer Stromausbeute [107]. Eine flüssige Aluminiumkathode zum Auffangen des Lithiums ermöglichte dieses Ergebnis, nachdem alle früheren Versuche wegen der großen Löslichkeit von Lithium in Lithiumhydrid und wegen der Rekombination des Metalls mit dem Wasserstoff ohne Erfolg geblieben waren.

Ein Beispiel für einen elektrochemischen Prozeß, bei dem das gewünschte Produkt an der Anode abgeschieden wird, ist die Elektrolyse von Alkaliborhydriden, insbesondere von NaBH_4 , in Salzsämlzen. Während das Alkalimetall als Amalgam abgeschieden wird, erhält man an inerter Anode Diboran in guter Ausbeute neben etwas Pentaboran [108].

Elektrochemische Prozesse können vorteilhaft auch als Teilschritt bei präparativen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Kreisprozessen, zumeist um den Ausgangszustand wieder herzustellen, herangezogen werden.

V. Chemische Reaktionen in Salzsämlzen

Die chemischen Reaktionen in geschmolzenen Salzen kann man in drei Typen – oft sind in der Praxis die Grenzen unscharf – gliedern:

1. Reaktionen, die unter Beteiligung der Schmelze und Verbrauch einer oder mehrerer ihrer Komponenten ablaufen, ohne daß eine einfache Möglichkeit zur Regenerierung gegeben ist.

2. Reaktionen, bei denen die Schmelze lediglich als Lösungsmittel für die umzusetzenden Verbindungen dient, oder bei denen als Nebenprodukte die Komponenten der Schmelze entstehen, oder bei denen die Nebenprodukte chemisch oder elektrochemisch wieder in die Ausgangsverbindungen überführt werden können.

[106] G. L. Cunningham, US.-Pat. 2867568 (6. Jan. 1959).

[107] M. A. Weinberger, T. J. Mousseau u. O. Maass, Canad. J. Chem. 36, 1455 (1958).

[108] W. H. Schlechter, US.-Pat. 3033766 (8. Mai 1962).

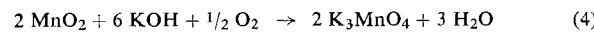
3. Reaktionen, bei denen die Schmelze als Katalysator wirkt (vgl. Abschn. VI).

Bei allen Umsetzungen ist man bestrebt, die gewünschten Produkte entweder dampfförmig aus der Schmelze zu entfernen, sie aus dem eventuell zweiphasigen System flüssig abzuziehen, oder elektrochemisch abzuscheiden. Produkte, die in der Schmelze suspendiert bleiben, können notfalls mit einer Hochtemperatur-Zentrifuge [109] isoliert werden, meist aber nur durch Herauslösen aus der erkalteten Schmelze.

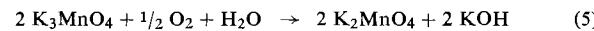
A. Aufschlüsse

Schon dem Chemiestudenten sind Reaktionen in Salzschmelzen vertraut: So werden basische Oxyde wie Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 und $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ mit sauren Schmelzen wie Pyrosulfaten oder Boraten aufgeschlossen. Umgekehrt werden saure Oxyde wie SiO_2 und Silicate durch stark basische Schmelzen wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natriumhydroxyd oder -oxyd und deren Mischungen gut gelöst. Enthält die Probe u. a. Elemente, die Thiosalze bilden können, dann eignet sich zum Aufschluß Natriumpolysulfid, das sich auch in einer Schmelze von Natriumcarbonat mit Schwefel bildet (Freiberger Aufschluß).

In Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf bilden sich in Alkalihydroxydschmelzen zwischen 3 und 64 % Peroxyde [110], gegen die weder die edleren Metalle, noch die meisten keramischen Materialien – mit Ausnahme des Thoriumoxyds – beständig sind [111]. Solche Schmelzen sind seit langem als Sauerstoffträger bekannt. Sie ermöglichen Oxydationen mit Luft, beispielsweise an gelösten Manganoxyden. So sind wegen der in Lösung vorliegenden Gleichgewichte [112] definierte Kaliummanganate zu isolieren, z. B. nach den



Gleichungen (4) und (5) bei 240 bis 300 °C das Kaliummanganat(V), oder aber das Kaliummanganat(VI), welches ausfällt und abfiltriert werden kann [113].

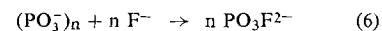


Weitere Kenntnisse brachte die Untersuchung der Oxydationsstufen des Mangans in Alkalinitrat-Schmelzen, wonach die Zugabe von Hydroxyd die Manganat(V)-Bildung fördert, bei Gegenwart von Peroxyd jedoch ausschließlich Manganat(VI) entsteht [114]. Verwendet man statt des Sauerstoffs in einer Alkalinitrat-Schmelze bei 150 °C Ozon als Oxydationsmittel, so kann nicht nur der sechswertige Zustand des Neptuniums erreicht und spektroskopisch nachgewiesen [115], sondern auch Neptunium(VI)-oxyd isoliert werden [116].

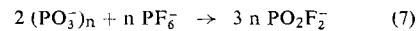
Typisch und unter Beteiligung der Schmelze ablaufend sind die Reaktionen zu Alkali- und Erdalkalitanaten

- [109] L. J. Wittenberg, J. Amer. ceram. Soc. 42, 209 (1959).
- [110] H. Lux, R. Kuhn u. T. Niedermaier, Z. anorg. allg. Chem. 298, 285 (1959).
- [111] H. Lux, E. Renauer u. E. Betz, Z. anorg. allg. Chem. 310, 305 (1961).
- [112] H. Lux u. T. Niedermaier, Z. anorg. allg. Chem. 285, 246 (1956).
- [113] M. B. Carus u. A. H. Reidies, US.-Pat. 2940821-3 (14. Juni 1960).
- [114] R. M. Benett u. O. G. Holmes, Canad. J. Chem. 41, 108 (1963).
- [115] D. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 83, 4094 (1961).
- [116] D. Cohen, Inorg. Chem. 2, 866 (1963).

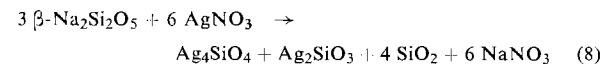
aus Hydroxyden oder Carbonaten und Titandioxyd [116a] sowie die zu Chlor- und Bromapatiten aus Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten in geschmolzenen Alkalihalogeniden [117]. Während Metaphosphate mit Fluor-Ionen unter Spaltung der P–O–P-Kette gemäß Gleichung (6) und mit Hexafluorophosphat



nach Gleichung (7) zu den Einzelionen der Fluorophosphate reagieren, kann die analoge Umsetzung mit



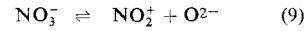
Chlor-Ionen nicht durchgeführt werden [118]. In flüssigem Silbernitrat können schließlich durch Kationenaustausch (Gl. (8)) verschiedene Silbersilicate darge-



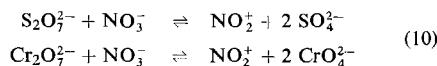
gestellt werden, wobei mit Ausnahme des $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ alle Schichtsilicate unter Zerstörung des Gitters reagieren [119].

B. Säure-Base-Reaktionen

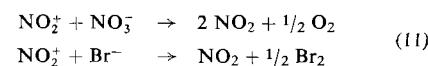
Interessant ist die Untersuchung verschiedener Säure-Base-Reaktionen und deren Kinetik in geschmolzenen Nitraten. Das Nitrat-Ion ist gering dissoziiert, nach Gleichung (9):



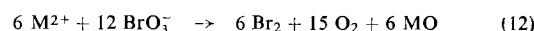
Bei Zugabe der Salze starker Säuren, z. B. der gut löslichen Bichromate [120] oder Pyrosulfate [121], wird durch Abfangen der Oxyd-Ionen eine relativ hohe Konzentration an Nitryl-Ionen erreicht [siehe Gl. (10)].



Diese reagieren mit Nitrat-Ionen oder mit zugesetzten Bromid-Ionen weiter gemäß Gleichung (11).

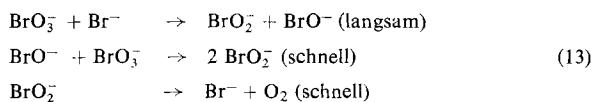


Auch die Reaktion von Bromaten in Gegenwart zweiwertiger Kobalt-, Kupfer-, Nickel- und Zink-Kationen wurde untersucht, wobei die entsprechenden Metalloxyde ausfallen [siehe Reaktion (12)] [122].



In Gegenwart von Bromid-Ionen zersetzen sich Bromate nach Reaktion (13) [123]. Ähnlich zersetzen sich Per-

- [116a] K. L. Berry, US.-Pat. 2841470 (1. Juli 1958).
- [117] R. Klement u. R. Harth, Chem. Ber. 94, 1452 (1961).
- [118] K. Bühler u. W. Bues, Z. anorg. allg. Chem. 308, 62 (1961).
- [119] F. Wodtke u. K.-H. Jost, Z. anorg. allg. Chem. 314, 341 (1962).
- [120] F. R. Duke u. M. L. Iverson, J. Amer. chem. Soc. 80, 5061 (1958).
- [121] F. R. Duke u. S. Yamamoto, J. Amer. chem. Soc. 81, 6378 (1959).
- [122] F. R. Duke u. W. W. Lawrence, J. Amer. chem. Soc. 83, 1269 (1961).
- [123] F. R. Duke u. E. A. Shute, J. physic. Chem. 66, 2114 (1962).



chlorate in Natriumhydroxyd-Schmelze, wobei die Reaktion durch Binden des Sauerstoffs als Peroxyd beschleunigt wird [124].

C. Halogenierungen

In mehrfacher Hinsicht sind geschmolzene Salze als Medien für Halogenierungen besonders geeignet. Abgesehen von ihrer Beständigkeit gegen Halogenwasserstoffe oder Halogene lösen sie diese ebenso wie Oberflächen blockierende Reaktionsprodukte. Daher gelingt beispielsweise die Umsetzung von verbrauchten Uran-Zirkonium-Brennelementen mit Fluorwasserstoff zu den Tetrafluoriden der beiden Metalle ausschließlich in Fluoridschmelzen [9, 125]. Mit eingeleitetem Fluor oder Chlortrifluorid reagiert das UF_4 weiter zu UF_6 , das die Schmelze verläßt und nach wiederholter Absorption und Desorption an Natriumfluorid sofort der Isotopen-trennung zugeführt werden kann. Mehr als 99 % der Spaltprodukte und das Zirkonium verbleiben in der Schmelze.

Wegen der starken Korrosion wurde auch in den niedriger schmelzenden Chloriden mit Chlor gearbeitet. Hier entsteht neben Urantrichlorid Zirkoniumtetrachlorid, das dampfförmig abgezogen wird, wogegen das Uran quantitativ in der Salzphase bleibt und elektrolytisch gewonnen wird. Die Trennung von den Spaltprodukten ist hier schwieriger, da z. B. das Plutonium als K_2PuCl_6 , im selteneren vierwertigen Valenzzustand, ebenfalls in Lösung vorliegt [126].

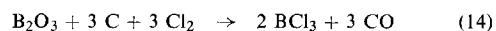
Auch beim Titan und anderen Übergangselementen lassen sich in der Schmelze anderweitig schwierig zu erhaltende Wertigkeitsstufen stabilisieren. Mehr als 90 % des Titans liegen in der Lösung von Titanhalogeniden in Gegenwart von Titanmetall zweiwertig als K_2TiCl_4 -Komplex vor [127]. Ein besonders elegantes Verfahren zur Darstellung von zweiwertigen Halogeniden des Titans [128], Eisens und Chroms [129] besteht darin, daß sie schmelzflüssig bei der Chlorierung anfallen und dabei eventuell gebildete Verbindungen höherer Wertigkeit durch überschüssiges Metall reduziert werden.

Wie bereits am Uran gezeigt, sind Salzschmelzen vorteilhaft, wenn bei der Chlorierung einer Vorlegierung große Mengen anderer, ebenfalls flüchtiger Chlorierungsprodukte auftreten, welche sonst die Reaktionsgefäß verstopfen. Bei der Herstellung von Siliciumtetrachlorid aus Ferrosilicium oder dem restlichen Silicium/Kupfer-Gemisch, das aus der Rochow-Synthese für Organochlorsilane stammt, erschweren die entstehenden Eisen- bzw. Kupferchloride die vollständige und glatte Reaktion sehr. Durch Zusatz von Alkalichloriden entsteht eine Schmelze nicht flüchtiger Komplexe, in der sich

- [124] R. P. Seward u. H. W. Otto, J. physic. Chem. 65, 2078 (1961).
- [125] R. P. Milford, Ind. Engng. Chem. 50, 187 (1957).
- [126] R. Benz u. R. M. Douglass, J. inorg. nuclear Chem. 23, 134 (1961).
- [127] W. C. Kreye u. H. H. Kellogg, J. electrochem. Soc. 104, 504 (1957).
- [128] P. Ehrlich, H. J. Hein u. H. Kühnl, Z. anorg. allg. Chem. 292, 139 (1957).
- [129] H. Kühnl u. W. Ernst, Z. anorg. allg. Chem. 317, 84 (1962).
- [130] C. A. Sutherland u. A. G. White, US.-Pat. 3085855 (16. April 1963).

die weitere Reaktion abspielt, wobei die in wechselnder Wertigkeit auftretenden Schwermetallchloride als Chlorüberträger fungieren [43]. Das gebildete Siliciumtetrachlorid ist sehr rein. Man kann Salzschmelzen auch als Waschflüssigkeiten zur Trennung flüchtiger Halogenide verwenden, die sich in der Komplexbildung unterscheiden, beispielsweise zum Absorbieren von Eisen- oder Aluminiumchlorid aus Niobpentachlorid- [130] oder Zirkoniumtetrachlorid-Dampf [131].

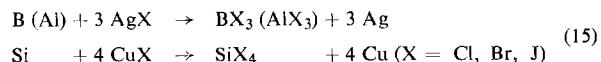
Bei der Chlorierung unter reduzierenden Bedingungen lassen sich flüchtige Chloride direkt aus Oxyden darstellen. Man löst oder suspendiert diese zumeist in Gegenwart fein verteilten Kohlenstoffs oder leitet in die Schmelze als reduzierendes Agens gleichzeitig Kohlenmonoxid ein. Bortrichlorid stellt man in einem eutektischen Gemisch von Natrium-, Calcium- und Bariumchlorid dar, in welchem 10 bis 15 Gew.-% Bortrioxyd gelöst werden [siehe Gl. (14)] [132]. Bei 800 °C



wird die beste Ausbeute erzielt. Auch Tetrachlorkohlenstoff eignet sich zur Umsetzung [43]. Entsprechend wird aus Siliciumdioxyd in guter Ausbeute direkt Siliciumtetrachlorid gewonnen [133], während sich Beryllium- und Thoriumoxyd mit Kohlenstoff und Chlor zu in der Schmelze komplex löslichen Chloriden umsetzen. Die Metalle werden dann elektrolytisch gewonnen [134].

Ebenso können durch reduzierende Chlorierung in der Schmelze bei 500 °C 97 % des Titans aus Ilmenit als flüchtiges Titantrichlorid erhalten werden, wogegen der größte Teil des Eisens als NaFeCl_4 gebunden bleibt. Das gleiche gilt für die Umsetzung des Columbits: Während Eisen und das gesamte Uran in der Schmelze bleiben, gewinnt man 90 % des Niobs und Tantals als dampfförmige Chloride [135]. Zu eleganten reduzierenden Chlorierungen verwendet man Anoden aus den entsprechenden Oxyden und Kohlenstoff in Alkali- und Erdalkalichlorid-Schmelzen [136].

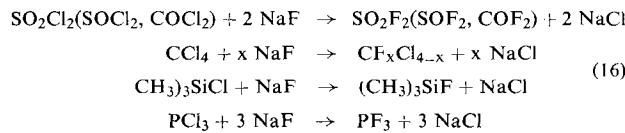
Halogenierungen werden in Salzschmelzen auch durch Halogenau austausch, beispielsweise zwischen einem Halogenid und einem Element, durchgeführt. So kann man, besonders zur Darstellung radioaktiver Verbindungen, mit Silber- oder Kupferhalogeniden aus Bor, Aluminium und Silicium deren Halogenide erzeugen [siehe Gl. (15)] [137, 138]. Bemerkenswert ist, daß die



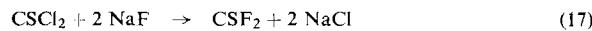
Reaktion zwar schon beim Erhitzen der festen Komponenten beginnt, in vielen Fällen jedoch erst nach Erreichen des Schmelzpunkts des Halogenids mit merklichem Umsatz abläuft, z. B. bei der Bildung des Bortrichlorids mit CuCl .

- [131] R. V. Horringan u. O. F. Sprague, DAS 1045998 (11. Dez. 1958).
- [132] M. Baccaredda u. F. G. Nencetti, Chim. e Ind. 42, 1084 (1960).
- [133] A. W. Evans u. K. Arkless, DAS 1123298 (8. Febr. 1962).
- [134] A. R. Gibson, Brit. Pat. 856462 (14. Dez. 1960).
- [135] B. S. Mathur, V. S. Sastri u. Y. W. Golzhale, J. sci. ind. Res. [New Delhi], Sect. 21 D, 5 (1962).
- [136] R. W. Anrum u. A. W. Evans, Brit. Pat. 864538 (6. April 1961).
- [137] K. H. Lieser, H. W. Kohlschütter, D. Maulbecker u. H. Elias, Z. anorg. allg. Chem. 313, 193 (1962).
- [138] K. H. Lieser, H. Elias u. H. W. Kohlschütter, Z. anorg. allg. Chem. 313, 199 (1962).

Präparative Vorteile gegenüber bisher gebräuchlichen Fluorierungen mit den schwieriger zugänglichen Fluoriden der Übergangselemente (Ag, Hg, Cd, Co) oder mit Aufschlammungen fester Fluoride in Lösungsmitteln brachten für thermisch genügend stabile Verbindungen Halogenaustauschreaktionen in geschmolzenen Fluoriden [139]. In einer LiF/NaF/KF-Schmelze, oder in einer Lösung von Kalium- oder Calciumfluorid im $ZnCl_2$ /KCl-Eutektikum, setzen sich zwischen 300 und 550 °C Chlorverbindungen des Schwefels, Kohlenstoffs, Siliciums und Phosphors mit teils guter Ausbeute zu den Fluoriden um [Beispiel in den Reaktionen (16)].



Ohne das sonst erforderliche elementare Fluor lassen sich so Carbonylfluorid und Sulfurylfluorid (das völlig frei von Thionylfluorid anfällt) präparativ günstig erzeugen. Bei der Umsetzung entstehen die Alkalichloride, wodurch sich der Schmelzpunkt des Reaktionsmediums laufend erniedrigt. Durch diesen Halogenaustausch (17) gelang später die Darstellung des Thiocarbonylfluorids [140] in solcher Menge, daß

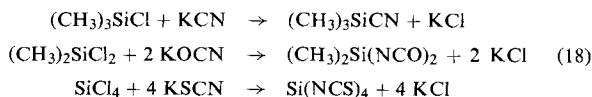


nicht nur die physikalischen Daten des farblosen Gases bestimmt, die Spektren vermessen und die Struktur mit Hilfe der Elektronenbeugung [141] ermittelt, sondern vor allem das chemische Verhalten studiert werden konnte.

Hervorzuheben sind die Umsetzung mit Chlor und Brom zu den Difluorhalogenmethyl-sulfenylhalogeniden, $F_2XC-S-X$, und die in Zukunft eventuell technisch wichtige Polymerisation von CSF_2 zu kautschukelastischen Produkten.

D. Halogen-Pseudohalogen-Austausch

Durch Austausch von Halogen gegen Pseudohalogen in Salzschmelzen von Alkalipseudohalogeniden ergab sich ein präparativ interessanter Weg (18) zu Cyaniden, Cyanaten und Thiocyanaten des Siliciums und Kohlenstoffs [*] [142]. Von den Cyanaten und



Thiocyanaten konnte die gesamte Reihe $(CH_3)_xSiX_4-x$ ($X = NCO, NCS$) mit teilweise sehr guter Ausbeute

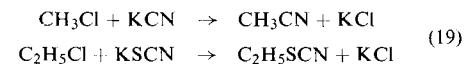
[139] W. Sundermeyer, Z. anorg. allg. Chem. 314, 100 (1962).
[140] W. Sundermeyer u. W. Meise, Z. anorg. allg. Chem. 317, 334 (1962).

[141] Dieser Aufgabe widmete sich dankenswerterweise Herr Prof. E. Rogowski, Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig.

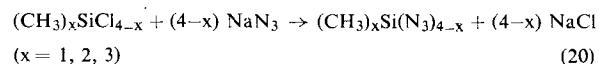
[*] Die wenig überzeugenden Strukturuntersuchungen lassen für die Siliciumverbindungen nach Gleichung (18) nur die Interpretation als Isocyanate und Isothiocyanate zu.

[142] W. Sundermeyer, Z. anorg. allg. Chem. 313, 290 (1961).

dargestellt werden. Die Vorteile dieser Methode sind, daß man von den leichter zugänglichen Alkalipseudohalogeniden und nicht von den sonst benutzten Silbersalzen ausgeht, daß die Alkalipseudohalogenide in Schmelzen besser löslich sind als die Kalium- oder Silbersalze in organischen Lösungsmitteln und daß dadurch eine Reaktion in homogener Phase erreicht wird. Die entsprechenden Umsetzungen (19) mit Halogen-



kohlenwasserstoffen führen im Gegensatz zur Reaktion mit Silber- oder Kupfercyanid, wobei Methylisonitril (CH_3NC) entsteht, ausschließlich zum Acetonitril und Äthylrhodanid. Dies ließ die Vermutung zu, daß die Alkalipseudohalogenide in der Schmelze ihre Normalstruktur auch den bisher als Iso-Verbindungen angesprochenen Siliciumpseudohalogeniden übertragen. Für den Fall des Trimethylcyansilans konnte diese Annahme bestätigt werden [143]. Die gleiche Methode diente auch zur Darstellung der Methylazidosilane, indem die entsprechenden Methylchlorsilane mit einer 10 bis 20-proz. Suspension (teils Lösung) von Natriumazid in einer $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze bei 250 °C umgesetzt wurden, gemäß Reaktion (20) [144].



Über das Trimethylazidosilan sind darüber hinaus durch Substituentenaustausch die Phenylazidosilane und erstmals gemischt halogen-pseudohalogen-substituierte Silane zugänglich.

Auch Metallpseudohalogenide lassen sich in sonst schwer zugänglichen Valenzzuständen erhalten. So wird Kaliumtetracyanonickelat(0) gemäß Gleichung (21)



ebenso in geschmolzenem Kaliumcyanid gebildet, wie Kaliumtetracyanonickelat(I) durch Reduktion des Tetracyanonickelats(II) mit metallischem Nickel in der Schmelze [145]. Auch Cyanomanganate, -molybdate und -palladate verschiedener Oxydationsstufen lassen sich durch Reduktion mit Cyanid-Ionen unter Bildung von Dicyan in Salzschmelzen darstellen [146].

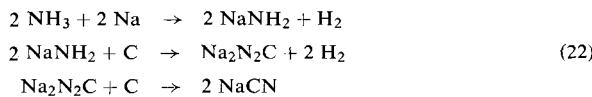
Wie ausschlaggebend der schmelzflüssige Zustand für eine gute Umsetzung sein kann, wird an der technischen Natriumcyanid-Herstellung gezeigt. Die Reaktion von Natrium mit Ammoniak in Gegenwart von Holzkohle bei 700 bis 900 °C läuft dann besonders glatt, wenn bereits Natriumcyanid gebildet oder aber vorgegeben wurde. Für alle Zwischenprodukte und Reaktionspartner der vermutlich ablaufenden Teilreaktionen (22) ist Natriumcyanid ein gutes Lösungs- oder Suspensionsmittel.

[143] Der Verfasser ist Herrn Prof. H. Hoyer, Leverkusen, für die gemeinsame Arbeit und Diskussionen zu Dank verpflichtet.

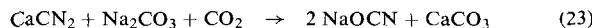
[144] W. Sundermeyer, Chem. Ber. 96, 1293 (1963).

[145] S. von Winbush, E. Griswold u. J. Kleinberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3197 (1961).

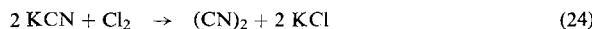
[146] W. L. Magnuson, E. Griswold u. J. Kleinberg, Inorg. Chem. 3, 88 (1964).



Ähnlich stellt man Calciumcyanid aus Calciumcyanamid und Kohlenstoff, sowie Kaliumcyanid durch Ionenaustausch von Natriumcyanid und Kaliumchlorid im Schmelzfluß her [147]. Auch zur Darstellung von Alkalicyanaten bedient man sich ähnlicher Methoden. Bei 530 °C läßt sich nach Gleichung (23) Natriumcyanat mit 71-proz. Ausbeute herstellen.



Geschmolzenes oder in Alkalihalogeniden gelöstes Kaliumcyanid reagiert bei 400 °C mit Sauerstoff quantitativ zu Kaliumcyanat [43], während mit Chlor Dicyan gebildet wird [Reaktion (24)], das jedoch wegen der



hohen Temperatur zu 40 % zum Paracyan polymerisiert. Die Vermutung, daß die Reaktion über die Zwischenstufe des Chlorcyans läuft, wurde sowohl durch dessen Umsetzung (25) mit Kaliumcyanid in der Schmelze,

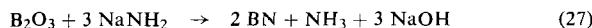


als auch durch die fast ausschließliche Bildung von Chlorcyan bei der Reaktion (26) von Chlor mit einem Unterschub an Cyanid bestätigt [43].



E. Zur Herstellung von Amiden, Nitriden, Carbiden und Sulfiden

Gewisse katalytische Effekte der Schmelze scheinen bei der Darstellung der Alkali- und Erdalkaliamide aus den Metallen und Ammoniak in flüssigen Alkalihydroxyden bei 300 bis 400 °C eine Rolle zu spielen. Bei der technischen Herstellung von Natriumamid dient dieses selbst – analog der Natriumcyanid-Herstellung – als Lösungsmittel [148]. Außer den erwähnten Elektrolyseversuchen in geschmolzenen Amiden zur Hydrazin-Bildung kann das als Hochtemperaturwerkstoff bekannte Bornitrid gemäß Gleichung (27)



in einer nahezu eutektischen Schmelze von Natriumhydroxyd und -amid dargestellt werden [149]. Nach einem zweiten Verfahren aus Bortrioxyd und Ammoniak im NaCl/KCl-Eutektikum bei 850 bis 950 °C hergestellt, schwimmt das Bornitrid als Schaum auf der Oberfläche und kann gewonnen werden, ohne daß die Schmelze durch Lösen in Wasser verbraucht wird [150]. Ebenso wie für Nitride scheinen geschmolzene Salze auch für Carbide das einzige Lösungsmittel zu sein. Die Reaktion (28) erfolgt auch hier erst, nachdem sich

[147] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl., Urban & Schwarzenberg, München 1954, Bd. 5, S. 648.

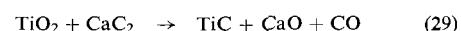
[148] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Verlag Chemie, Berlin 1928, Bd. 21, S. 253.

[149] H. Tagawa u. O. Itouji, Bull. chem. Soc. Japan 35, 1536 (1962).

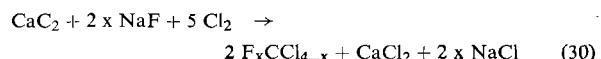
[150] L. M. Litz, DAS 1096884 (12. Jan. 1961).



das pulverförmige Gemisch verflüssigt hat. Das MgC₂ zersetzt sich weiter zu Kohlenstoff und Mg₂C₃, welches nur unterhalb 600 °C beständig ist [151]. Um das bei der Hydrolyse hauptsächlich Propin [152] liefernde Mg₂C₃ zu erhalten, setzt man daher von vornherein Natriumchlorid zur Schmelze zu. Lösungen von Calciumcarbid in Alkali- und Erdalkalihalogeniden lassen sich ebenfalls zur Synthese von Titancarbid [siehe Gl. (29,)] [153] sowie zur Reduktion von Oxyden und

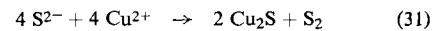


Sulfiden hochschmelzender Metalle (Cr, Ti, Zr) heranziehen [154]. Interessant ist die Reaktion (30) von Calcium- oder Aluminiumcarbid mit Alkali- oder Erdalkalihalogeniden in Gegenwart von Chlor [155], wodurch ein

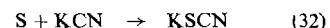


neuer Zugang zu den perhalogenierten Fluorchlormethanen möglich scheint.

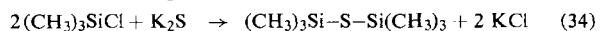
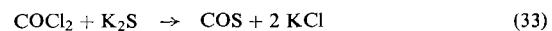
Die gute Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalisulfide in Salzschmelzen gestattet die Darstellung vieler Sulfide der Übergangselemente, die im allgemeinen schwer löslich sind und gut kristallisiert ausfallen. Mit Oxydationsmitteln wie Cu²⁺-, Fe³⁺-, Hg²⁺-Ionen und Jod werden Sulfid-Ionen nach Reaktion (31) zu elementarem Schwefel oxydiert [62]. In der entstehenden blauen



Lösung liegt der Schwefel vermutlich als zweiatomiges Molekül vor und kann mit einer Lösung von Kaliumcyanid in der gleichen Salzschmelze bis zur Entfärbung titriert werden [vgl. Gl. (32)], wie dies an Lösungen von Polysulfiden in Kaliumrhodanid gezeigt wurde [156].



Präparativ dienen Sulfide enthaltende Lösungen beispielsweise zur Darstellung des Kohlenoxysulfids aus Phosgen [Gl. (33)] und des Bis-(trimethylsilyl)-sulfids [Gl. (34)] aus Trimethylchlorsilan [157].



F. Hydrierungen

Als ein Beispiel, das die Vorteile chemischer Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten deutlich macht, möge eine Synthese von Silicium- und Borwasserstoffen dienen [158]. Bisher mußte man mit den bekannten, aber

[151] A. Schneider u. J. F. Cordes, Z. anorg. allg. Chem. 279, 94 (1955).

[152] J. F. Cordes, H. Lüdemann u. K. Wintersberger, Z. Naturforsch. 15b, 677 (1960).

[153] W. A. Barber, US.-Pat. 3078149 (19. Febr. 1963).

[154] J. Bouchard u. P. Cotton, DAS 1037146 (21. Aug. 1958).

[155] H. L. Roberts, Brit. Pat. 874099 (2. Aug. 1961).

[156] H. Lux u. H. Anslinger, Chem. Ber. 94, 1161 (1961).

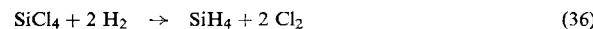
[157] M. Fild, W. Sundermeyer u. O. Glemser, Chem. Ber. 97, 620 (1964).

[158] W. Sundermeyer, DAS 1080077 (8. Aug. 1957).

teuren komplexen Hydriden des Aluminiums und Bors hydrieren, da für die Reaktionen salzartiger Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle keine Lösungsmittel gefunden werden konnten. Bekanntlich lösen sich diese aber in geschmolzenen Salzen, z. B. in einer LiCl/KCl-Schmelze bei 400 °C (vgl. Abschn. III). Werden durch die Lösung Silicium- oder Borhalogenide geleitet, so tritt augenblicklich ein Halogen-Wasserstoff-Austausch (35) ein.



Voraussetzung für die Reaktion (35) scheint die Anwesenheit der Hydrid-Ionen zu sein. Betreibt man in der gleichen Schmelze eine Elektrolyse mit einer von Wasserstoff umspülten Kathode, so bildet sich über das abgeschiedene Lithium laufend neues Lithiumhydrid. Die Bruttogleichung (36) der Reaktionsfolge, die umgekehrt explosionsartig ablaufen würde, lautet daher:



Das bei der Elektrolyse gleichzeitig anfallende Chlor kann wieder zur Herstellung von Siliciumtetrachlorid verwendet werden. Der spätere Vorschlag [159], direkt mit einer Silicium- bzw. Bor-Anode zu arbeiten, scheint sich wegen des erforderlichen sehr reinen Anodenmaterials nicht verwirklichen zu lassen. Auch zur Darstellung von Diboran und zur Hydrierung teilweise alkylierter Silane kann das beschriebene

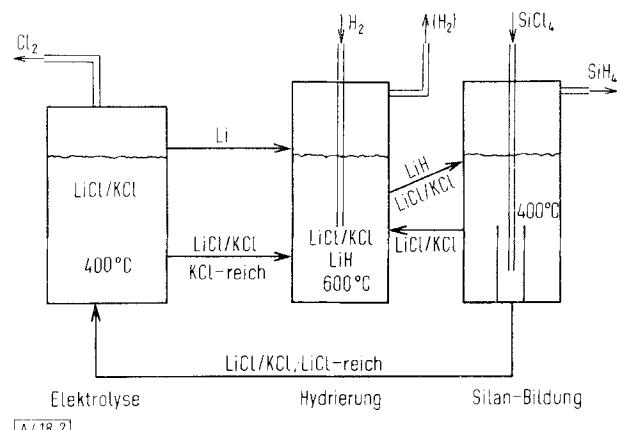


Abb. 2. Schema zur Monosilan-Synthese nach Sundermeyer.

Das in einer üblichen Zelle bei 400 °C elektrolysierte Lithium fließt in die zur schnelleren Reaktion bei ca. 600 °C arbeitende Hydriereinheit. Um die thermische Zersetzung der Silicium- oder Borwasserstoffe zu unterdrücken, wird die dritte, die Silan-Einheit, wieder bei 400 °C betrieben. Zudem bietet dies den Vorteil, daß die alkalihydrid-haltige Lösung durch reine Konvektion zur dritten Stufe transportiert werden kann. Die an Lithiumchlorid angereicherte Schmelze wird wieder der Elektrolyse zugeführt. Das Verfahren wird seit einigen Jahren in einer wartungsfrei arbeitenden Versuchsanlage [161] mit über 90-proz. Umsatz und fast quantitativer Ausbeute durchgeführt [162]. Wegen des bei der thermischen Zersetzung von

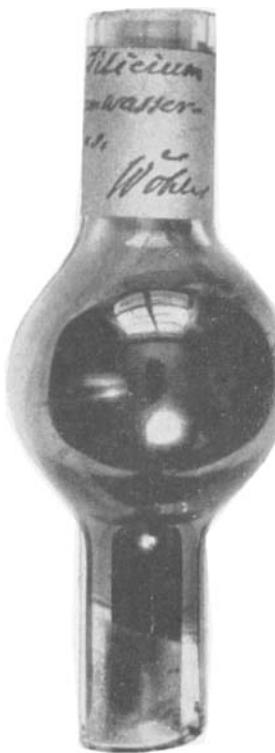


Abb. 3. Zur Herstellung des Siliciums aus Siliciumwasserstoff durch Wöhler, 1857. (Photo: O. J. Lieder.)

Verfahren herangezogen werden. Beispielsweise erhält man aus Dimethyldichlorsilan Dimethylsilan, ein wichtiges Ausgangsprodukt für Dimethylchlorsilan.

Die kontinuierliche oder diskontinuierliche Reaktionsführung in einem Reaktionsgefäß gelang in technischem Maßstab nicht [158, 160]; jedoch kam es durch Weiterentwicklung einer früher erwähnten dreiteiligen Apparatur (Dreischenkelrohr) [158] zur heute verwendeten technischen Anlage [161] (siehe Abb. 2).

Nachrichten
von der G. A. Universität und der Königl.
Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

October 12. № 18. 1857.

Königliche Gesellschaft der Wissenschaften.

Aus einer ausführlichen Abhandlung der Hrn. G. Böff und K. Wöhler „Über neue Verbindungen des Siliciums“, welche der K. Societät am 22. September vorgelegt wurde,theilen wir folgenden kurzen Auszug mit.

1. Siliciumwasserstoffgas. Diese Verbindung, merkwürdig durch die Eigenschaft sich an der Luft von selbst zu entzünden, entsteht, wenn ein starker elektrischer Strom durch siliciumhaltiges Aluminium als positiven Pol in eine Lösung von Chlor-natrium geleitet wird. Ihre quantitative Zusammensetzung ist noch unbestimmt, da es bis jetzt noch nicht gelang sie rein und frei von beigemengtem Wasserstoffgas zu erhalten. Nur so viel scheint festzustehen, daß der mit dem Silicium verbundene Wasserstoff eine Verdichtung erlitten hat. Ihre Bildung und der paradoxe Umstand, daß in diesem Hülle an beiden Polen nur Wasserstoffgas auftritt, beruht darauf, daß sich an den positiven Polen gleichzeitig Chloraluminium und Thionerde bilden, welche letztere mit ersterem zu einem basischen Salz verbunden aufgelöst bleibt. Siliciumhaltiges Aluminium als negativer Pol angewandt, bildet kein Siliciumwasserstoffgas. Dagegen entsteht es, wie wohl stets mit so viel freiem Wasserstoffgas gemengt,

21

[159] E. Enk u. J. Nickl, DAS 1092890 (17. Nov. 1960).

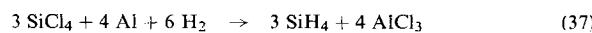
[160] W. Sundermeyer u. O. Glemser, Angew. Chem. 70, 625 (1958).

[161] Diese Aufgabe führte Dr. L. M. Litz, Union Carbide Corporation, Parma (Ohio), mit großem persönlichen Einsatz und großer Erfahrung durch. Der Verfasser dankt für die Mitteilung der Ergebnisse.

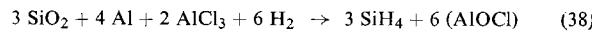
[162] Monosilan läßt sich jetzt zu einem Drittel des bisherigen Preises herstellen. Die derzeitige Versuchsanlage könnte den gesamten amerikanischen Bedarf an Reinstsilicium decken.

Trichlorsilan auftretenden Gleichgewichts, der besseren Reinigungsmöglichkeit von Monosilan und dessen günstiger Zerlegung zu Silicium, genießt dieser Weg zu Reinstsilicium gewisse Vorteile.

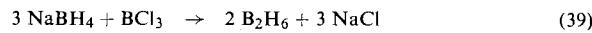
Es sei erwähnt, daß das neue Verfahren zufällig seinen Anfang im gleichen Institut nahm, aus welchem *Friedrich Wöhler* über die erste Darstellung des Monosilans genau 100 Jahre früher berichten konnte [158, 163]. Auch *Wöhler* zerlegte das Silan thermisch zu Silicium, wie ein von ihm eigenhändig beschriftetes Rohr aus der Institutssammlung zeigt (siehe Abb. 3). Entsprechend der technischen Bedeutung gibt es weitere interessante Methoden zur Erzeugung von Silicium- und Borwasserstoffen in geschmolzenen Salzen. Während man durch Reduktion von Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff in Gegenwart von Aluminium in einer $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ -Schmelze gemäß Gleichung (37) bei Normaldruck nur Spuren Monosilan erzielt [43], gelingt bei



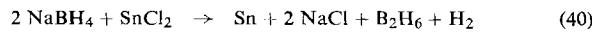
750 atm ein Umsatz von 84 %. Bei diesen hohen Drucken im Schüttelautoklaven kann auch Siliciumdioxyd reduziert werden [siehe Gl. (38)] [164]. Analog



reagieren Bortrioxyd oder Borate zu Diboran [165]. Abgesehen von der erwähnten Elektrolyse von Natriumborhydrid in Salzschmelzen [108] läßt sich Diboran auch durch Reaktion von Alkaliborhydriden mit Lewis-Säuren darstellen, z. B. mit Chlorwasserstoff oder günstiger mit Borhalogeniden im Alkalichlorid/Aluminiumchlorid- oder Alkalichlorid/Zinkchlorid-System [166], wie Gleichung (39) zeigt.



Bei einer weiteren in der Schmelze ablaufenden Reaktion geht man von Alkaliborhydrid und Zinn(II)-chlorid aus [167]. Während Diboran und Wasserstoff unzersetzt entweichen, scheidet sich das Zinn flüssig ab [Gl. (40)].



Zu erwähnen sind schließlich noch einige Verfahren, die, ähnlich wie die Natriumcyanid- und Natriumamid-Bildung, befriedigend erst im Schmelzfluß ablaufen und bei denen das Endprodukt selbst die Schmelze bildet. Das als Oxydans in der Raketentechnik verwendete Lithiumperchlorat wird nach Gleichung (41) dargestellt und dann geschmolzen abgezogen [168]. Ebenso kann Lithiumnitrat aus Ammoniumnitrat



erzeugt werden [169]. Ammoniumberylliumfluorid zersetzt man vorteilhaft zu Berylliumfluorid durch Eintragen in geschmolzenes Berylliumfluorid bei 900 °C [Gl. (42)] [170].



[163] *F. Wöhler*, Nachr. königl. Ges. Wiss. Göttingen, vom 12. Oktober 1857.

[164] *H. L. Jackson, F. D. Marsh u. E. L. Muettteries*, Inorg. Chem. 2, 43 (1963).

[165] *A. L. McClelland*, US.-Pat. 3088804 (7. Mai 1963).

[166] *J. P. Faust*, US.-Pat. 3019083 (30. Jan. 1962).

[167] *W. Jeffers*, Chem. and Ind. 1961, 431.

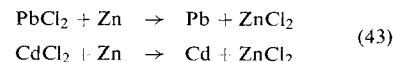
[168] *D. R. Stern*, US.-Pat. 2929680 (22. März 1960).

[169] *D. R. Stern*, US.-Pat. 2959463 (8. Nov. 1960).

[170] *A. R. S. Gough u. E. W. Bennet*, Brit. Pat. 833808 (27. April 1960).

G. Reaktionen mit Metall-Suspensionen

Relativ wenig ist über Reaktionen von Metall-Suspensionen oder -Lösungen in Salzschmelzen bekannt. Einige quaternäre Systeme von je zwei Metallen und ihren Halogeniden wurden mit ihren Gleichgewichten in Alkalimetallchlorid-Schmelzen gemessen. Oftmals liegen die Gleichgewichte weitgehend auf der „rechten“ Seite, beispielsweise bei der heftigen Reaktion (43) von Zink



mit verschiedenen Metallchloriden. Spektralreines Blei oder Cadmium werden abgeschieden [171]. Blei wird auch durch Cadmium aus Bleichlorid niedergeschlagen.

Die unter Erwärmung des Pulvers beginnende Reaktion von Quecksilber(II)-chlorid mit Zink steigert sich beim Schmelzpunkt zur Explosion. Gleches wird von der Reaktion des Aluminiums mit Zinkchlorid berichtet [172]. Auch Zinn(II)-chlorid und Zink [173] sowie Zinn(IV)-chlorid und Aluminium [43] reagieren in Salzschmelzen heftig unter Abscheidung metallischen Zinns.

Dafür, daß die Reaktionen oftmals recht vollständig ablaufen, ist zumeist die Entfernung einer Komponente als flüssige Phase oder Dampf verantwortlich. Bei Zugabe von Calcium zu einer Lithiumchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze beispielsweise destillieren Alkalimetalle ab [43]. Diese werden auch aus den Alkalifluoriden durch Magnesium und Calcium [174], sowie durch Uran, Zirkon und Yttrium freigesetzt.

Technisch wird die Reduktion mit Metallen bei der Titanerzeugung verwendet. So wird Titanetrachlorid in Schmelzen von Alkali- oder Erdalkalichloriden, in denen Natrium [175] oder Lithium [176] gelöst ist, eingeblassen. Das Titan fällt als feines Pulver oder als Schwamm an. Wird die Reduktion mit Magnesium durchgeführt, so erhält man eine Magnesium-Titan-Legierung, die später über 750 °C gespalten wird [177]. Analog werden Niob und Tantal gemäß Gleichung (44)



mit Natrium aus den Doppelfluoriden gewonnen [178]. Durch Aluminium werden Uran [179] und Zirkonium aus ihren Chloriden gefällt. Reduziert man das Zirkonium nur partiell, so kann man eine Trennung vom nicht reagierenden Hafniumtetrachlorid erreichen [180]. Große technische Bedeutung wird vermutlich das Subchlorid-Verfahren zur elektrothermischen Alumi-

[171] *J. I. Jelagina u. A. P. Palkin*, J. anorg. Chem. (russ.) 2, 873 (1957).

[172] *A. P. Palkin u. O. K. Belusow*, J. anorg. Chem. (russ.) 2, 1620 (1957).

[173] *G. G. Urazow u. M. A. Sokolowa*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, 1940, 739.

[174] *I. M. Dubrowin u. A. K. Jevszejew*, Atomenergie (russ.) 9, 414 (1960).

[175] *J. Smolenski, J. C. Hannam u. A. L. Leach*, J. appl. Chem. 8, 375 (1958).

[176] *M. P. Neipert u. R. D. Blue*, Brit. Pat. 863428 (22. März 1961).

[177] *W. Schaller, A. Ehringfeld u. P. Tillmann*, DAS 1061081 (9. Juli 1959).

[178] DAS 1141794 (27. Dez. 1962), National Research Corp.

[179] *R. H. Moore, J. R. Morrey u. E. E. Voiland*, J. physic. Chem. 67, 744 (1963).

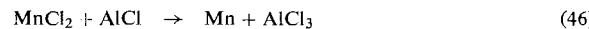
[180] *I. E. Newnham*, US.-Pat. 2916350 (8. Dez. 1959).

niungsgewinnung erlangen [181]. Hierbei wird Aluminium mit gasförmigem Aluminiumchlorid oder in einer Natriumchlorid / Aluminiumchlorid - Schmelze endotherm nach Gleichung (45) zum Aluminiumsubchlorid umgesetzt.



setzt. Bei 1200 °C liegt das Gleichgewicht zu 98 % auf der rechten Seite [182].

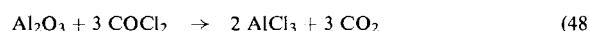
Bringt man den Subchlorid-Dampf bei 700 °C in einem gesonderten Reaktionsgefäß in intensiven Kontakt mit flüssigem Aluminium oder mit der eben genannten Schmelze, so scheidet sich in Umkehrung der Reaktion (45) reines Aluminium ab. Besonders vorteilhaft ist, daß man zur Erzeugung des Subchlorids auch aluminiumreiche Verbindungen oder Legierungen verwenden kann, die beispielsweise durch Reduktion von Bauxit mit Koks [183] oder bei der direkten Elektrolyse von Bauxit in Kryolith-Schmelze unter Umgehung des Bayer-Aufschlusses anfallen. Bis zu einem hohen Grad kann so Aluminium mit Aluminiumchlorid aus einer Legierung extrahiert werden, bevor nennenswerte Mengen anderer Metalle mit übergetragen werden, da bereits gebildetes Subchlorid mit eventuellem Fremdmittalchlorid gemäß Gleichung (46) reagiert [184].



Während die Reaktion (47) von Aluminiumoxyd mit Kohlenstoff und Aluminiumchlorid in einer Natriumchlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze mit anschließender Aluminium-



Abscheidung nur schwer durchzuführen ist, läßt sich Aluminiumoxyd bei niedrigeren Temperaturen (550 bis 900 °C) in einer Alkalichlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze mit Phosgen zu Aluminiumchlorid umsetzen, [Reaktion (48)], das rein



aus der Schmelze sublimiert. Diese Reaktion wird am günstigsten in der Wirbelschicht durchgeführt [185] und ist ein erstes Beispiel für eine durch geschmolzene Salze katalysierte Reaktion.

VI. Salzschmelzen als Katalysatoren

Nach mehreren Gesichtspunkten scheinen geschmolzene Elektrolyte als Reaktionsmedien insbesondere für organische Substanzen geeignet. Einmal lassen sich wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit Reaktionswärmen rasch abführen, während an festem Trägermaterial lokale Überhitzung und damit verbundene autokatalytische Zersetzung oft unvermeidlich ist. Zum anderen bleiben katalytisch aktive Stoffe dauernd wirksam und werden nicht mit den Reaktionsprodukten entfernt. Schließlich ist die Schmelze mit Zersetzungsprodukten meist nicht mischbar, so daß diese leicht zu entfernen sind, während die große Oberfläche fester Träger alsbald blockiert und unwirksam werden kann. Außerdem führen Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten durch deren polarisierende

[181] Zusammenfassung bei E. Hermann, Aluminium 37, 143, 215 (1961).

[182] P. Weiß, Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 3, 241 (1950).

[183] F. W. Southam, Belg. Pat. 621068 (4. Febr. 1963).

[184] J. P. McGeer, Belg. Pat. 621069 (4. Febr. 1963).

[185] J. Hille u. W. Dürrwächter, Angew. Chem. 72, 850 (1960).

Kräfte meist zu ganz anderen Endprodukten als am festen Katalysator.

Man vermutet, daß ionische Schmelzen einen ähnlichen Katalysemechanismus aufweisen wie die entsprechenden Metalle selbst [186]. Es liegen ein Gitter positiv geladener Atome mit frei beweglichen Elektronen bzw. in der ionischen Flüssigkeit Kationen, „verdünnt“ mit Anionen, vor. Eine ähnliche „Verdünnung“ findet man bei vielen aktivierten festen Katalysatoren. Allerdings sind wegen der wechselnden Kationenabstände in der Schmelze mehr Produkte zu erwarten als bei festen Katalysatoren mit diskreten Gitterabständen.

Der Schmelzpunkt des oder der katalytisch wirksamen, beständigen Salze muß möglichst tief, auf jeden Fall unter 500 °C liegen. Neben den rein ionischen, auch in binären und ternären Systemen hoch schmelzenden Salzen zeigen vor allem die Salze eine hohe katalytische Aktivität, deren Kationen in zwei oder mehreren Wertigkeiten auftreten; das sind meist Salze der Übergangsmetalle. Da diese teilweise ausgeprägt kovalent sind, also „Molekülschmelzen“ bilden, mischt man sie mit Alkali- oder Erdalkalihalogeniden; die ursprünglichen Molekülstrukturen werden zu komplexen Ionen aufgelöst (Solvatation). Weiterhin muß das Salz mit den Reaktionsteilnehmern eine Zwischen- oder Additionsverbindung bilden können.

A. Katalysierte Chlorierungen

Beim Chlorieren von Kohlenwasserstoffen treten meist erhebliche Reaktionswärmen auf, die zu lokalen Überhitzungen und damit zu Fehlreaktionen führen können. Abgesehen vom Vorteil der guten Chlor-Löslichkeit läßt sich in der Schmelze die Temperatur in engen Grenzen einstellen. Partielle Chlorierungen verlaufen daher gezielt und wegen der guten Verdünnung ohne Explosionsgefahr.

Während man bei der Reaktion von Acetylen mit Chlor (1:1) und Tetrachlorkohlenstoff zur Verdünnung bei 175 bis 250 °C in einer Eisen(III)-chlorid enthaltenden NaCl/AlCl₃-Schmelze ein Gemisch von Äthylenchlorid, Tetrachloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff erhält [187], setzt sich Äthylenchlorid bei 400 bis 480 °C zu 1.1-Dichloräthylen (20 %), 1.2-Dichloräthylen (22 %), Trichloräthylen (29 %) und anderen Chlorierungsprodukten um. Wird das Verhältnis von Äthylenchlorid zu Chlor auf 0,55 bis 0,75:1 erniedrigt, dann wird bei ca. 350 °C vorwiegend 1.1.2-Trichloräthan (etwa 50 %) gebildet [188]. Äthan und Chlor (1:3) liefern in einer CuCl₂-haltigen Schmelze aus Natrium- und Aluminiumchlorid bei 400 °C Äthylenchlorid (46 %), Vinylchlorid (22 %) (durch HCl-Abspaltung aus entstandenem 1.1- oder 1.2-Dichloräthan) und Methylchlorid (4 %) [189]. Gezielter verläuft die Chlorierung von Benzol bei 200 bis 250 °C in einer NaCl/AlCl₃/FeCl₃-Schmelze. Mit mehr als 88-proz. Umsatz und ebenso hoher Ausbeute wird Monochlorbenzol beim einmaligen, getrennten Einleiten der Dämpfe erzeugt. Nur ca. 10 % höher chlorierte Produkte werden gebildet, vor allem Dichlorbenzol. Je niedriger die Arbeitstemperatur und je kürzer die Kontaktzeit ist, desto günstiger liegt das Verhältnis des mono- zum polysubstituierten Produkt [190, 191].

[186] N. E. Norman u. H. F. Johnstone, Ind. Engng. Chem. 43, 1553 (1951).

[187] J. H. Reilly, US.-Pat. 2140551 (20. Dez. 1938).

[188] J. H. Reilly, US.-Pat. 2140548/9 (20. Dez. 1938).

[189] J. H. Reilly, US.-Pat. 2140547 (20. Dez. 1938).

[190] J. H. Reilly, US.-Pat. 2140550 (20. Dez. 1938).

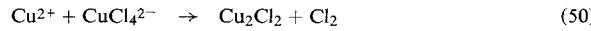
[191] O. Glemser u. K. Kleine-Weischede, Liebigs Ann. Chem. 659, 17 (1962).

Da die Dampfphasen-Chlorierung von Methan zu Methylchlorid schwer zu beherrschen ist, wurde die Reaktion schon früh in Salzschmelzen erprobt. Insbesondere wurden geschmolzenes Kaliumhydrogensulfat, Zinkchlorid sowie Alkali- und Erdalkalichloride verwendet, in denen größere Mengen Eisen(III)-chlorid oder Kupfer(II)-chlorid gelöst waren.

Bei 320°C (Molverhältnis $\text{CH}_4:\text{Cl}_2 = 2:1$) wird Methylchlorid mit 50-proz. Ausbeute neben sehr wenig Methylenchlorid und Chloroform erhalten [192]. Die Chlorierung kann auch in Kaliumchlorid/Kupferchlorid (70 Mol % CuCl) durchgeführt werden, wenn man bis 48 % des Kupfer(I)-chlorids zum Kupfer(II)-chlorid aufchloriert; dieses – nicht aber eventuell freigesetztes Chlor – wirkt dann etwa nach Reaktion (49) mild chlorierend [193]. Zum Regenerieren des



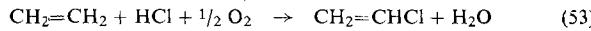
Bades werden Chlor oder Chlorwasserstoff und Sauerstoff eingeblasen. Unter 20 Mol-% Kupfer(II)-chlorid wird bei 450°C nur wenig umgesetzt, was dadurch erklärt wird, daß in einer 30 Mol-% Kaliumchlorid enthaltenden Schmelze bis zu 21,4 Mol-% des Kupfer(II)-chlorids als K_2CuCl_4 gebunden sind. Der sehr geringe Chlor-Partialdruck über der Schmelze mit weniger als 20 Mol-% CuCl_2 stützt diese Anschauung. Untersuchungen des ternären Systems $\text{KCl}/\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$ und der über der Schmelze herrschenden Chlor-Partialdrucke lassen den Schluß zu, daß das Chlor durch die Reaktion (50) zur Verfügung gestellt wird [194].



Unbefriedigend bei allen Chlorierungen organischer Substanzen ist, daß die Hälfte des eingesetzten Chlors als Chlorwasserstoff anfällt. Dieser Nachteil kann insbesondere beim Arbeiten im Alkalichlorid/Kupferchlorid- oder Alkalichlorid/Eisenchlorid-System vermieden werden, indem gleichzeitig Sauerstoff dem Chlor beigemischt wird [Reaktion (51)] oder von vornherein Chlorwasserstoff und Sauerstoff eingesetzt werden [Reaktion (52)].



Diese direkte oxydative Chlorierung bei 400 bis 550°C führt jedoch zu 40 % Tetrachlorkohlenstoff, 40 % Chloroform, 15 % Methylenchlorid und nur zu 5 % Methylchlorid. Günstiger gestaltet sich daher das oben erwähnte zweistufige Verfahren der Chlorierung mit Kupfer(II)-chlorid und Regenerieren der Schmelze durch Chlorwasserstoff und Sauerstoff [195, 196]. Ein weiteres Beispiel für eine oxydative Chlorierung, diesmal mit einer Kupferchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze auf einem festen Träger im Fließbett, bietet die Reaktion des Äthylens bei 300 bis 500°C zu 53 % Tetrachloräthylen, 23 % Trichloräthylen, 9 % Pentachloräthan und 5 % Dichloräthylen [197]. Wird mit einem Molverhältnis Äthylen:Chlorwasserstoff:Sauerstoff = 2:2:1 gearbeitet, so erhält man nach Gleichung (53) mit 61-proz. Ausbeute Vinyl-



[192] DRP. 393 550 (5. April 1924), Holzverkohlungs-Industrie AG.

[193] E. Gorin, C. M. Fontana u. A. G. Kidder, Ind. Engng. Chem. 40, 2128 (1948).

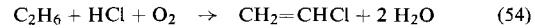
[194] C. M. Fontana, E. Gorin, G. A. Kidder u. C. S. Meredith, Ind. Engng. Chem. 44, 363 (1952).

[195] E. Gorin, U.S.-Pat. 2498 546 (21. Febr. 1950).

[196] W. T. Wdowitschenko u. N. P. Galenko, Gas-Ind. (russ.) 5, 37 (1960).

[197] L. E. Bohl, Belg. Pat. 602 842 (16. Aug. 1961).

chlorid [198]. Auch Äthan kann unter den gleichen Bedingungen zu Vinylchlorid oxychloriert werden [Reaktion (54)] [199].

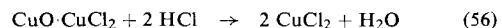


Man findet häufig in der Literatur Angaben über den Zusatz von Alkalichloriden als „Aktivatoren“ zu Kupfer- oder Zinkchlorid auf einem Träger. Hierbei entsteht eine schmelzflüssige Phase und erst dann läuft die Reaktion mit gutem Umsatz ab; außerdem wird der Dampfdruck des katalytisch wirksamen Salzes herabgesetzt.

Zum Mechanismus der oxydativen Chlorierung liegen eingehende Untersuchungen vor. So konnte festgestellt werden, daß beim Durchleiten von Luft durch eine Kaliumchlorid/Kupfer(I)-chlorid-Schmelze bis zu 75 % des Sauerstoffs absorbiert werden [200]. Es entsteht bei 350 bis 400°C die isolierbare, teils in der Schmelze gelöste Verbindung Cu_2OCl_2 , gemäß Reaktion (55). Erhöht man die Temperatur der Schmelze



dann auf 450 bis 525°C , so wird chlorfreier Sauerstoff entbunden, der so aus Luft gewonnen werden kann [201]. Mit Chlorwasserstoff reagiert $\text{CuO}\cdot\text{CuCl}_2$ zu Wasser und Kupfer(II)-chlorid [Gl. (56)]. Summiert



man die Gleichungen (55) und (56), so erhält man formal die Gleichung (57) für den Deacon-Prozeß.



Da der Deacon-Prozeß mit Kupfersalzen als Katalysatoren besonders starke Ermüdungserscheinungen durch Abwandern der Salze vom Träger zeigt – was u. a. durch ständiges Verdampfen einer Kupfer(II)-chlorid-Schmelze wettgemacht werden kann [202] – wundert es nicht, daß man sich bei dem großen Chlorbedarf einerseits, und viel vorhandenem „Abfall-Chlorwasserstoff“ andererseits, sehr intensiv mit der Verwendbarkeit von Salzschmelzen als Katalysatoren befaßt hat. Die Bemühungen schlugen sich in einer umfangreichen Patentliteratur nieder [203].

Die Problematik liegt hier – ebenso wie bei Versuchen am festen Kontakt oder bei Verwendung von Salzschmelzen auf festem Träger – darin, daß es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, die bei den notwendigen 350 bis 400°C einen Umsetzungsgrad von nur 65 bis 75 % gestattet. Nur in wenigen Fällen wird dieser theoretisch mögliche Umsetzungsgrad erreicht; dann, wenn Alkalichlorid/Kupfer(II)-chlorid- oder Alkalichlorid-Eisen(III)-chlorid-Schmelzen, sowie Chrom-, Mangan- oder Seltenerdmetall-chloride als Katalysatoren verwendet werden, die alle stabile Oxydchloride bilden. Der optimale Umsetzungsgrad wird in Salzschmelzen leicht durch guten Kontakt der Gase mit der flüssigen Phase

[198] Belg. Pat. 614 467 (27. Aug. 1962), ICI, Australia and New Zealand Ltd.

[199] W. K. Snead u. R. H. Chandley, Belg. Pat. 617 586 (31. Aug. 1962).

[200] C. M. Fontana, E. Gorin, G. A. Kidder u. R. E. Kinney, Ind. Engng. Chem. 44, 369, 373 (1952).

[201] C. M. Fontana, U.S.-Pat. 2 447 323 (17. Aug. 1948).

[202] F. Wolf, F. Runge u. R. Korn, Z. anorg. allg. Chem. 304, 48 (1960).

[203] Für die Hilfe bei der Sammlung der schwer zugänglichen Literatur von ca. 20 Patenten, die 41 Elemente als Katalysatoren und verschiedene Verfahrensweisen vorschlagen, dankt der Verfasser Herrn Dipl.-Chem. A. Kettrup.

(Anwendung eines Begasungsrührers) erreicht [43, 142]. Immer jedoch bleiben 20 bis 25 % Chlorwasserstoff und Sauerstoff im Restgas, was die Isolierung des Chlors erschwert.

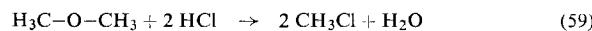
Diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man den Deacon-Prozeß in zwei Stufen durchführt [204]. Bei einer Temperatur von 350 bis 425 °C werden in einer Kupferchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze Sauerstoff (Luft) und Chlorwasserstoff eingeblasen. Es bilden sich über $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$ Wasser und Kupfer(II)-chlorid. Ist die Schmelze auf 45 bis 75 % CuCl_2 angereichert, wird sie in einer gesonderten Kammer auf 500 bis 800 °C erwärmt, wobei sie unter Rückbildung von Kupfer(I)-chlorid reines Chlor abgibt. Das Verhältnis von Chlorwasserstoff zu absorbiertem Sauerstoff soll möglichst genau 4:1 betragen, da die Konzentration der Zwischenverbindung 30 Mol-% nicht übersteigen darf. Andernfalls scheidet sich das Oxydchlorid ab. Auch der Gehalt an Kaliumchlorid soll 30 Mol-% nicht übersteigen, da sonst zu viel Kupfer(II)-chlorid komplex gebunden wird und nicht zur Zersetzung in der zweiten Stufe zur Verfügung steht.

Statt durch Temperaturerhöhung Chlor zu gewinnen, kann man in die zweite Stufe des Deacon-Prozesses auch Kohlenwasserstoffe einleiten, oder aber nach der summarischen Gleichung (58) aus Kohlenmonoxyd Phosgen erzeugen [205].



Nach neuen Untersuchungen zeigen Eisen(III)-Ionen in Salzschmelzen im Gegensatz zur wäßrigen Lösung praktisch die gleiche Oxydationsfähigkeit wie Kupfer(II)-Ionen [206], so daß deren ebenfalls erfolgreiche Verwendung als Katalysator im Deacon-Prozeß verständlich wird. Bei 430 °C wird in einer Eisen(III)-chlorid/Kaliumchlorid-Schmelze der optimale Umsatz von 70 % erreicht [207].

Für spezielle Veresterungen und Ätherspaltungen sind katalytisch wirksame Salzschmelzen mit Erfolg als Reaktionsmedium zu verwenden [208]. Methanol wird mit Chlorwasserstoff – ohne daß andere wasserentziehende Substanzen zugegen sein müssen – quantitativ zu Methylchlorid umgesetzt. Dimethyläther entsteht dabei nur in Spuren. Auch der bei der technischen Methanolsynthese anfallende und bisher kaum nutzbare Dimethyläther läßt sich in der Zinkchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze in 90-proz. Umsatz mit Chlorwasserstoff zu Methylchlorid spalten [Gl. (59)].



Früher wurde über die Reaktion von Diäthyläther mit Chlorwasserstoff in einer $\text{AlCl}_3/\text{KCl}/\text{NaCl}$ -Schmelze zum Äthylchlorid berichtet [209]. Es wurde jedoch nachgewiesen, daß Äthylchlorid durch die Umsetzung mit dem Aluminiumchlorid gebildet wurde [Gl. (60)] [208].



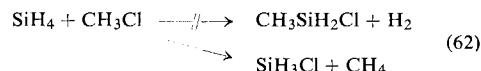
Bei der Hydrolyse von Methylchlorsilanen zur Herstellung von Methylpolysiloxanen fallen große Mengen Salzsäure an. Setzt man dagegen z. B. Dimethyldichlorsilan in einer Zinkchlorid enthaltenden Schmelze mit

- [204] E. Gorin, US.-Pat. 2418931 (15. April 1947).
- [205] E. Gorin u. C. B. Miles, US.-Pat. 2444289 (29. Juni 1948).
- [206] I. Slama, Collect. czechoslov. chem. Commun. 28, 518 (1963).
- [207] H. Krekeler u. H. Schlecht, DBP. 857633 (31. Jan. 1952).
- [208] W. Sundermeyer, Chem. Ber. 97, 1069 (1964).



Methanol um, so erhält man nach Gleichung (61) nicht nur in 80-proz. Ausbeute die gewünschten Dimethylcyclopolsiloxane, sondern auch das zur Rochow-Synthese für Methylchlorsilane notwendige Methylchlorid [208]. Nicht so gut verläuft die Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Dimethyläther.

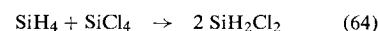
Die heute aus wärmetechnischen Gründen allgemein im Wirbelbett durchgeführte Rochow-Synthese wurde ebenfalls in verschiedenen Salzschmelzen untersucht, in der Hoffnung, ein günstigeres Ausbeuteverhältnis des Dimethyldichlorsilans zu anderen Methylchlorsilanen zu erreichen. Siliciumpulver wird dabei mit 10 % Kupferpulver und 0,5 % Zinkpulver als Katalysator in einer $\text{ZnCl}_2/\text{KCl}/\text{NaCl}$ -Schmelze bei 290 °C mit Methylchlorid umgesetzt [43, 210]. Die Dimethyldichlorsilan-Ausbeuten entsprachen trotz des quantitativ verbrauchten Siliciums nicht den Erwartungen. Der Versuch, Methylgruppen durch Reaktionen der Si–H-Bindung mit Methylchlorid an das Silicium zu binden, führt zu keinem Erfolg. In der Kupferchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze entstehen vielmehr Chlorsilane und Methan [Gl. (62)] [43].



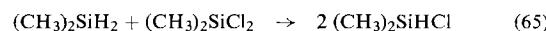
Die früher wegen der Flüchtigkeit des Aluminiumchlorid-Katalysators bei hohem Druck im Bombenrohr dargestellten Chlorsilane lassen sich auf zwei Wegen bei Normaldruck und kontinuierlich in einer $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ -Schmelze erzeugen: Leitet man ein Gemisch von Monosilan und Chlorwasserstoff (1:1) bei 120 °C ein, so erhält man nach Reaktion (63) 80 % Monochlorsilan neben anderen Chlorsilanen [211].



Um aus den wertvollen SiH-Verbindungen nicht Wasserstoff zu entwickeln, ist die Kommutierung (64) unter



sonst gleichen Bedingungen günstiger. Auch alkylierte Silane kann man so umsetzen. Auf diesem einfachen und präparativ günstigsten Weg (65) kann das Dimethyldichlorsilan dargestellt werden, das zur Synthese von α,ω -Hydridopolysiloxanen verwendet wird [43, 212].



Auch die Kohlenwasserstoff-Synthese nach Friedel-Crafts kann in Aluminiumchlorid enthaltenden Schmelzen erreicht werden, z. B. die Reaktion von Benzol und Äthylchlorid oder -bromid bei 150 bis 170 °C zu Äthylbenzol, jedoch mit vielen teerartigen Produkten [191, 213].

B. Katalysierte Abspaltungen und Anlagerungen

Allgemein gelingen Abspaltungs- und Additionsreaktionen gut in einer Zinkchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze. Gegenüber der seit einiger Zeit großtechnischen Hydrohalogenierung von Acetylen an mit Queck-

[209] J. L. Amos, US.-Pat. 2140500 (20. Dez. 1938).

[210] W. Schmidt u. K. Jost, DBP. 920187 (15. April 1954).

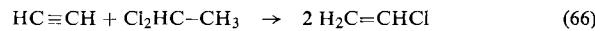
[211] W. Sundermeyer u. O. Glemser, Angew. Chem. 70, 628 (1958).

[212] W. Sundermeyer, Vortrag auf der IUPAC-Konferenz, London, September 1963.

[213] W. Sundermeyer u. O. Glemser, Angew. Chem. 70, 629 (1958).

silbersalzen beladener Aktivkohle gewinnt neuerdings die thermische Dehydrohalogenierung von 1.1- bzw. 1.2-Dichloräthan zur Herstellung von Vinylchlorid Interesse. Bei den Reaktionen macht die Wärmeführung des Prozesses Schwierigkeiten, nicht aber wenn man geschmolzene Salze verwendet. Ein weiterer Vorteil ist die Stabilisierung der Katalysatoren.

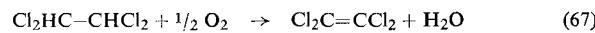
Leitet man 1.1-Dichloräthan bei 330 °C durch eine $ZnCl_2$ /KCl- oder $ZnCl_2/CuCl$ -Schmelze, so erhält man mit 97-proz. Ausbeute und einem 77-proz. Umsatz Vinylchlorid [214]. Mit 1.2-Dichloräthan ist der Umsatz jedoch niedriger, etwa 50 %. Um die Bildung von Acetylenverbindungen zu vermeiden, war ein Zusatz von 5 Gew.-% Quecksilber(II)-chlorid günstig. — Doch auch die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen gelingt mit 89-proz. Ausbeute in dieser Schmelze. Die Kombination beider Teilschritte gestattet es schließlich, aus einem Mol Acetylen und einem Mol 1.1-Dichloräthan 2 Mol Vinylchlorid darzustellen, wobei das eine Molekül den abgespaltenen Chlorwasserstoff des anderen addiert [Gl.(66)].



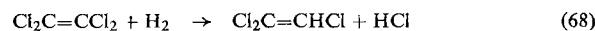
Weiterhin kann durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus n-Butylchlorid bei 400 °C in einer Zinkchlorid/Kupfer(I)-chlorid-Schmelze mit 77-proz. Umsatz Buten erzeugt werden [191]. Auch für die Chlorwasserstoff-Anlagerung an Olefine gibt es weitere Beispiele, wie die Addition an Äthylen, das in einer $NaCl/KCl/AlCl_3$ -Schmelze bei 100 °C mit 82-proz. Ausbeute Äthylchlorid bildet. Der Rest des Äthylens polymerisiert unter diesen Bedingungen.

Durch Wasserabspaltung lassen sich Olefine aus Alkoholen darstellen, am leichtesten aus tertiären. Bei 350 °C reagiert Äthanol in geschmolzenem Kupfer(I)-chlorid zu Äthylen [186], während die gleiche Umsetzung in einer $NaCl/ZnCl_2$ -Schmelze mit 98-proz. Ausbeute gezielter abläuft [191]. Auch Propylen und Buten wurden auf diese Weise dargestellt.

Symmetrisches Perchloräthylen erhält man durch Dehydrieren symmetrischen Tetrachloräthans bei 300 bis 500 °C in Gegenwart einer Kupferchlorid/Zinkchlorid-Schmelze [Gl. (67)] [215].



Bei ungenügender Sauerstoffzufuhr bildet sich gleichzeitig Trichloräthylen durch Chlorwasserstoff-Abspaltung [216]. Auch durch Reaktion des Tetrachloräthylen mit Wasserstoff lässt sich bei 300 °C Trichloräthylen darstellen [Gl. (68)] [217].



C. Verschiedene Reaktionen

Über Versuche, Normalparaffine zu kettenverzweigten zu isomerisieren, liegen ca. 25 Patente vor. Es werden Schmelzen verwendet, in denen Verbindungen vom Friedel-Crafts-Typ gelöst sind, z. B. eine Alkali-chlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze mit mehr oder minder großem Überschuß an Aluminiumchlorid [218].

- [214] W. Sundermeyer, O. Glemser u. K. Kleine-Weischede, Chem. Ber. 95, 1829 (1962).
- [215] R. Earl Feathers u. R. H. Rogerson, US.-Pat. 2914575 (27. Sept. 1956).
- [216] A. C. Ellsworth u. R. M. Vancamp, US.-Pat. 2951103 (4. Sept. 1958).
- [217] Belg. Pat. 616504 (16. Aug. 1962), Uddeholms AB.
- [218] H. A. Cheney, US.-Pat. 2342073 (15. Febr. 1944).

Auch Zusätze von Antimonchlorid [219], Zinkchlorid [220] und Nickel- und Kobaltchlorid sowie anderen Chloriden der 8. Nebengruppe haben sich bewährt [221]. Die Arbeitstemperatur liegt im allgemeinen unter 200 °C. Je langkettiger das Normalparaffin ist, desto niedriger wird die Temperatur gewählt, da sonst unerwünschte Crackreaktionen eintreten. Bei Kohlenwasserstoffen mit mehr als fünf C-Atomen arbeitet man unter 80 °C. Besonders bewährt hat sich ein geringer Chlorwasserstoff-Zusatz [222], wodurch beispielsweise die Isomerisierung von n-Butan zum Isobutan bei 141 °C mit 50-proz. Umsatz gelingt. Interesse findet dieses Verfahren zur Erhöhung der Octanzahl in Erdölfraktionen.

Besser als in der Gasphase nitriert man Paraffine in geschmolzenen Nitraten. Propan und Salpetersäure reagieren bei 372 bis 444 °C mit 11-proz. Umsatz zu Nitropropan, wobei sowohl die gute Wärmeführung innerhalb enger Temperaturgrenzen, als auch katalytische Effekte der Schmelze ausschlaggebend sind [223]. Bei der Reaktion organischer Substanzen in geschmolzenen Nitraten entstehen jedoch stets größere Mengen sehr verschiedener Oxydationsprodukte [43].

Schließlich sind geschmolzene Salze auch bei Umsetzungen des Acetylen angewendet worden. Hier stand wiederum die rasche Abführung der Reaktionswärme, welche andernfalls die Zersetzung zu Kohlenstoff und Wasserstoff bewirkt, im Vordergrund. In einer Kupfer(I)-chlorid/Aminhydrochlorid-Schmelze bilden sich aus Acetylen acyclische Polymere wie 80 % Monovinyl-acetylen und 15 % höher siedende Produkte [224]. Dagegen werden bei 500 bis 600 °C in Zinkchlorid enthaltenden Schmelzen – und zwar ausschließlich in diesen – cyclische Polymere wie Benzol (40 %), Toluol (10 %), Xylo (10 %) und Naphthalin (20 %) gebildet, neben 30 % Teerprodukten und Kohlenstoff, die leicht aus der Schmelze zu entfernen sind [225]. In der Absicht, Pyridinderivate zu synthetisieren, setzte man Acetylen mit Ammoniak bei 440 bis 550 °C ebenfalls in einer Alkali-chlorid/Zinkchlorid-Schmelze um; in 60-proz. Ausbeute wurde jedoch Acetonitril erhalten [226].

VII. Schluß

Angesichts der reichen Literatur über Untersuchungen in geschmolzenen Salzen [10], insbesondere über deren physikalisch-chemische Eigenschaften, kann der vorliegende Bericht natürlich nur zum gestellten Thema, der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in der

- [219] J. Anderson, S. H. McAllister u. W. E. Ross, US.-Pat. 2387868 (30. Okt. 1945).
- [220] C. C. Crawford u. W. E. Ross, US.-Pat. 2394752 (12. Febr. 1946).
- [221] H. A. Cheney, US.-Pat. 2279292 (14. April 1942).
- [222] T. B. Hudson u. J. D. Upham, US.-Pat. 2439301 (6. April 1948).
- [223] D. C. Coldiron, L. F. Albright u. L. G. Alexander, Ind. Engng. Chem. 50, 991 (1958).
- [224] H. Vollmann u. B. Schacke, US.-Pat. 2161645 (6. Juni 1939).
- [225] P. C. Johnson u. S. Swann, Ind. Engng. Chem. 38, 990 (1946).
- [226] R. S. Hanmer u. S. Swann, Ind. Engng. Chem. 41, 325 (1949).

präparativen Chemie, Anspruch auf annähernde Vollständigkeit erheben. Sehr aufschlußreiche Veröffentlichungen sind über die Handhabung von Schmelzen [227], Korrosionsfragen, Isotopentrennung, Elektrophorese, Polarographie, Raman- und IR-Aufnahmetechnik, Chromatographie, Gaschromatographie (Schmelze als stationäre Phase), Kryoskopie und Analytik in Salzschenzen als Lösungsmittel erschienen [228, 229]. Die ionische Flüssigkeit – jetzt noch weites wissen-

[227] J. D. Corbett u. F. R. Duke in H. B. Jonassen u. A. Weissberger: *Technique of Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, New York 1964.

[228] M. Blander (Herausgeber): *Molten Salt Chemistry*. Interscience Publishers, New York 1964.

schaftliches Neuland – wird ihren Platz neben den unpolaren und wasserähnlichen Lösungsmitteln einnehmen, für präparative Ziele oftmals als das Mittel der Wahl.

Dem Direktor des anorganisch-chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, und den Farbenfabriken Bayer in Leverkusen danke ich herzlich für die großzügige Förderung meiner Arbeiten. Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Dr. F. Freund, Göttingen, für seine wertvollen und kritischen Diskussionen.

Eingegangen am 27. April 1964 [A 418]

[229] B. R. Sundheim (Herausgeber): *Fused Salts; Series in Advanced Chemistry*. McGraw-Hill.

ZUSCHRIFTEN

1.2-Benzo-5,6-dimethylcalicen

Von Doz. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. D. Seip und Dipl.-Chem. Ulf Fischer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Aus der Reihe der Kohlenwasserstoffe mit cyclischem, gekreuzt-konjugiertem π -Bindungssystem konnte das Cyclopropenyliden-cyclopentadien („Calicen“) bisher nicht synthetisiert werden.

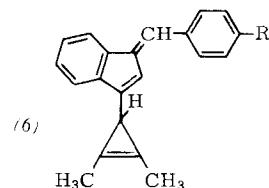
Wir haben das einfache anellierte Derivat (5) auf folgendem Weg synthetisiert [1]: Indenylmagnesiumbromid (30 mMol) liefert mit Dimethylcyclopropenylum-fluoroborat (20 mMol) in Tetrahydrofuran bei -20°C die Verbindungen (1) und (2) im Verhältnis 5:1. Das Gemisch siedet bei $68-70^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr, die Ausbeute beträgt 35 %. Die Struktur (1) ist u. a. durch das IR-Spektrum ($\nu_{\text{C=C}}$ bei 1850 cm^{-1}) und NMR-Spektrum [2,81 τ (4 H, M); 3,33; 3,63 (AB-Quartett, $J = 5,5$ Hz); 6,84 (1 H, M); 8,61 (1 H, D, $J = 5,5$ Hz); 8,02 (6 H, S)], durch die Isomerisierung zu (3) [NMR: 2,80 τ (4 H, M); 4,10 (1 H, D, $J = 2,1$ Hz); 6,83 (2 H, D, $J = 2,1$ Hz); 7,58 (1 H, S); 7,93 (6 H, S)] sowie durch die Bildung der kristallinen Derivate (6) gesichert.

Die Hydridablösung aus (1) zu (4) gelingt mit Triphenylmethyl-fluoroborat (Chloroform, 0°C , 30 min; 50–55 % Ausbeute). Die Verbindung (4) bildet farblose Kristalle, $\text{Fp} = 98-99^{\circ}\text{C}$. λ_{max} in 70-proz. $\text{HClO}_4 = 309\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2450$), 230 (17800); NMR in CF_3COOD : 1,68 (T, $J = 1,8$ Hz); 2,10–2,70 (M); 6,02 (breites Singulett); 6,86 (S); Verhältnis 1:4:2:6; in Übereinstimmung mit den für (4) erwarteten Kopplungsverhältnissen fällt bei Einstrahlung der CH_2 - oder $\text{H}(2)$ -Resonanzfrequenzen das $\text{H}(2)$ -Triplet zu einem scharfen Singulett zusammen, bzw. die Halbwertsbreite des CH_2 -Signals verringert sich auf die Hälfte [2].

Die Verbindung (4) ist eine sehr schwache Säure: bei mehrtagigem Stehen in CF_3COOD werden die Methylen-Protonen nicht nachweisbar ausgetauscht. Im Einklang damit ist (4) noch in 2-proz. HClO_4 einige Stunden beständig.

In 95-proz. Ausbeute setzt Trimethylamin oder Pyridin (5- bis 10-facher Überschuß, 10°C) aus (4) das nur in verdünnter Lösung existenzfähige, durch die Rückprotonierung zu (4) jedoch eindeutig charakterisierte Benzocalicen (5) frei; λ_{max} in Äther = 336 $\text{m}\mu$ ($\epsilon \approx 4400$), 267 ($\epsilon \approx 8300$); in Chloroform = 343 $\text{m}\mu$ ($\epsilon \approx 5000$); in n-Hexan = 335 $\text{m}\mu$ ($\epsilon \approx 4100\text{ m}\mu$). Entsprechend der geringen Acidität von (4) ist (5) eine recht starke Base: Schon mit 15-proz. HClO_4 wird (5) einer Chloroformlösung als (4) entzogen.

Die aus (1) mit 4-substituierten Benzaldehyden ($\text{R} = \text{Cl}$, OCH_3) gewonnenen Cyclopropenyl-benzofulvene (6) werden unter Bedingungen, welche die prototrope Umwandlung der Cycloheptatrienyl-benzofulvene in die Benzoesquifulvalene ermöglichen [3], nicht zu den Benzocalicen isomerisiert.



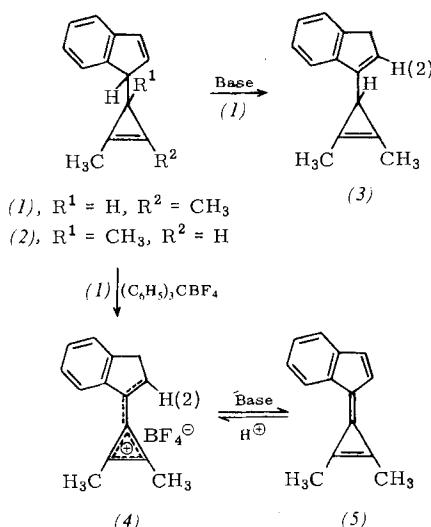
Da in $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{ONa}$ kein H/D-Austausch am Dreiring von (6) beobachtet wurde, sind hierfür nicht unbedingt thermodynamische Gründe verantwortlich.

Eingegangen am 14. Januar 1965 [Z 910]

[1] D. Seip, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1965.

[2] A. Melera u. U. Scheidegger, Varian-Laboratorium, Zürich (Schweiz).

[3] H. Prinzbach u. D. Seip, Angew. Chem. 73, 169 (1961).



Kristallstruktur von Strontiumdisilicid SrSi_2

Von Dipl.-Chem. K. Janzon, Dr. H. Schäfer und Prof. Dr. Armin Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Im Calciumdisilicid CaSi_2 sind die Siliciumatome zu einem zweidimensional unendlichen gewellten Sechseck-Verband verknüpft [1]. Dagegen treten beim Bariumdisilicid BaSi_2 [2] ebenso wie in den Alkalisisiliciden NaSi [3] und KSi [4] isolierte Si_4 -Tetraeder auf.