

260. Zur Herstellung von Reinstantimon durch Gasphasenreaktion

von A. GÄUMANN

Institut für Technische Physik der ETH, Zürich

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(2. IX. 69)

Summary. The influence of evaporation temperature, reaction temperature, gas flow, and the ratio H₂/SbCl₃ on the gas phase reaction

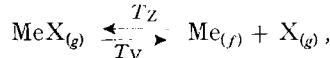


is examined under identical geometrical conditions. No reaction occurs below 650°C. At temperatures above 730°C practically all SbCl₃ is reduced to Sb metal, the velocity of reduction reaching a maximum approximately at a 30-fold hydrogen excess.

Economic production of ultrapure antimony is possible with this gas phase reaction.

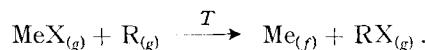
Bei der Herstellung hochreiner Stoffe muss die Rohsubstanz zur Vermeidung unkontrollierbarer Einschlüsse eine hochdisperse Phase (Gas, Lösung, Schmelze) durchlaufen. Es ist dies einer der Gründe zum Erfolg von Reinstmetallabscheidungen aus Gasphase durch thermische Zersetzung flüchtiger Verbindungen [1]. Grundsätzlich sind dabei zwei Reaktionstypen möglich, die sich phänomenologisch und apparativ kaum unterscheiden, zu deren Beurteilung jedoch verschiedene thermodynamische Werte massgebend sind.

a) Direkte thermische Zersetzung einer Verbindung ohne Reduktionsmittel. Voraussetzung ist eine genügend tiefe Zersetzungstemperatur (unter dem Smp. des Metalls); massgebend sind die Entropieverhältnisse [2]. Formal lässt sich dieser Reaktionstyp darstellen:



wobei T_Z (Zersetzungstemperatur) > T_V (Verbindungsbildung) sein muss. Erfolgreich wurde dieser Prozess u.a. zur Abscheidung von duktilem Zr, Ti, Be, Hf, Th angewandt [3].

b) Reduktion einer gasförmigen Verbindung mit einem gasförmigen Reduktionsmittel (H₂, CO, Metalldampf). Eine Beurteilung ergibt sich dabei aus der Reaktionsarbeit; formal entspricht dieser Reaktionstyp:



Neben der Gewinnung reinster Metalle aus Chloriden (Si, B, Nb, Ta, ...) [4], hat dieser Reaktionstyp in letzter Zeit bei der Abscheidung epitaxialer Schichten in der Halbleitertechnik besondere Bedeutung erlangt.

Reinstantimon spielt sowohl als Komponente der 3/5-Halbleiter (InSb), wie auch als Partner bei den als Photohalbleiter wichtigen 5/6-Verbindungen vom Typ Me₂X₃ [5] eine wichtige Rolle. Die folgenden Untersuchungen dienten einerseits der

Darstellung von hochreinem Antimon, andererseits der Abklärung der optimalen Versuchsbedingungen zu dessen Herstellung.

Vorversuche zeigten, dass sich Antimon(III)-chlorid unter Argon bis 650°C nicht zersetzt, dass aber unter denselben Bedingungen in Wasserstoffatmosphäre eine starke Metallabscheidung eintritt. Als Grundreaktion darf somit angesetzt werden:



Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen dieser Umsetzung in Funktion der Temperatur ergaben trotz strömender Versuchslenkung gute Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Werte [6].

I. Experimentelles. – Fig.1 zeigt die für alle Basismessungen verwendete Quarzapparatur.

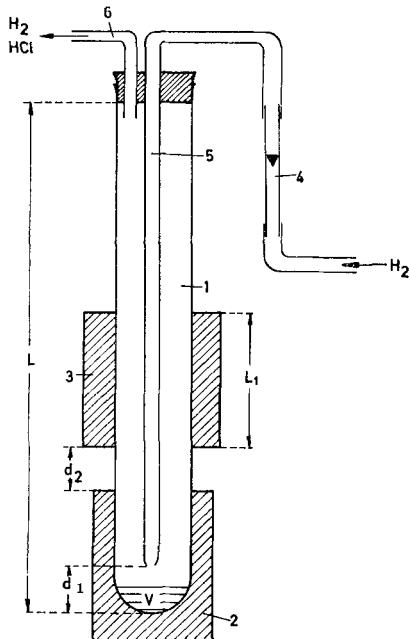


Fig. 1. Messanlage

Antimon (III)-chlorid (*purum*, SIEGFRIED) wird direkt in das senkrecht stehende Zersetzungsgefäß (1) aus Klarquarz (Länge L 800 mm, Innendurchmesser 47 mm) eingebracht (V) und durch den Aussenofen (2) auf die gewünschte Verdampfungstemperatur (T_1) aufgeheizt. Ein zweiter unabhängig regelbarer Ofen (3) erhitzt die 150 mm lange Zersetzungszone (L_1). Der gereinigte Wasserstoff strömt durch das Rotameter (4) und das zentrale, unten leicht verengte Quarzzuleitungsrohr (5) bis knapp über das Reaktionsgut (d_1). Reaktionsgase (HCl) und überschüssiger Wasserstoff gelangen über das Ausgangsrohr (6) in die alternierend eingesetzten Titriervorlagen.

Die Umsetzungsverhältnisse wurden durch laufende Titration des entstandenen HCl mit NaOH bestimmt; nach Versuchsabbruch wurde zusätzlich das entstandene Antimonmetall gewogen. Beide Messungen stimmten jeweils ausgezeichnet überein.

Apparative Faktoren wie Druck, Rückstan und Rücklaufbedingungen können bei unseren Versuchen als apparative Konstanten betrachtet werden. Als Versuchsvariablen bleiben:

1. Verdampfungstemperatur (T_1), massgebend für die Abdampfgeschwindigkeit des $SbCl_3$.
 2. Reaktionstemperatur (T_2).
 3. Strömungsverhältnis (G), gegeben durch die pro Zeiteinheit zugeführte Gasmenge (ml H_2 /min).
 4. Mischverhältnis $H_2/SbCl_3$, (Molverhältnis (M) oder Molenbruch $SbCl_3(x)$).
- Als abgeleitete Werte daraus:
1. Ausbeute (M), entsprechend der pro Zeiteinheit abgeschiedenen Metallmenge (mg Sb/min).
 2. Umsetzungsgrad (α), als Verhältniszahl zwischen der total eingebrachten Metallmenge und der daraus im dynamischen Gleichgewicht abgeschiedenen Menge.

In Vorversuchsreihen wurden der Einfluss der Reaktionstemperatur auf T_1 (Abstrahlung, Vorwärmung des Wasserstofes) und die Reproduzierbarkeit geprüft. Tabelle 1 zeigt eine derartige Messfolge bei $T_1 = 200^\circ\text{C}$, $T_2 = 750^\circ\text{C}$, $G = 190 \text{ ml } H_2/\text{min}$.

Tabelle 1. Reproduzierbarkeit

M_{max} mg Sb/min	Streuung %	M_{gl} mg Sb/min	Streuung %
156	+ 1,3	151,0	+ 0,65
160	+ 3,9	154,0	+ 2,67
147	- 4,5	146,0	- 2,67
154	± 4,2	150,0	± 2,67 Mittelwerte

M_{max} = kurzzeitig (5 min) erhaltene maximale Ausbeute pro Minute

M_{gl} = durchschnittlich im linearen Steilanstieg pro min erreichte Ausbeute

Eine totale Streuung von 5% scheint bei der recht grossen Zahl in ihrer Wirkung schlecht beurteilbarer Versuchsvariablen sehr befriedigend.

Der Einfluss der verschiedenen Versuchsgrössen wurde anhand von Zeit/Ausbeutekurven beurteilt. Im Prinzip zeigen alle diese Kurven den in Figur 2 dargestellten, S-förmigen Verlauf. Sie lassen sich in die folgenden 3 Äste aufspalten:

A: Anlaufstück der Kurve, Dauer: t_A ;

B: Mittelast (dynamische Gleichgewichtslage in der Reaktionszone), Dauer: $t_R - t_A$;

R: Ausklingteil, gesteuert durch Rücklaufverhältnisse usw.;

Me: % Metall, abgeschieden während des Gleichgewichtsteiles, also in der Zeit $t_R - t_A$.

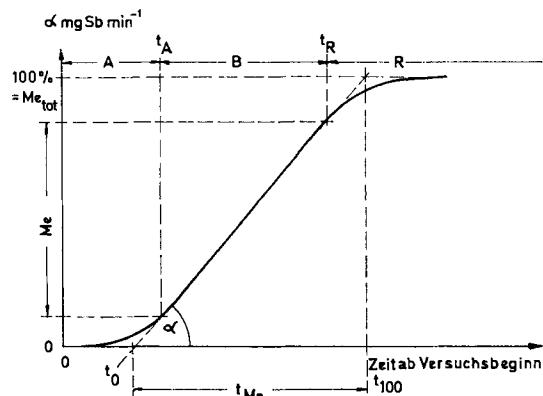


Fig. 2. Zeit/Ausbeutekurve

Die beidseitige Extrapolation der Gleichgewichtsgeraden bis zur Zeitachse (t_0) und der 100%-Ausbeutegrenze (t_{100}) ergibt die Zeit t_{Me} , die zur quantitativen Reduktion des vorgelegten Antimonchlorids unter den gegebenen Gleichgewichtsbedingungen benötigt würde. Entsprechend der Einwaage verändert sich dementsprechend auch die Grösse des Mittelteils, während A und R davon kaum beeinflusst werden.

Daraus folgt: $Mc_{tot}/t_{Me} = Mc/(t_R - t_A) = \operatorname{tg}\alpha = \text{Umsetzungsgeschwindigkeit}$.

II. Messergebnisse. – 1. *Einfluss der Verdampfungstemperatur T_1* . Durch Konstanthalten von Wasserstoffströmung (190 ml/min), Einwaage (20000 mg SbCl₃) und aller geometrischen Faktoren wurde der Einfluss der Verdampfungstemperatur bei zwei konstanten Temperaturen ($T_2 = 730^\circ\text{C}$ bzw. 850°C) bestimmt (Tabelle 2 und Fig. 3).

Tabelle 2. *Einfluss der Verdampfungstemperatur T_1*

$T_2 = 730^\circ\text{C}$			$T_2 = 850^\circ\text{C}$		
T_1 $^\circ\text{C}$	t_{Me} min	α	T_1 $^\circ\text{C}$	t_{Me} min	α
231	47	226,5	150	536	20,5
231	49	217,5	180	330	33,1
218	61	175,0	200	206	53,6
200	112	95,3	220	119	95,6
190	143	74,6			
180	170	62,7			
165	228	46,8			
140	335	31,9			
120	1200	8,9			
100	3500	3,05			

Tabelle 3. *Einfluss der Reaktionstemperatur T_2*

$T_1 = 200^\circ\text{C}$				$T_1 = 180^\circ\text{C}$			
T_2 $^\circ\text{C}$	Einwaagen Met _{tot} mg	t_{Me} min	α	T_2 $^\circ\text{C}$	Einwaagen Met _{tot} mg	t_{Me} min	α
	SbCl ₃ mg				SbCl ₃ mg		
600	8000	15000	—	710	10675	20000	107,0
650	10675	20000	—	730	10675	20000	178,0
685	10675	20000	144	74,2	750	10675	20000
710	8000	15000	84	95,3	750	10675	20000
730	10675	20000	65	164	800	10675	20000
750	13345	25000	86	155			
750	8000	15000	53	151			
750	8000	15000	52	154			
750	8000	15000	55	148			
775	10675	20000	98	109			
800	10675	20000	110	97			
850	10675	20000	111	61			

2. *Einfluss der Reaktionstemperatur T_2* . Bei Verdampfungstemperaturen (T_1) von 200°C, bzw. 180°C, konstantem Wasserstoffdurchfluss (190 ml/min bei 20°C) und identischen geometrischen Verhältnissen wurden Reaktionsgeschwindigkeiten bei Temperaturen T_2 zwischen 600–850°C bestimmt (Tabelle 3, Figur 4).

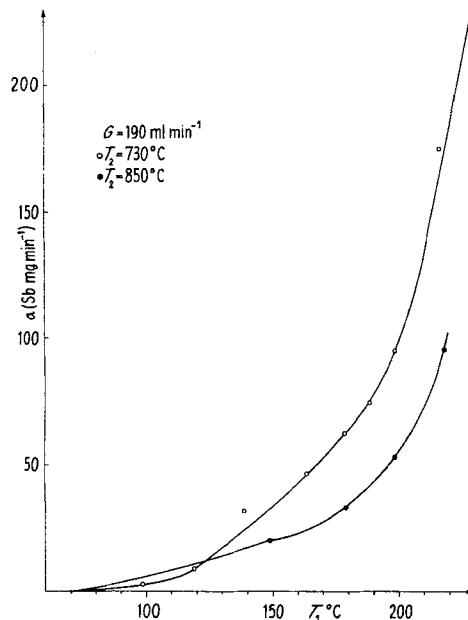
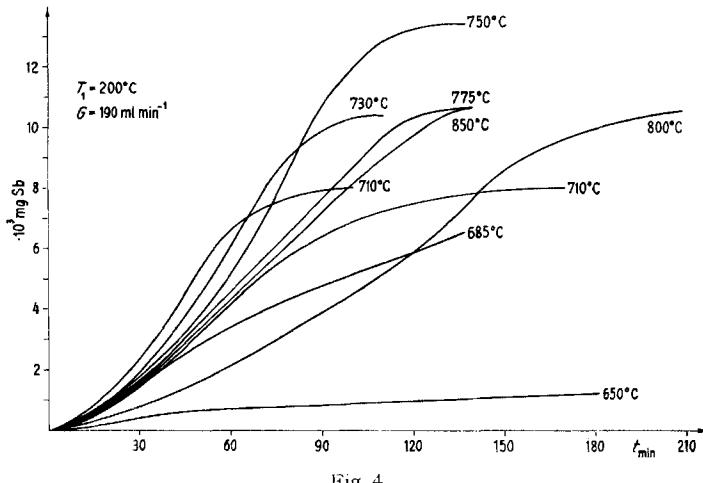
Fig. 3. Einfluss der Verdampfungstemperatur T_1 

Fig. 4

3. Strömungseinfluss. Bei konstanten Temperaturbedingungen ($T_1, T_2 = \text{konst.}$) kann eine Veränderung des Wasserstoffdurchflusses (ml/min) aus drei Gründen eine Verschiebung der Ausbeute bewirken:

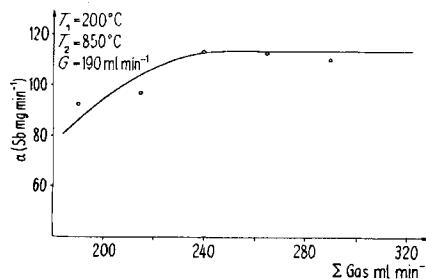
- Veränderung der Aufenthaltszeit in der Reaktionszone (t_R).
- Veränderung der pro Zeiteinheit in den Reaktionsraum transportierten Menge SbCl_3 .
- Verschiebung des Mischverhältnisses im Reaktionsraum zwischen den beiden Reaktionspartnern (H_2/SbCl_3).

Wird bei konstanten Temperaturbedingungen eine konstante Wasserstoffmenge pro Minute eingeblasen, durch Stickstoffzuschläge jedoch die Gasströmungsgeschwindigkeit verändert, kann, da das molare Mischverhältnis $H_2/SbCl_3$ in der Gasphase konstant bleibt, der Strömungseinfluss allein festgestellt werden.

Messungen, bei $T_1 = 200^\circ\text{C}$, $T_2 = 850^\circ\text{C}$ und 190 ml H₂/min ergaben die Werte von Tabelle 4 und Figur 5.

Tabelle 4. *Strömungseinfluss allein*

N_2 ml/min	Gas tot. ml/min	t_{Me} min	α mg Sb/min
–	190	117	92,6
25	215	82	96,8
50	240	76	113,1
75	265	76	113,2
100	290	78	110,3

Fig. 5. *Strömungseinfluss allein*

4. *Mischverhältnis $H_2/SbCl_3$.* Durch Versuche mit verschiedenen Stickstoff-Wasserstoffmischungen bei konstanter Gesamtgasströmungsgeschwindigkeit kann der Einfluss des molaren Mischverhältnisses $H_2/SbCl_3$ im Reaktionsraum bestimmt werden.

Tabelle 5. *Einfluss des Mischverhältnisses $H_2/SbCl_3$*

N_2 ml/min	H_2 ml/min	t_{Me} min	α	M $H_2/SbCl_3$	x $SbCl_3$
–	190	117	92,6	35,4	0,0275
38	152	99	112,1	28,3	0,0354
78	112	119	93,5	20,8	0,0458
116	74	152	71,7	13,4	0,0678

M = molares Mischverhältnis der Reaktionspartner.

x = Molenbruch $SbCl_3$.

Bei $T_1 = 200^\circ\text{C}$; $T_2 = 850^\circ\text{C}$; und einer Gasströmung von 190 ml/min wurden die Ergebnisse der Tabelle 5 und der Figur 6 erhalten.

III. Diskussion. – In Übereinstimmung mit Literaturangaben fanden wir, dass bis ca. 650°C keine Reaktion stattfindet. Zwischen 730°C und 750°C tritt ein Ausbeutemaximum auf (Fig. 7), das in seiner Höhe jedoch wenig von der Verdampfungs-

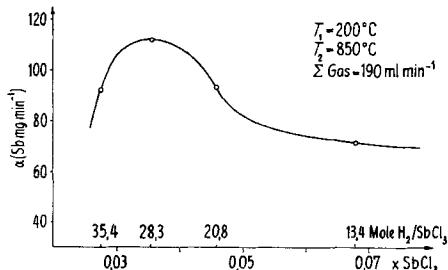
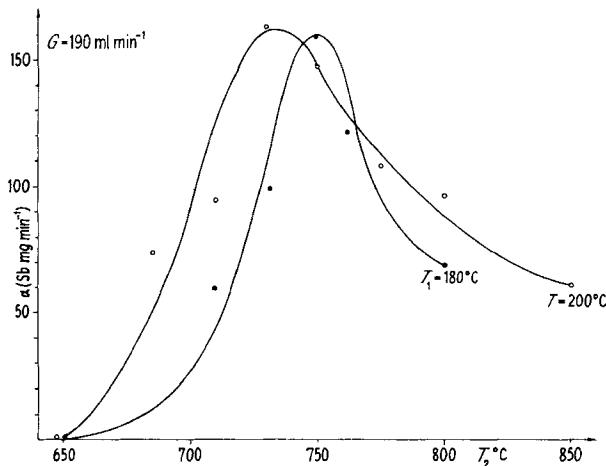


Fig. 6. Einfluss des Mischverhältnisses

Fig. 7. T_2 -Kurve

temperatur (T_1) abhängig scheint. Ähnliche Beziehungen zwischen T_1 und T_2 wurden bei der thermischen Zersetzung von Zirkonjodid und Niobjodid gemacht [7].

Oberhalb ca. 720°C tritt bei den untersuchten Versuchsbedingungen (Tabelle 3) vollständige Umsetzung ein. Die Verdampfungstemperatur/Reaktionsgeschwindigkeitskurven weisen dementsprechend einen der Dampfdruckkurve von SbCl_3 sehr ähnlichen Verlauf auf. Für $T_2 = 850^\circ\text{C}$ und $190 \text{ ml H}_2/\text{min}$ ergibt sich z. B. für T_1 -Werte zwischen 100°C und 220°C mit sehr guter Konstanz die Beziehung

$$\alpha = \sqrt[3]{p^2},$$

p = Dampfdruck SbCl_3 in Torr.

Bei den Messreihen zur Untersuchung des T_2 -Einflusses werden jeweils identische Mengen SbCl_3 in den Reaktionsraum gebracht. Das unerwartete Maximum lässt sich daher nur erklären, wenn entweder im Widerspruch zum experimentellen Befund bei Temperaturen knapp unter und oberhalb dieses Maximums kein 100-proz. Umsatz stattfindet, oder wenn mit einer anlagebedingten Depotbildung im Reaktionsrohr, die einen zu hohen Verbrauch von SbCl_3 vortäuscht, gerechnet werden muss. Die Form der T_1 /Ausbeutekurven und die erreichten Reaktionswerte deuten auf Stau- oder Depotercheinungen.

Der Einfluss der Strömung scheint relativ gering und verschwindet bei Gasdurchsätzen über 250 ml/min völlig. Dies, zusammen mit dem festgestellten völligen Umsatz lässt die Annahme zu, dass bei allen von uns untersuchten Bedingungen genügend lange Aufenthaltszeiten im Reaktionsraum vorliegen.

Tabelle 6. Reinheitsprüfung

Probe	0	1	2	3	4	5	6	7	Probe	0	1	2	3	4	5	6	7
Ag	0	0	0	0	0	0	0	2	Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	1	1	1	1	1	1	1	1	Na	0	0	0	0	0	0	0	0
As	0	0	0	0	0	0	0	2	Nb	0	0	0	0	0	0	0	0
Au	0	0	0	0	0	0	0	0	Ni	0	0	0	0	0	0	1	1
B	0	0	0	0	0	0	0	0	Os	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0	Re	0	0	0	0	0	0	0	3
Be	0	0	0	0	0	0	0	0	Pd	0	0	0	0	0	0	0	0
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	Pt	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	0	0	0	0	0	0	0	1	Rh	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	Ru	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	0	0	0	0	0	Si	0	0	1	0	0	1	1	2
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	Sn	0	0	0	0	0	0	0	1
Cu	1	1	1	1	1	1	2	3	Sr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	3	Ta	0	0	0	0	0	0	0	0
Ga	0	0	0	0	0	0	0	0	Ti	0	0	0	0	0	0	0	0
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0	Tl	0	0	0	0	0	0	0	0
Hf	0	0	0	0	0	0	0	0	V	0	0	0	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	W	0	0	0	0	0	0	0	0
In	0	0	0	0	0	0	0	0	Zn	0	0	0	0	0	0	0	1
Ir	0	0	0	0	0	0	0	0	Zr	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	1	1	1	0	1	2	2	3									
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0									

Die Analysenwerte sind geschätzte, relative Intensitäten und entsprechen ungefähr dem Gehalt in ppm. Bezeichnung der Proben:

- Nr. 0 u. 5 Antimon der ASSOCIATED LEAD LTD.; heute wohl das reinste käufliche Antimon;
- Nr. 6 Antimon BRADLEY MINING Co. aus unserem Lager;
- Nr. 7 Antimonstandard der JOHNSON & MATTHEY. Die Analyse der ANALIX deckt sich mit den Angaben von JOHNSON & MATTHEY.
- Nr. 1–4 Antimonmuster aus Gasphasenreduktion. Die Muster unterscheiden sich nur durch verschiedene Temperaturverhältnisse bei deren Herstellung.

Interessanter ist die Maximabildung (Fig. 6) bei ca. 30-fachem Wasserstoffüberschuss. Einen analogen Einfluss des Mischverhältnisses wurde auch beim System SiCl_4/H_2 festgestellt [8].

Bei Abscheidung aus der Gasphase kann die Keimbildungsenergie eine wesentliche Rolle spielen, was sich vorwiegend im Anlaufstück der Ausbeutekurven bemerkbar machen müsste. Der Vergleich von Umsetzungen unter identischen Bedingungen bei schon beschlagenem und bei frisch gereinigtem Reaktionsraum ergab jedoch keine Unterschiede.

Spurenanalysen (RÖNTGEN-Fluoreszenz, ANALIX SA, Genf) verschiedener, reinster Antimonsorten und deren Vergleich mit Proben aus unserer Versuchsanlage (Vorlage $SbCl_3$, *purum*) führten zu den in Tabelle 6 zusammengestellten Werten.

Wird berücksichtigt, dass unsere Versuchsanlage keineswegs nach Hochreinigungsprinzipien gebaut ist, und dass bei allen Manipulationen sauber, aber nicht überkritisch gearbeitet wurde (keine Handschuhe, ohne Staubkasten, keine spezielle Reinigung aller benötigten Geräte), so ist die erzielte Reinheit hervorragend, allen Handelsprodukten überlegen.

Die vorliegende Arbeit wurde uns durch Zuwendungen der STIFTUNG UND DES ENTWICKLUNGSFONDS SELTENE METALLE, des Instituts für Technische Physik an der ETH und des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ermöglicht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. GÄUMANN, Schweiz. Archiv 26, 18 (1960).
- [2] A. LOONAM, J. el.-chem. Soc. 106, 238 (1959).
- [3] E. A. VAN ARKEL, Metallwirtschaft 13, 405 (1934); F. CAMPBELL, J. el.-chem. Soc. 96, 318 (1949).
- [4] A. GÄUMANN, Schweiz. Archiv 33, 243 (1967).
- [5] A. GÄUMANN, AGEN September 1969.
- [6] J. KUNZE, Z. Chem. 1, 275 (1961).
- [7] W. M. RAYNER, Symp. Zr and Zr-Alloys, Detroit 1953; R. F. ROLSTEN, J. el.-chem. Soc. 106, 975 (1959).
- [8] H. C. THEUERER, J. el.-chem. Soc. 108, 649 (1961).

261. Ungesättigte Zucker. Eine milde Sulfonat- β -Eliminierung bei Aminohexopyranosiduronat-Derivaten

von J. Kiss und F. Burkhardt

Chemische und physikalische Forschungsabteilung der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG,
Basel

(1. IX. 69)

Summary. Substituted 2-deoxy-2-acylamino-4-O-methanesulfonyl-hexopyranosiduronates yield, by mild alkaline mesylate (α, ϵ)- β -elimination, the corresponding 4,5-unsaturated 4-deoxyhexopyranosiduronates VIII. This type of aminosugars proved to be the cyclic enol-ether acetal form of the 2,4-dideoxy-2-acylamino-hexos-5-ulosuronates. The structural principle of the latter can be found e.g. in neuraminic acid.

These 4,5-unsaturated 4-deoxy-acylamino-hexopyranosiduronates give by reduction with $NaBH_4$ the corresponding 4,5-unsaturated 2,4-dideoxy-2-acylamino-hexopyranosides IX (with an *endocyclic* double bond on the glycosidic C atom 5).

The isomeric 5,6-unsaturated 2,6-dideoxy-2-acylamino-hexopyranosides XVI (with an *exocyclic* double bond) are furthermore synthesized according to the method of HELFERICH [14] by elimination of a molecule of HI from the corresponding 2,6-dideoxy-2-acylamino-6-iodo-4-O-acetylhexopyranoside derivatives XV.

The ring stability of the two types of isomeric unsaturated hexopyranosides mentioned (bearing respectively an exo- and an endocyclic 5-enol-ether linkage) has been examined. In accordance with the stability principle of BROWN [16] – on the base of our preliminary experimental indications – the hexopyranosides with *endocyclic double bond* have been shown to be *more stable* than those with an *exocyclic double bond*: the latter (1) decompose slowly at 20°; (2) the α -glycosidic