

Über die Abtrennung von Bor(III)chlorid- Spuren aus Silizium(IV)chlorid durch Oberflächenreaktion

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG DER
WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Sergio Lanini
dipl. Ing.-Chem. ETH
von Frasco (TI)

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. Epprecht

Zürich 1961

Dissertationsdruckerei Leemann AG

Erscheint als Publ. Nr. 10 der
Abteilung für industrielle Forschung am Institut für technische Physik der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

Diese Arbeit wurde an der Abteilung für industrielle Forschung des Institutes für technische Physik an der ETH durchgeführt. Herrn Prof. E. Baumann bin ich für seine Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Meinen besten Dank möchte ich ferner den Herren Prof. Dr. G. Schwarzenbach, Prof. Dr. W. Epprecht, Dr. A. Gäumann und Dr. R. Ammann für die wertvollen Anregungen und das stetige Interesse an der Arbeit aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhalt

Einleitung

1. Allgemeines	7
2. Thermische Zersetzung	8
3. Problemstellung	13

Kapitel 1: Reaktionen flüchtiger Halogenide mit Metallen

1. Thermodynamische Abschätzung	14
2. Experimentelle Untersuchungen	16
a) Serienversuche	16
b) Einzelversuche	17
3. Schlußfolgerung	18

Kapitel 2: Analytischer Teil

1. Chinalizarin	21
a) Experimentelles	21
b) Diskussion	22
c) Schlußfolgerung	29
2. Mannit	30
a) Allgemeines	30
b) Störfaktoren	31
c) Meßresultate	36
d) Zusammenfassung	38

Kapitel 3: Spezifische Umsetzungen mit Borchlorid

1. Versuchsbedingungen	39
2. Aluminium und Borchlorid	41
3. Gallium und Borchlorid	44
4. Flüchtige Reaktionsprodukte	46
5. Zusammenfassung des Kapitels 3	49

Kapitel 4: Zusammenfassung 50

Literaturverzeichnis 52

Leer - Vide - Empty

Einleitung

1. Allgemeine Betrachtungen

Die moderne Elektrotechnik stellt an die Reinheit der Ausgangsstoffe für die Halbleiter von Dioden, Transistoren, usw. sehr hohe Anforderungen. Klassische Präparationsmethoden genügen zur Befriedigung dieser Ansprüche nicht mehr, und es hat sich daher im letzten Jahrzehnt eine spezielle „Reinstoff-Chemie“ entwickelt. Der Kontakt der fraglichen Stoffe mit Gefäßen und unerwünschte atmosphärische Einflüsse lassen sich nur schwer vermeiden; die Spurenstoffe in den benötigten Chemikalien bedingen ebenfalls eine unkontrollierbare Einschleppung von Verunreinigungen. Die folgenden Tabellen (1—3) zeigen die Wirkung solcher Nebenfaktoren auf die Endreinheit.

Tabelle 1. Beim Aufschmelzen von reinstem Kupfer (99,999 %) in verschiedenen Korundtiegeln aufgenommene Kationen [1]

Verunreinigung	poröser Tiegel	rekristallisiert. Tiegel
Fe	0,0003 %	0,0001 %
Pb	0,0002	0,0002
Bi	0,00005	0,00001

Tabelle 2. Einfluß der Atmosphäre auf die „lifetime“ von Silizium [2]

Behandlung	lifetime μ sec.
1. Si-Stab gezogen, anschließend drei Zonen in wassergekühltem Quarzrohr durchgelaufen	700
2. Si-Stab gezogen, anschließend drei Zonen in nicht wassergekühltem Quarzrohr durchgelaufen	650
3. Si-Stab gezogen, 15' der Luftwirkung ausgesetzt; weitere Behandlung wie 1.	570
4. Si-Stab geätzt mit HF-HNO ₃ ; weitere Behandlung wie 1.	150

Hiezu ist zu bemerken, daß die lifetime durch Verunreinigung herabgesetzt wird.

Tabelle 3. Veränderung des Kationengehaltes des Wassers bei verschiedenen Destillationsarten [3]

Destillationsart	Mikrogramm/Liter				
	Cu	Zn	Mn	Fe	Mo
Verzinnnte Cu-Retorte	10	2	1	2	2
1mal aus Pyrex	1	0,12	0,2	0,1	0,002
2mal aus Pyrex	0,5	0,04	0,1	0,02	0,001
3mal aus Pyrex	0,4	0,04	0,1	0,02	0,001

Derartige Randeinflüsse lassen sich durch die Auswahl geeigneter Präparationsstufen weitgehend beheben, wobei die Endstufe jeder chemischen Hochreinigung — die Reduktion — sich besonders maßgebend auf die Reinheit des Endproduktes auswirkt.

2. Die thermische Zersetzung

Ein Verfahren, wie die thermische Zersetzung einer geeigneten Verbindung, das mit genau kontrollierbarer Atmosphäre, kleinstmöglicher Kontaktfläche und ohne systemfremde Chemikalien arbeitet, scheint den obengenannten Anforderungen weitgehend gerecht zu werden. So hat beispielsweise 1934 *van Arkel* [4] festgestellt, daß sich auf diesem Weg hochreine Metalle gewinnen lassen. Eine Erweiterung des klassischen Verfahrens ermöglicht die Zersetzung unter Wasserstoff, dessen Wirkung auf den Reaktionsablauf in vielen Fällen noch nicht eindeutig geklärt wurde. (Reduktion, Gleichgewichtsverschiebungen, Abbau von Zwischenprodukten, usw.)

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit interessieren vorwiegend die Möglichkeiten der thermischen Zersetzung von Silizium-Halogeniden. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Resultate der bekanntesten, diesbezüglichen Arbeiten, wobei der Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und Reinheit aus Tabelle 9 und Fig. 4 im Falle einer Verunreinigung mit Bor gegeben ist.

Tabelle 4

Reaktion	Temperatur	Ablagerungsort	Reinheit resp. Widerstand	Lit.
$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$		Kohlenstoffdraht	93—99 %	[5]
SiJ_4	982° C	Tantaldraht	200 Ω /cm	[6]
$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$	1100° C	Tantaldraht	3000 Ω /cm	[7]
$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$	1100° C	Tantaldraht	500 Ω /cm	[8]

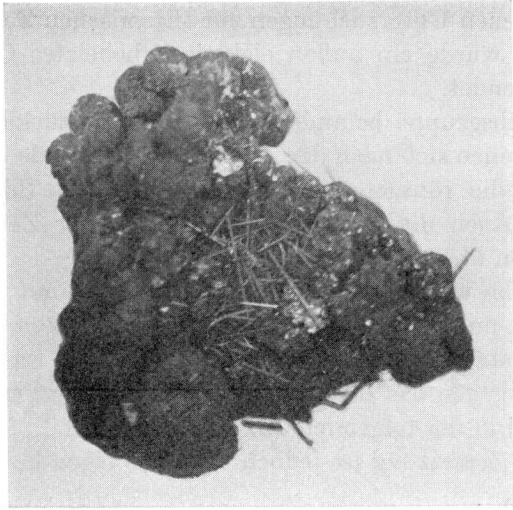


Fig. 1. Si-Nadeln auf vorgegebenem Si aufgewachsen. 10fache Vergrößerung.

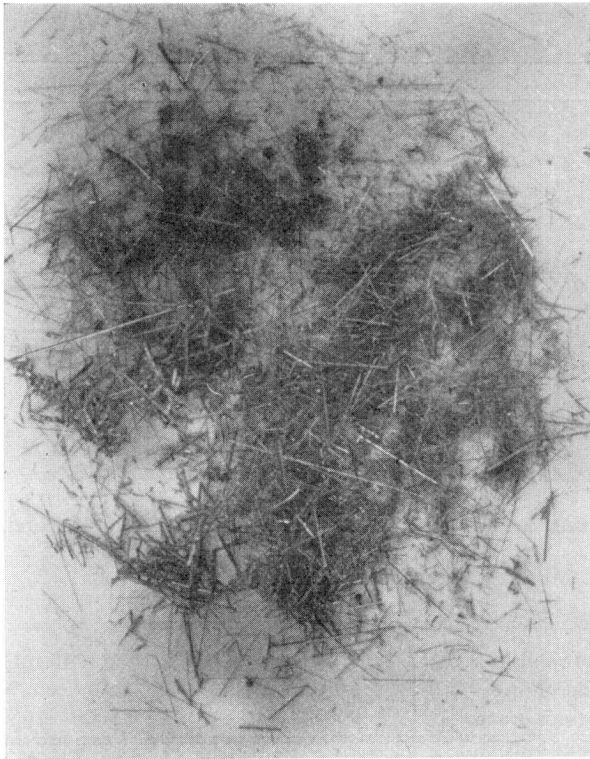


Fig. 2. Si-Nadeln von der Wandung. 10fache Vergrößerung.

Bei unseren eigenen Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von SiCl_4 unter Wasserstoff wurde ein außen elektrisch beheiztes Quarzrohr als Zersetzungsofen verwendet.

In einer Versuchsgruppe befanden sich einige Si-Stücke als Keime in der heißen Zone, auf denen sich nach der Zersetzung glänzende metallische Nadeln feststellen ließen, die röntgenographisch eindeutig als Silizium identifiziert wurden (Fig. 1). Auch die Rohrwandung war in der Zersetzungszone von feinen Si-Nädelchen überwachsen (Fig. 2).

Weitere Versuche wurden daher ohne Keime, also mit vollständig leerem Ofen durchgeführt und ergaben ein dichtes Netzwerk von feinsten Si-Nadeln innerhalb der Zersetzungszone. Die Nädelchen wuchsen im allgemeinen radial von der Wandung gegen das Rohrzentrum (Fig. 3). Die Versuchsbedingungen und Resultate sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Die thermische Zersetzung ist jedoch nicht als eigentliche Reinigungsstufe

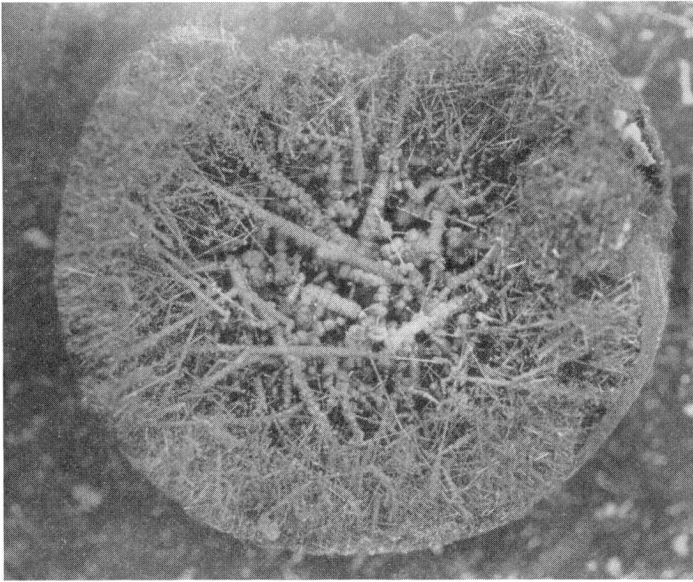


Fig. 3. Netzwerk aus Si-Nadeln. 5fache Vergrößerung.

Tabelle 5

eingebrahtes SiCl_4	40 ml	45 ml
H_2 -Durchfluß	400 ccm/Min	400 ccm/Min
Ofentemperatur	950—1000° C	1000—1050° C
Ausbeute in %	3	6
Aussehen	nadelig-pulverig	nadelig-verfilzt

anzusprechen. Die Betrachtung der Zersetzungstemperaturen [9], der relativen Flüchtigkeit verschiedener Metallhalogenide [10] und des Widerstandes von Si-Proben [11] zeigt deutlich, daß bei den extremen Zersetzungsbedingungen neben dem Hauptmetall noch eine ganze Anzahl weiterer Metalle abgeschieden werden kann (Tabellen 6—8).

Table 6. Zersetzungstemperaturen verschiedener Halogenide

Verbindung	Zersetzung	Verbindung	Zersetzung
BeJ	800° C	ThJ ₄	1700° C
BBr ₃	1400	VJ ₂	1200
SiCl ₄	—	NbCl ₅	1800
CuJ	900	TaCl ₅	2000
TiJ ₄	1400	CrJ ₂	1100
ZrJ ₄	1400	MoCl ₄	1400
HfJ ₄	1600	FeJ ₂	1100

Table 7. Flüchtigkeit verschiedener Halogenide

Verbindung	rel. Flüchtigg. bei 200 mm Hg	Verbindung	rel. Flüchtigg. bei 200 mm Hg
SiJ ₄	1	Al ₂ J ₆	0,12
BJ ₃	6,8	AsJ ₃	0,12
PJ ₃	4,6	SbJ ₃	0,06
GaJ ₃	0,18	InJ ₃	0,006

Table 8. Widerstandsmessungen an Silizium aus Siliziumtetraiodid

Vorbehandlung des Jodids	spez. Widerstand in Ω/cm
1 mal destilliert	18
2 mal destilliert	30
3 mal destilliert	30—200
extrahiert, umkrist. und destilliert	bis 3000

Die thermische Zersetzung scheint daher nur dann sinnvoll, wenn die zersetzbare Verbindung schon den Reinheitsgrad besitzt, der durch ihre Verwendung vorgeschrieben wird, oder der sich durch eine letzte physikalische Methode wie Zonenreinigung, Kristallisation usw. rationell und reproduzierbar erreichen läßt.

Damit wird die *Reinigung* dieser Verbindung und nicht ihre thermische Zersetzung zum Hauptproblem. Die eigenen Zersetzungsversuche dienten daher nur der Festlegung von apparativen und thermischen Bedingungen und zur Kontrolle der teilweise widersprechenden Literaturangaben.

Zur Trennung und Reinigung flüchtiger Halogenide, wie sie uns besonders interessieren, existieren eine ganze Anzahl Methoden, wie z. B. Destillation [12, 13], Rekristallisation [14], Sublimation [15], Extraktion [16] und Adsorption [17].

Ein technisch wichtiges Problem dieser Art scheint beispielsweise die Trennung $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4$ zu sein. Bor hat als ständiger Begleiter von Silizium einen außerordentlich starken Einfluß auf dessen Halbleitereigenschaften [18, 19]; die dazu benötigte Bor-freiheit von Si läßt sich jedoch mit den üblichen Präparationsmethoden nur schwer erreichen.

Tabelle 9. Widerstand von Si-Einkristallen als Funktion des Borgehaltes [18]

Bor/Silizium	Ω/cm
$1,0 \cdot 10^{-9}$	100
$2,5 \cdot 10^{-9}$	38
$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,5
$6,6 \cdot 10^{-7}$	0,3
$9,8 \cdot 10^{-7}$	0,09
$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,02

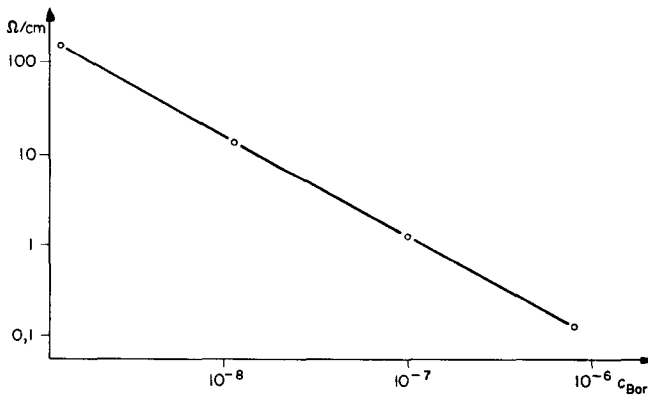


Fig. 4. Spez. Widerstand von Si in Abhängigkeit der Borkonzentration [19].

Noch kaum untersucht, doch als Möglichkeit zur Trennung $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4$ besonders günstig scheinend, ist eine Umsetzung in der Gasphase, d. h. die Reaktion eines gasförmigen Stoffes mit einer festen Phase (Metalloberfläche), wie sie im Labor der Stiftung für seltene Metalle seit einiger Zeit zur Reinigung von Germaniumtetrachlorid benutzt wird. Neben ihrer Spezifität dürfte diese Reinigungsmöglichkeit auch durch ihr mengenmäßiges Leistungsvermögen ohne eigenen Arbeitsgang (sie läßt sich ohne weiteres mit der für flüchtige Verbindungen üblichen Destillation kuppeln) wesentliche Vorteile bieten.

3. Problemstellung

Die Umsetzungsverhältnisse sind bei Oberflächenreaktionen im allgemeinen so kompliziert, daß eine thermodynamische Vorausberechnung der sich abspielenden Vorgänge äußerst problematisch scheint [20]. Die Trennung zweier flüchtiger Komponenten durch Gasphasenumsetzung verlangt, daß der unerwünschte Begleiter mit dem vorgelegten Metall reagiert, die Hauptverbindung jedoch unangegriffen bleibt. In dem von uns untersuchten Beispiel soll daher Borchlorid durch selektive Reaktion entfernt werden, Siliziumchlorid dagegen unverändert vorbeiströmen.

Nur der Vergleich von berechneten und experimentell festgestellten Umsetzungen kann abklären, wie weit bei vereinfachenden Annahmen eine theoretische Voraussage möglich ist und damit die Wahl eines geeigneten Reaktionspartners zum voraus festgelegt oder abgeschätzt werden kann. Es wird sich daher in einem ersten Kapitel der vorliegenden Arbeit darum handeln, diese generelle Möglichkeit durch den Vergleich einer Anzahl experimentell gesicherten Umsetzungen mit den theoretischen Reaktionsarbeiten abzuklären.

Ein Problem, das im Zusammenhang mit der Hochreinigung von Stoffen immer wieder auftritt, sich oft sogar als größter Hemmschuh dem weiteren Fortschritt entgegensetzt, ist die analytische Kontrolle der Reinheit oder der Wirksamkeit einzelner Trennoperationen. Erschwerend wirken hier einerseits die sehr kleinen, spurenhafte Mengen an gesuchten Verunreinigungen, andererseits auch das extreme Mengenverhältnis zwischen Hauptkomponente und Fremdstoff. In unserem System scheint daher die chemisch-analytische Bestimmung letzter Borspuren äußerst wichtig. Die genaue Kenntnis der Erfassungsgrenze und der Minimalkonzentration, die Genauigkeit der quantitativen Werte und der Einfluß störender Faktoren interessieren gleichermaßen und dürften ganz allgemein die Bedeutung solcher Grenzbestimmungen bei Reinheitskontrollen aufzeigen. Bei genügend genauen Bestimmungsmethoden und bei geeigneter Versuchsführung läßt sich durch die Untersuchung der einzelnen Reaktionsprodukte wenigstens der Totalumsatz und damit die für eine thermodynamische Berechnung maßgebende Bruttogleichung festlegen. Selbstverständlich ist damit noch keine Aussage über den Reaktionsweg möglich, und daher auch die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment nicht eindeutig geklärt.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, durch eindeutige Bestimmung der Reaktionsprodukte die Selektivität des gewählten Systems nachzuweisen. Aus der Summe aller Reaktionspartner dürfte sich die Bruttoumsetzung ergeben und möglicherweise auch Anhaltspunkte zur präparativen Gewinnung bestimmter Stoffe und deren besonders chemisches Verhalten erhalten lassen.

Kapitel I. Reaktionen flüchtiger Halogenide mit Metallen

Über die Reaktionen flüchtiger Verbindungen mit festen Stoffen liegt von zwei Forschungsgebieten her ein reiches Tatsachenmaterial vor. Es sind dies Fragen der Korrosion metallischer Oberflächen und Katalysator-Probleme.

Wenn auch unsere Untersuchungen viel Gemeinsames mit der metallischen Korrosion haben, so unterscheiden sie sich doch darin, daß unser Interesse vorwiegend der Veränderung der gasförmigen Phase gilt, und daß wir das eigentliche Geschehen an der Metalloberfläche nur als Reaktionshinweis betrachten.

Uns interessiert somit nicht der korrodierte Festkörper, sondern die Veränderung der korrodierenden Atmosphäre.

Die spezifische Wirkung bestimmter fester Stoffe auf Umsetzungen mit einer Gasphase wird technisch vielfach benutzt und findet seine Zusammenfassung im Begriff der heterogenen Katalyse. Die von uns untersuchten Reaktionen führen allerdings zu einem eindeutigen Angriff der Metalloberfläche; die Rolle dieses Metalls ist daher kaum katalytisch. Die Spezifität und die oft unerwarteten Reaktionen legen jedoch eine Beziehung zu Katalysator-Problemen nahe.

1. Thermodynamische Abschätzung

Die von uns betrachteten Reaktionen flüchtiger Chloride lassen sich allgemein wie folgt formulieren:

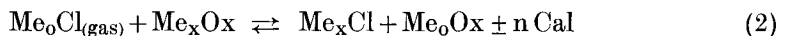


Bei gegebenen Versuchsvariablen wie Milieu, Menge der Reaktionsteilnehmer und der Annahme, daß die Gleichgewichtslage erreicht werden könne, lassen sich diese Umsetzungen aus den Reaktionsenthalpien ΔG abschätzen. Für 330° C ergeben sich die in der Tabelle 10 enthaltenen Werte in kcal/Mol Me_xCl .

Ist das entstehende Produkt flüchtig, ändert sein Partialdruck während der Umsetzung stetig, was die Einführung eines Korrekturgliedes verlangt [21].

Bei Feststoffreaktionen kann die allgemeine Formulierung nach (1) maßgebend durch die folgenden Nebenfaktoren überlagert werden:

- a) Vorhandensein einer Oxydschicht auf dem Metall. Diese Schicht kann entweder Reaktionen wie z. B.:



usw. zur Folge haben, oder durch ihre Stabilität die Umsetzung verhindern [23].

Tabelle 10. ΔG -Werte in kcal/Mol Me_xCl bei $330^\circ C$

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

Diese Reaktionen sind ebenfalls unter den entsprechenden Gleichgewichtsanahmen und bei Kenntnis ihrer thermodynamischen Werte berechenbar.

- b) Bildung einer kompakten Reaktionsschicht, welche das Metall abdeckt und somit einen weiteren Angriff durch das gasförmige Halogenid verhindert; diese Schicht kann so dünn sein, daß sie zum mindesten der makroskopischen Beobachtung entgeht und ein Ausfall der Reaktion vorgetäuscht wird [24].
- c) Kinetische Reaktionshemmungen und ungenügende Diffusion [25].
- d) Stabile Zwischenstufen des vorgegebenen oder gebildeten Halogenids, sowie intermetallische Verbindungen zwischen Me_o und Me_x können die Reaktion frühzeitig zum Abbruch bringen [26], oder völlig andere Umsetzungsgleichungen bedingen. Das Fehlen derartiger Angaben über den Reaktionsweg und der entsprechenden thermodynamischen Daten verunmöglicht oft die Berechnung solcher Einflüsse.

Eine allgemeine und relativ vollständige Beurteilung der Umsetzungsmöglichkeiten an festen Oberflächen ist allein aus den thermodynamischen Berechnungen der Bruttoreaktion kaum möglich. Die erwähnten, zusätzlichen Faktoren spielen eine so große und vielseitige Rolle, daß jedes System im praktischen Versuch geprüft werden muß.

2. Experimentelle Untersuchungen

Die Kontrolle der thermodynamischen Ergebnisse verlangt ein entsprechendes experimentelles Tatsachenmaterial über Umsetzungen flüchtiger Chloride mit verschiedenen Metallen.

Diese Resultate sollen gleichzeitig eine relativ breite Vergleichsbasis bieten und die Auffindung einer spezifischen Reaktion zur Trennung von $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4$ liefern.

a) Serienversuche

Eine erste Versuchsgruppe wurde so geführt, daß die Reaktion mehrerer Kontaktmetalle mit einem gegebenen Halogenid studiert werden konnte. Die Reihenfolge der Metalle wurde so gewählt, daß eine gegenseitige Beeinflussung, d.h. Sekundärreaktion der gebildeten Metallverbindung auf ein Minimum beschränkt blieb, was z. B. durch Vertauschen der Reihenfolge kontrolliert wurde.

Die Apparatur bestand aus einem elektrisch beheizten Glasrohr, in das mehrere mit verschiedenen Metallen (Me_x) beladene Porzellanschiffchen eingebracht werden konnten. Das Reaktionsrohr war auf die Eingangsseite mit dem das flüchtige Chlorid (Me_0Cl) enthaltenden Kolben, auf der Ausgangsseite über einen Kühler mit der Vorlage verbunden.

Vor Versuchsbeginn wurde mit Stickstoff gespült, anschließend das Reaktionsrohr auf die Versuchstemperatur (ca. 300°C) gebracht und das Halogenid durch Erhitzen des Kolbens verdampft. Nach Ablauf der gewählten Versuchsdauer wurde die Kolbenheizung abgestellt, N_2 eingeleitet und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Reaktionsprodukte wurden makroskopisch untersucht.

Ergebnisse

Mit AsCl_3 als flüchtiges Halogenid (pro Durchsatz 25 ml) wurden bei einer Versuchstemperatur von 300°C (= Temperatur der vorgegebenen Metalle Me_x) folgende Resultate erhalten:

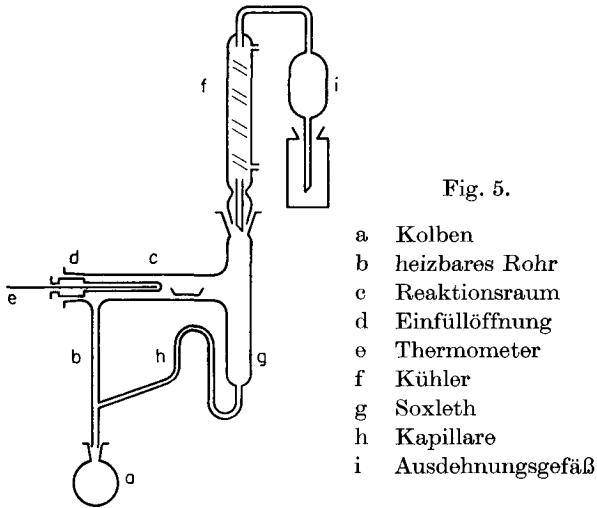
Tabelle 11

Reihenfolge der Metalle Me_x	Zn	Ni	Mo	Sn	Sb	Bi
davon angegriffen	Zn			Sn		Bi
Bei veränderter Reihe	Ni	Mo	Sb	Bi	Zn	Sn
davon angegriffen				Bi	Zn	Sn
Reihenfolge der Metalle Me_x	Fe	Ag	In	Ga	Pb	Cd
davon angegriffen		Ag	In	Ga		
Bei veränderter Reihe	Fe	Cd	Pb	Ag	Ga	In
davon angegriffen				Ag	Ga	In

b) Einzelversuche

Die geschilderte Versuchsführung ermöglichte einen schnellen und relativ breiten Überblick über die vorgesehenen Gasreaktionen und deren besondere Verhältnisse. Sie verunmöglichte jedoch eine beliebig lange Kontaktzeit, die Verwendung von Verdünnungsmitteln und schloß die Gefahr von Sekundärreaktionen nicht aus.

Zum genaueren Studium der einzelnen Umsetzungen und zur Behebung dieser Mängel wurde daher die folgende, auf dem Prinzip des intermittierenden Rückflusses beruhende Apparatur benutzt (Fig. 5).



Eine gegebene Menge des flüchtigen Chlorids wurde in den Kolben (a) eingefüllt, erhitzt und der Dampf durch das aufsteigende, beheizte Rohr (b) in den Reaktionsraum (c) geleitet, in welchen das zur Umsetzung bestimmte Metall eingebracht worden war. Die Temperatur der Reaktionskammer ließ sich durch eine Außenheizung regeln und mit einem durch die Einfüllöffnung (d) in den Raum ragenden Thermometer kontrollieren. Hinter dem Reaktionsraum wurden die Dämpfe im Kühler (f) kondensiert und über den Reserverraum (g) und die Kapillare (h) periodisch in den Kolben (a) zurückgeführt. Das Fassungsvermögen des Soxlethkörpers (g) konnte mit Hilfe von eingebrachten Glaskugeln auf die in (a) vorgelegte Flüssigkeitsmenge abgestimmt werden. Die Apparatur war über das Ausdehnungsgefäß (i) und den Flüssigkeitsverschluß (Sperrflüssigkeit: Glycerin) von der Außenatmosphäre abgetrennt. Der Zyklus ließ sich beliebig oft durchlaufen.

Diese selbständig funktionierende Apparatur erlaubte:

- eine unbegrenzte Kontaktzeit zwischen den Reaktionspartnern;
- die Verwendung eines Verdünnungsmittels mit beliebigem Siedepunkt;

— die Vermeidung jeder Störreaktion, weil die Metalle einzeln betrachtet wurden.

Ergebnisse

Für alle angegebenen Versuchsreihen galt:

flüssige Phase 10% (Vol) des gewählten Halogenids in Benzol.
 Reaktionstemperatur 330° C.
 Reaktionszeit ca. 7 Stunden.
 Flüssigkeitsmenge 30 ml.
 Anzahl Soxlethzyklen 25—30.

Tabelle 12

Me _x	AsCl ₃	SiCl ₄	CCl ₄	BCl ₃
Ag	+	—	+	
Cu	+	—	+	
Pb	+	+	+	
Cd	+	+	+	
Sb	+	—	+	
Sn	+	?	+	
Zn	+	+	+	
In	+	+	+	+
Mg	+	?	?	
Al	+	—	+	+
Ga	+	+	+	+
Bi	+		—	
Mo	—		—	
Ni	—		—	

+ sichtbare Reaktion — keine Umsetzung beobachtbar

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte wenn möglich röntgenographisch mit Hilfe von Pulveraufnahmen. Ergänzend wurden qualitativ-chemische Analysen zur Untersuchung der Korrosionsschichten und der flüssigen Phase herangezogen. Wegen seines chemisch trägen Charakters, schien Benzol als Verdünnungsmittel günstig zu sein.

3. Schlußfolgerung

Beim Vergleich der thermodynamisch berechneten Reaktionsarbeiten mit den experimentell ermittelten Umsetzungen läßt sich keine Übereinstimmung feststellen. Auch dann, wenn eine Oxydschicht oder Zwischenverbindung in Rechnung gestellt würde (soweit dies möglich ist), besteht ein Widerspruch

zwischen theoretischen und experimentellen Werten. Die folgende Tabelle zeigt einige willkürlich ausgewählte Beispiele.

Tabelle 13

flüchtiges Halogenid	vorgelegtes Metall	A kcal/Mol	Experiment
SiCl ₄	Ga	- 14	+
SiCl ₄	Al	- 57	-
AsCl ₃	Bi	- 28	+
CCl ₄	Bi	- 68	-

Die experimentellen Resultate sind jedoch bei beiden Versuchsanordnungen identisch. Es handelt sich also nicht um zufällige, versuchsbedingte Effekte.

Eindeutig folgt aus den vorstehenden Untersuchungen, daß Oberflächenreaktionen mit flüchtigen Halogeniden zu den erwarteten selektiven Umsetzungen führen. So gelingt beispielsweise die Trennung der Chloride der fünften Gruppe (As, Sb) von denjenigen der vierten Gruppe (Si, Ge) mit Cu, entsprechend der schon erwähnten Reinigung von GeCl₄. Weitere Kombinationen der angegebenen Ergebnisse deuten auf die Möglichkeit hin, AsCl₃/SiCl₄ durch Sb zu trennen, oder gar auf die Verwendung eines „Mischbettes“ wie etwa Cu + Al zur Reinigung von SiCl₄ von Halogeniden der fünften Gruppe + Borchlorid. Das in der vorliegenden Arbeit speziell behandelte Trennproblem SiCl₄/BCl₃ läßt sich nach den vorstehenden Übersichtsversuchen durch Vorgabe von Aluminium lösen. Für besonders leichtflüchtige Halogenide wie Borchlorid sind jedoch die bisher verwendeten Apparaturen für analytische Untersuchungen nicht geeignet, da sich Verluste auch bei starker Kühlung nicht vermeiden lassen.

Zur näheren Beurteilung der Umsetzungsverhältnisse zwischen Al und BCl₃ (SiCl₄ reagiert nicht, kann also keine Hinweise geben) und zur Abklärung der Empfindlichkeit und Spezifität dieser Reaktion ist eine weitgehende Untersuchung der entstehenden Produkte notwendig. Neben einer geeigneten Versuchsführung bilden daher die quantitativen Mikrobestimmungsmethoden für Bor ein Hauptproblem.

Die im folgenden Kapitel näher diskutierten Möglichkeiten sind zugleich ein Beispiel dafür, wie schwierig solche Spurenbestimmungen bei der Reinstmetallherstellung sind.

Kapitel 2. Analytischer Teil

Durch die chemischen Analysenverfahren für die an der Umsetzungsreaktion $\text{Me}_0\text{-Me}_x\text{-Cl}$ beteiligten Systempartner soll deren Verteilung auf die Reaktionsprodukte festgestellt werden, um damit zu Aussagen über die Stöchiometrie des Vorganges zu gelangen. Insbesondere ist im für uns wichtigen System Aluminiumchlorid-Borchlorid zu untersuchen, in welchen Mengenverhältnissen und in welcher Form das ursprünglich als Bor(III)-Chlorid eingeführte Bor bei Abbruch der Reaktion vorliegt. Die hierzu ausgearbeiteten empfindlichen Borbestimmungsmethoden sind im folgenden eingehend behandelt. Im Maße, in welchem Bor aus dem Trichlorid herausgeholt wird, setzt sich das frei gewordene Halogen mit dem dritten Systempartner zu Metallhalogeniden um, deren analytisch festgestellte Menge und Zusammensetzung demnach Aufschluß über den Reaktionsablauf zu geben vermögen. Somit kann die Bestimmung von Menge und Zusammensetzung der entstehenden Aluminium- resp. Galliumhalogenide als Maß für den Vorgang dienen.

Gemäß dem in Kapitel 3, Seite 42 beschriebenen Lösungs- resp. Aufschlußverfahren kann davon ausgegangen werden, daß die zu bestimmenden Stoffe in wäßriger Lösung vorliegen. In aliquoten Teilen dieser Lösungen wurden Aluminium- resp. Gallium, Chlorid und Bor wie folgt bestimmt:

- Aluminium* komplexometrisch mit 0,01 n. Komplexon III, Indikator Dithizon, und Rücktitration mit 0,01 n Zn^{++} [27]. In einigen Fällen durch bromatometrische Bestimmung des Oxynats [28]. Wie durch Modellversuche bewiesen, stört Bor bei beiden Methoden nicht.
- Gallium* komplexometrisch, analog der Al-Bestimmung, Indikator Erio T [29].
- Chlorid* potentiometrische Titration mit 0,1 n AgNO_3 ; als Bezugsselement diente eine Mercurousulfatelektrode; Meßbrücke: Metrohm-Kompensationsgerät Typ E 148 mit einer Meßgenauigkeit von 1 mV.
- Bor* Bor(III) liegt in wäßriger Lösung als Borsäure vor, die mit steigendem pH verschiedene Entprotonierungsstufen durchläuft. Für die direkte acidimetrische Bestimmung reicht die Stärke der Borsäure indessen nicht aus. Sie geht keine Redoxreaktionen ein und ihre Fällungsformen sind für die quantitative Bestimmung ungeeignet. Dagegen vermag sie als Lewis-Säure zu wirken und unter Ausbildung der Kovalenz IV mit organischen Molekeln, insbesondere Alizarin-Abkömmlingen, zu charakteristisch absorbierenden Komplexen zusammenzutreten, resp. mit organischen Polyhydroxylverbindungen stärker dissozierende Säuren zu bilden.

Um über zwei unabhängige, zuverlässige Bestimmungsmethoden zu verfügen, haben wir beide Effekte näher untersucht und darauf basierend Eichkurven aufgestellt.

1. Die absorptiometrische Borbestimmung mittels Chinalizarin

Die intensiv gefärbten Lösungen vieler Hydroxyanthrachinone in konzentrierter Schwefelsäure zeigen bei Zugabe von Borsäure charakteristische Farbverschiebungen, welche zum qualitativen Nachweis des Bors dienen können. Mit einer Erfassungsgrenze von $0,06 \mu\text{g}$ Bor [30] erweist sich der Übergang von violett auf blau, den eine Chinalizarinlösung eingeht, als besonders empfindlich. Der Farbstoff Chinalizarin (1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon) wurde von *F. Hahn* [31] für die Bestimmung des Magnesiums in die Kolorimetrie eingeführt. Seitdem hat Chinalizarin schon Dienste geleistet in der Bestimmung etlicher Kationen, wie Ga, Al, Ge, Zr, Be usw. Im Jahre 1935 wurde es erstmals für die Bestimmung des Bors von *G. Smith* [32] gebraucht. Über Haltbarkeit und Reproduzierbarkeit der Färbung sowie die günstigsten Bildungsbedingungen im Hinblick auf die quantitative Messung liegen eingehende Untersuchungen vor. Davon ausgehend, soll durch ergänzende Messungen versucht werden, zu Aussagen über die Zusammensetzung und die Stabilitätskonstante der entstehenden Verbindung zu gelangen.

a) Experimentelles

Aufnahme und Vergleich der Absorptionskurven für Gehalte von 0—50 μg Borsäure/ml im Bereich von $\lambda = 400\text{—}700 \text{ m}\mu$.

Lösungen:

Chinalizarin, 10 mg gelöst in 400 ml 96% Schwefelsäure, entsprechend einer Molarität von $0,91 \cdot 10^{-4}$.

Borsäure, 1000 mg eingewogen und im Meßkolben mit Bidestwasser auf 1000 ml gebracht. Aus dieser Stammlösung wurde eine Verdünnungsreihe mit 500, 250, 177, 125, 100, 80, 60, 40, 20, $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ hergestellt.

Blindlösung, 9 ml der obenerwähnten Chinalizarinlösung + 1 ml Bidestwasser.

Die zur Untersuchung bestimmten Proben wurden durch Entnahme von 1 ml Borsäurelösung der gewünschten Konzentration und Auffüllen mit Chinalizarinlösung auf 10 ml im Meßkolben hergestellt und ihre Extinktion im Spektralphotometer gegen Wasser als Vergleichslösung gemessen (1-cm-Quarz-cüvette). Um die Reproduzierbarkeit des Absolutwertes der Extinktion zu kontrollieren, d. h. allfällige Schwankungen bedingt durch Altern der Reagen-

zien, Veränderung der Temperatur und der Meßanordnung festzustellen, wurde jedesmal auch die Extinktion der Blindlösung gemessen.

Ergebnisse

In der folgenden Fig. 6 ist die bei der günstigsten Wellenlänge von $605\text{ m}\mu$ gemessene Arbeitskurve angegeben.

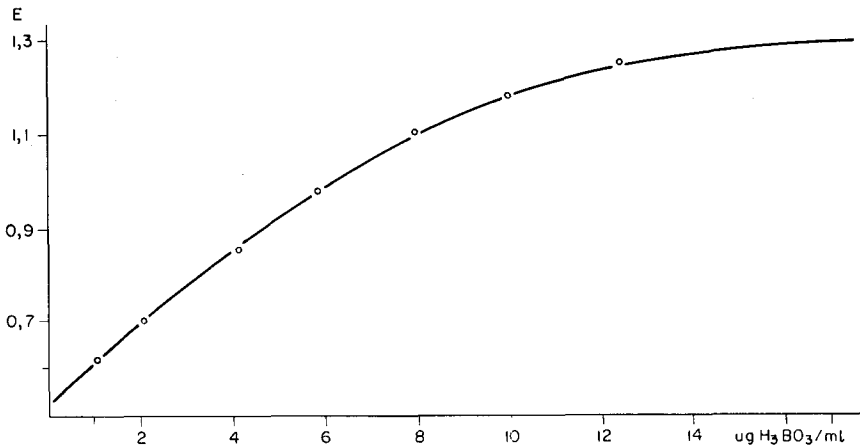


Fig. 6.

b) Diskussion

Die Kurvenschar der Fig. 7 stellt die gemessenen Extinktionswerte in Funktion der Borsäurekonzentration bei festgehaltener Wellenlänge dar. Das Lambert-Beersche Gesetz wird nicht befolgt. Die Abweichung ist aber nicht auf „Mediumeffekte“ (Wechselwirkungskräfte mit der Umgebung oder schlechte Monochromasie) zurückzuführen; sie weist vielmehr auf das Vorliegen eines konzentrationsabhängigen Gleichgewichtes der absorbierenden Stoffe hin, wie das Auftreten eines isosbestischen Punktes deutlich beweist [33]. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionskurven der Lösungen, in Funktion der Wellenlänge bei konstantem Borsäuregehalt aufgetragen, durch den gleichen Punkt verlaufen (Fig. 8) und dadurch das Auftreten einer Verbindung zunächst unbekannter Zusammensetzung zwischen Bor und Chinalizarin aufzeigen.

Der isosbestische Punkt kommt dadurch zustande, daß bei $585 \pm 2\text{ m}\mu$ Chinalizarin und Borchinalizarinkomplex den gleichen Extinktionskoeffizienten besitzen, so daß der mittlere Extinktionskoeffizient $\bar{\epsilon}$ bei dieser Wellenlänge unabhängig davon ist, in welchem Verhältnis die beiden absorbierenden Stoffe vorliegen. In genügend verdünnten Lösungen, in welchen weder Abwei-

Tabelle 14. E·10³

λ	Blind- lösung	1 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$	2 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$	4 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$	6 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$	8 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$
400	166	167	162	157		153
420	189	183	176	163	167	151
440	240	230	220	200	198	180
460	327	310	297	270	265	238
480	502	470	450	408	394	354
500	748	700	670	603	578	517
520	1100	1030	980	880	838	740
540	1240	1160	1110	1010	980	880
560	1420	1350	1310	1200	1160	1070
570	1560	1490	1450	1340	1300	1190
580	1340	1300	1280	1245	1250	1190
590	825	875	900	1000	1050	1110
600	571	670	735	900	970	1100
605	510	622	700	878	960	1090
610	410	540	640	805	895	1030
615	330	455	540	725	810	950
620	282	403	480	658	740	873
640	186	280	350	494	560	661
660	104	155	189	263	301	337
680	43	59	67	86	99	102
700	14	16	19	22	27	25
λ	10 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$	12,5 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$	17,7 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$	25 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$	50 μg $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$	
400	147			132	131	
420	145	145	140	129	125	
440	170	165	156	149	146	
460	224	218	205	192	188	
480	330	320	298	286	280	
500	477	462	429	410	402	
520	670	650	600	583	569	
540	810	800	750	730	711	
560	1000	980	935	915	895	
570	1110	1100	1040	1007	990	
580	1160	1175	1145	1125	1125	
590	1160	1210	1225	1225	1250	
600	1190	1250	1250	1300	1330	
605	1180	1260	1300	1300	1340	
610	1130	1200	1250	1254	1290	
615	1045	1120	1160	1170	1210	
620	970	1040	1080	1080	1110	
640	720	785	817	820	862	
660	366	398	403	395	398	
680	112	117	115	113	109	
700	26	32	29	25	24	

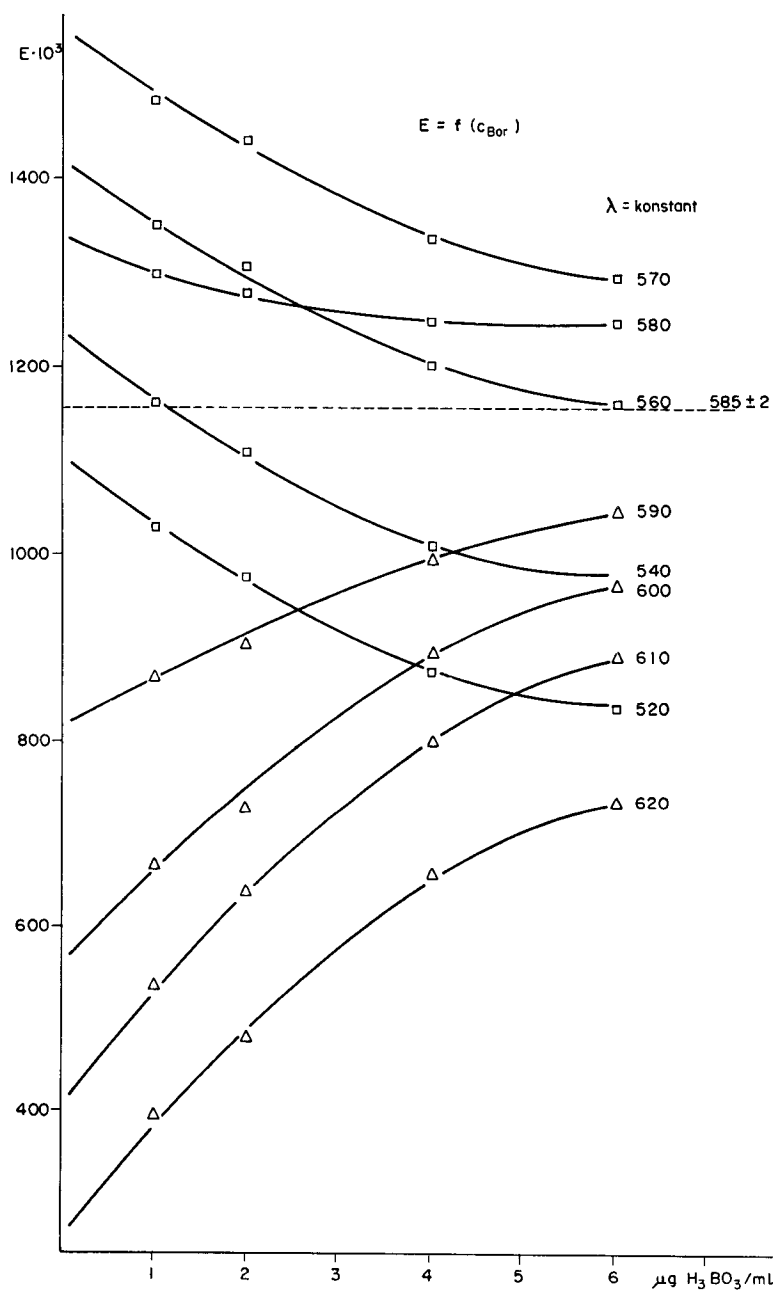


Fig. 7.

chungen vom Massenwirkungsgesetz noch Mediumeffekte zu befürchten sind, läßt sich die Assoziationskonstante für den Vorgang $m \text{Ch} + n \text{B} \rightleftharpoons \text{Ch}_m \text{B}_n$

$$K_k = \frac{|C_k|}{|C_{\text{ch}}|^m |C_{\text{b}}|^n} \quad (1)$$

eines derartigen Gleichgewichtes aus der Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz ermitteln. Da in verdünnten Lösungen das obengenannte Gesetz für

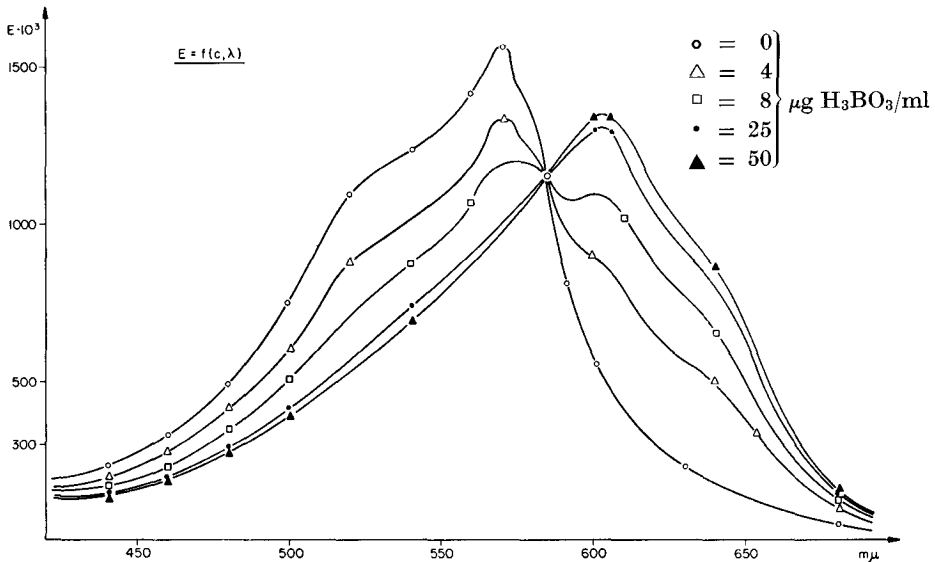


Fig. 8.

jeden der beiden absorbierenden Stoffe (Chinalizarin + Borchinalizarinkomplex) einzeln gültig ist, sind ihre Extinktionen streng additiv:

$$E_{\text{tot}} = C_{\text{och}} \bar{\epsilon} = C_{\text{ch}} \epsilon_{\text{ch}} + C_{\text{k}} \epsilon_{\text{k}}, \quad (2)$$

wobei

C_{och} = Anfangskonzentration an Chinalizarin

C_{ch} = Gleichgewichtskonzentration an Chinalizarin

C_{ob} = Anfangskonzentration an Bor

C_{b} = Gleichgewichtskonzentration an Bor

C_{k} = Gleichgewichtskonzentration an Komplex.

Es gilt ferner:

$$C_{\text{och}} = C_{\text{ch}} + m C_{\text{k}} \quad (3)$$

entsprechend, für die Gesamtkonzentration an Bor:

$$C_{\text{ob}} = C_{\text{b}} + n C_{\text{k}}. \quad (4)$$

Aus (2) und (3) ergibt sich:

$$C_{\text{Och}} = C_{\text{K}} (\epsilon_{\text{K}} - m \epsilon_{\text{Ch}}) + C_{\text{Och}} \epsilon_{\text{Ch}},$$

$$C_{\text{K}} = \frac{C_{\text{Och}} (\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{Ch}})}{\epsilon_{\text{K}} - m \epsilon_{\text{Ch}}}. \quad (5)$$

Bevor die Gleichgewichtskonzentration C_{K} der Komplexverbindung zahlenmäßig erfaßt werden kann, müssen noch die Unbekannten ϵ_{Ch} , $\bar{\epsilon}$, m und ϵ_{K} berechnet werden.

ϵ_{Ch} ist durch die Beziehung $E = \epsilon \cdot c \cdot d$ gegeben ($d =$ durchgestrahlte Cüvettenbreite $= 1$) und experimentell durch die Extinktionsmessungen an reinen Chinalizarinlösungen bestimmbar.

$$\epsilon_{\text{Ch},\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{C_{\text{Och}}} \quad (\text{Tabelle 15 unter } \epsilon_{\text{Ch}}).$$

$\bar{\epsilon}$ stellt den mittleren Extinktionskoeffizienten dar, den man aus dem Extinktionswert E_{tot} einer Messung mit Chinalizarin bei Gegenwart von Borsäure errechnen kann nach:

$$\bar{\epsilon}_{\lambda} = \frac{E_{\text{tot},\lambda}}{C_{\text{Och}}} \quad (\text{Tabelle 15 unter } \bar{\epsilon}).$$

m und n geben an, in welchem Verhältnis Chinalizarin und Bor in die Verbindung eingehen, bestimmen also die Stöchiometrie des Komplexbildungsvorganges. Ihre Ermittlung gelang in unserem Falle am besten durch Anwendung des von *L. Yoe* [34] postulierten Verfahrens (mole ratio method). Werden bei gleichbleibender Konzentration des Farbstoffes wachsende Mengen Bor zuge-

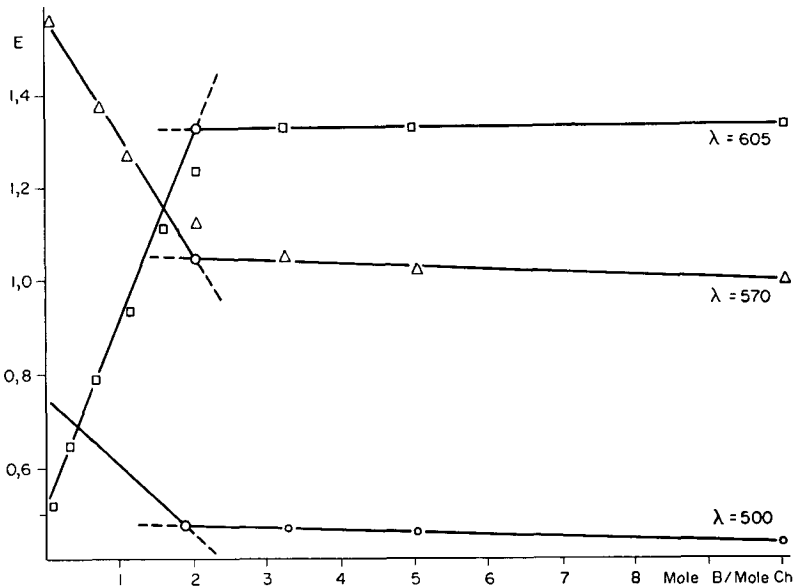


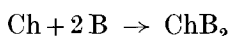
Fig. 9.

setzt und die gemessenen Extinktionswerte in Funktion des Molenverhältnisses der zwei Partner aufgetragen, so resultiert im Idealfall eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt die Extinktionswerte der reinen Farbstofflösung ist und deren Steigung sich als Funktion der beiden Extinktionskoeffizienten bei der betreffenden Wellenlänge ergibt. Beim Erreichen des der gesuchten Zusammensetzung des Komplexes entsprechenden Molverhältnisses bricht die Gerade ab, und es schließt sich ein nahezu horizontaler Ast (Fig. 9) an. Diese angenäherte Konstanz der Extinktionswerte ist dadurch bedingt, daß nunmehr der gesamte Farbstoff in den Komplex übergeführt ist und ein weiterer Borzusatz lediglich gemäß der Massenwirkung sich bemerkbar macht. Naturgemäß ist die Abweichung in der Nähe des Äquivalenzpunktes besonders ausgeprägt.

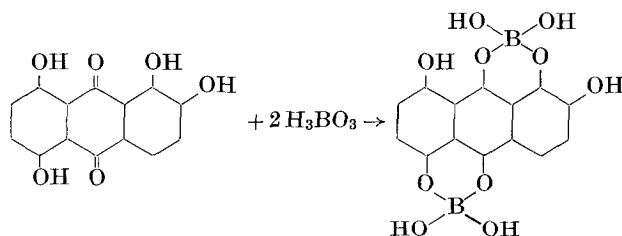
Aus der graphischen Darstellung ergibt sich für das Verhältnis Mole Bor / Mole Chinalizarin im Komplex, also für den Quozienten n/m ein Wert von 2.

Es führt dies zunächst auf die Formel Ch_mB_2m , und da höhere Assoziate ($m > 1$) als unwahrscheinlich auszuschließen sind, auf die Zusammensetzung ChB_2 .

Der Bildungsvorgang lautet demnach:



respektiv strukturell in Anlehnung an die von *Feigl* [35] angenommene Formulierung:



Mit Hilfe der zugeordneten Massenwirkungskonstante

$$K_k = \frac{|\text{C}_{\text{ch}}|}{|\text{C}_k| |\text{C}_b|^2}$$

läßt sich nun der Extinktionskoeffizient ϵ_k des Komplexes wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \text{C}_k &\cong \frac{1}{2} \text{C}_{\text{ob}}, \\ \text{C}_{\text{ch}} &= \text{C}_{\text{och}} - \frac{1}{2} \text{C}_{\text{ob}}, \\ \text{E}_{\text{tot}} &= \text{E}_{\text{ch}} + \text{E}_k \\ &= \epsilon_{\text{ch}} \text{C}_{\text{ch}} + \epsilon_k \text{C}_k \\ &= \epsilon_{\text{ch}} (\text{C}_{\text{och}} - \frac{1}{2} \text{C}_{\text{ob}}) + \epsilon_k \cdot \frac{1}{2} \text{C}_{\text{ob}} \\ &= \frac{1}{2} \text{C}_{\text{ob}} (\epsilon_k - \epsilon_{\text{ch}}) + \epsilon_{\text{ch}} \text{C}_{\text{och}}. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck entspricht einer Geraden der Form

$$y = ax + b$$

deren Neigung eine Funktion des gesuchten Extinktionskoeffizienten ϵ_k des Komplexes darstellt

$$a = 1/2 (\epsilon_k - \epsilon_{ch}). \quad (7)$$

Aus der Darstellung der Extinktionswerte in Funktion der Borkonzentration im Bereich $0 \leq C_{ob} \leq 1/2 C_{och}$ läßt sich der Neigungskoeffizient a graphisch bestimmen und daraus das ϵ_k durch Umformung der Gleichung (7) berechnen:

$$\epsilon_k = 2a + \epsilon_{ch}. \quad (8)$$

Die so gewonnenen a und ϵ_k -Werte sind in Tabelle 15 angeführt. Die $\bar{\epsilon}$ -Werte gelten für eine Borsäurekonzentration von $0,66 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 15

Wellenlänge	ϵ_{ch}	$\bar{\epsilon}$	a	ϵ_k
420	2300	1900	- 234	1832
440		2430		
460	3980	3290	- 859	2262
480		4970		
500	9120	7350	- 2180	4760
520		10700		
540	15120	12300	- 3670	7780
560		14600		
570	19020	16400	- 3590	11840
580	16340	15100	- 1870	12700
590	10060	12100	+ 2890	15840
600	6950	10900	+ 5310	17570
605	6210	10700	+ 6090	18390
610	4020	9810		
615		8840	+ 6400	16820
620	3410	8010	+ 6090	15590
640	2260	6010	+ 5230	12720
660	1260	3200	+ 2810	6880
680	520		+ 937	2394

Daraus ist ersichtlich, daß die berechneten Extinktionskoeffizienten des Komplexes ϵ_k ein Maximum bei $\lambda=605$ aufweisen; bei derselben Wellenlänge zeigt die graphische Darstellung der Extinktionswerte E der Lösung $50 \mu\text{g}$ Borsäure/ml, d. h. derjenigen Lösung, bei welcher das Gleichgewicht Chinalizarin:Komplex durch Erhöhung des Borgehaltes extrem auf die Seite des Komplexes verschoben wurde ($C_{och}=0,82 \cdot 10^{-4}$; $C_{ob}=0,83 \cdot 10^{-3}$), wo also die Absorptionskurve praktisch allein die Absorption des Komplexes darstellt, ebenfalls ihr Maximum.

Für das Verhältnis $\text{Ch}:\text{B} = 1:2$ steht der Verlauf der berechneten ϵ_k somit in Übereinstimmung mit dem Experiment, was z. B. bei einem angenommenen Verhältnis $1:1$, aus welchem sich ein Maximum bei $\lambda = 570$ errechnet, nicht der Fall wäre.

Aus Gleichung (3) mit $m = 1$

$$C_{\text{ch}} = C_{\text{Och}} - C_k.$$

C_k substituiert aus Gleichung (5)

$$C_{\text{ch}} = C_{\text{Och}} \frac{C_{\text{Och}} (\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{ch}})}{\epsilon_k - \epsilon_{\text{ch}}} = \frac{C_{\text{Och}} (\epsilon_k - \bar{\epsilon})}{\epsilon_k - \epsilon_{\text{ch}}},$$

$$\frac{C_k}{C_{\text{ch}}} = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{ch}}}{\epsilon_k - \bar{\epsilon}}.$$

Aus Gleichung (4) mit $n = 2$

$$C_b = C_{\text{Ob}} - 2 C_k.$$

C_k substituiert aus Gleichung (5)

$$C_b = C_{\text{Ob}} - 2 \frac{C_{\text{Och}} (\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{ch}})}{\epsilon_k - \epsilon_{\text{ch}}} = \frac{C_{\text{Ob}} (\epsilon_k - \epsilon_{\text{ch}}) - 2 C_{\text{Och}} (\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{ch}})}{\epsilon_k - \epsilon_{\text{ch}}}.$$

C_k, C_{ch}, C_b in der Massenwirkungsgleichung (6) eingesetzt:

$$K_k = \frac{(\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{ch}}) (\epsilon_k - \epsilon_{\text{ch}})^2}{(\epsilon_k - \bar{\epsilon}) [C_{\text{Ob}} (\epsilon_k - \epsilon_{\text{ch}}) - 2 C_{\text{Och}} (\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{ch}})]^2}.$$

Für die zahlenmäßige Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten K_k mißt man die Gesamttextinktion einer verdünnten Lösung bei einer Wellenlänge, bei der die Extinktionskoeffizienten ϵ_k und ϵ_{ch} möglichst stark voneinander abweichen. Unserer Rechnung haben wir die Extinktionswerte der Lösung mit $4 \mu\text{g}$ Borsäure/ml ($= 0,66 \cdot 10^{-4} \text{ n}$ an Bor; demgegenüber steht Chinalizarin $= 0,82 \cdot 10^{-4} \text{ n}$) und zwar bei der Wellenlänge $\lambda = 605 \text{ m}\mu$ zu Grunde gelegt.

c) *Schlußfolgerung*

1. Für die photometrische Bestimmung des Bors mit Hilfe des Chinalizarin-komplexes wird eine Eichkurve gegeben, welche Bormengen von $1\text{--}50 \mu\text{g}$ Borsäure/ml entsprechend $0,16\text{--}8 \mu\text{g}$ Bor/ml ($1,6 \cdot 10^{-5}\text{--}0,8 \cdot 10^{-4} \text{ n}$ Bor) quantitativ zu erfassen gestattet.
2. Anhand der gemessenen Extinktionskurven konnte die Stöchiometrie der Reaktion ermittelt werden; sie lautet: $\text{Chin} + 2 \text{ Bor} \rightarrow \text{Chin Bor}_2$.
3. Der Extinktionskoeffizient des Komplexes konnte mit Hilfe der bekannten Stöchiometrie für die verschiedenen Wellenlängen gerechnet werden.
4. Mit den unter 2. und 3. berechneten Größen konnte die Gleichgewichtskonstante der obigen Reaktion zu $K_k \cong 10^{10}$ bestimmt werden.

2. Bestimmung des Bors als Mannitborsäure

a) Allgemeines

Borsäure allein ist als äußerst schwache Säure ($pK = 9,21$) für die direkte Titration ungeeignet; sie bildet aber mit verschiedenen Polyalkoholen Komplexe, welche stärkere Säuren sind: diese Eigenschaft wird zur Bestimmung des Borsäuregehaltes einer Lösung benützt, wobei der Mannitborsäurekomplex ($pK = 4$) bevorzugt zur Anwendung gelangt. Gegenüber der üblichen Methode der titrimetrischen Bestimmung von Mannitborsäure erweist es sich jedoch bei kleinen Borsäuregehalten als günstig, direkt die pH-Verschiebung bei Zugabe des Mannits zu verfolgen.

Perrin [36] bezeichnet diese Methode als die empfindlichste für Bestimmung kleiner Borsäurekonzentrationen ($0,2-1,0 \mu\text{g Bor/ml}$). Er stellte folgende Eichkurve auf:

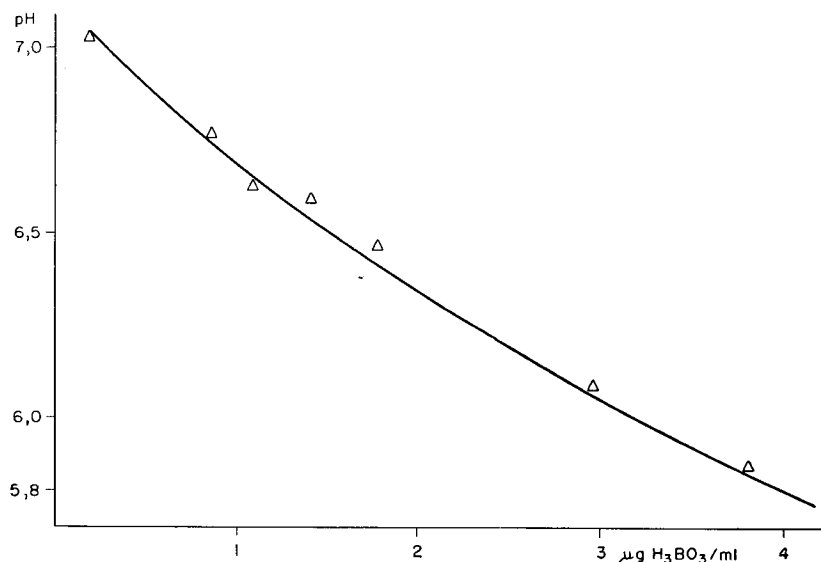


Fig. 10.

Demgegenüber läßt sich die theoretische Lage des pH-Wertes in Funktion der Säurekonstanten K_s und der Säurekonzentration c [37] auf Grund der Beziehung

$$|\text{H}^+| = \frac{K_s [c - |\text{H}^+| + |\text{OH}^-|]}{|\text{H}^+| - |\text{OH}^-|},$$

wie folgt ermitteln: bei einem $\text{pH} < 6,5$ sind die OH^- -Ionen gegenüber den H^+ -Ionen vernachlässigbar; man erhält somit:

$$|\text{H}^+|^2 = K_s (c - |\text{H}^+|),$$

$$|\text{H}^+| = \frac{-K_s \pm \sqrt{K_s^2 + 4K_s c}}{2}$$

entsprechend einer mittelstarken Säure.

In einem pH-Bereich, wo $c \gg \text{H}^+$ gilt als zweite Näherung:

$$|\text{H}^+|^2 = K_s c,$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \log c.$$

Wenn $\text{H}^+ \approx c$:

$$\text{pH} = -\log c$$

entsprechend einer starken Säure.

Unter Berücksichtigung der in den entsprechenden pH-Bereichen zulässigen Vereinfachungen, ergibt sich folgender Kurvenlauf [39]:

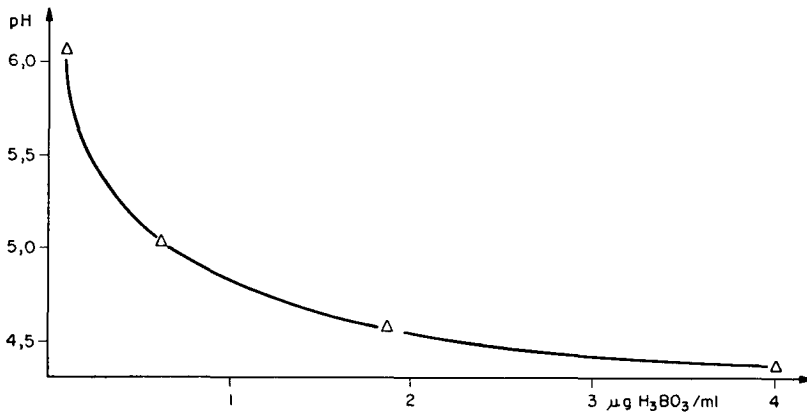


Fig. 11.

Wie aus dem Vergleich der angegebenen Kurven hervorgeht, wurde die theoretische Lage des pH im praktischen Versuch bei weitem nicht erreicht. Diese Tatsache ist auf den Einfluß von Störfaktoren zurückzuführen, wie z. B. ungenügende Reinheit der Chemikalien, ungünstige Reaktionsbedingungen, das Vorhandensein eines Puffersystems usw. Im folgenden Abschnitt werden wir diese Störerscheinungen getrennt diskutieren und nach Möglichkeit auszuschalten versuchen.

b) Störfaktoren

Reinheit der Chemikalien. Vorversuche haben gezeigt, daß — besonders bei kleinen Borsäurekonzentrationen ($\sim 10^{-5}$ mol/l) — verschieden behandeltes Mannit verschiedene Resultate liefert.

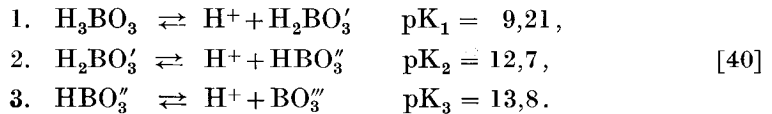
Bei Verwendung von käuflichem Mannit, reinst, treten stets Streuungen in der Größenordnung von 0,2—0,5 pH-Einheiten auf.

Mannit, reinst, aus entionisiertem Wasser umkristallisiert, verhält sich ebenfalls ungleichmäßig (CO₂-Einschlüsse bei der langsamen Umkristallisation?).

Die besten reproduzierbaren Werte bekommt man, wenn Mannit in entionisiertem Wasser gelöst, etwas gekocht und sogleich mit reinstem Alkohol ausgefällt und abgenutscht wird. Man erhält dann ein feinkristallines Produkt, das im Vakuumexsikkator getrocknet und aufbewahrt wird.

Bei Vorliegen größerer Borkonzentrationen (10⁻³ mol/l) wurde eine konzentrierte, entcarbonatisierte, auf das Ausgangs-pH gebrachte Mannitlösung unter Luftabschluß der in der Meßzelle vorgelegten Borsäure zugegeben. Eine Steigerung der Empfindlichkeit von rund einer Zehnerpotenz konnte durch direkte Zugabe festen Mannits in die Meßzelle bis zur Sättigung der Borsäurelösung erzielt werden.

Einstellung des Ausgangs-pH. Aus dem abgeleiteten theoretischen Verlauf des pH als Funktion der Konzentration geht hervor, daß einer Mannitborsäurekonzentration von 10⁻⁶ bis 10⁻⁴ mol/l ein pH von 6,0 bis 4,21 entspricht. Damit überhaupt eine Verschiebung des pH-Wertes eintritt, muß offenbar das Ausgangs-pH oberhalb dieses Wertes liegen. In relativ verdünnten Ausgangslösungen (10⁻¹ gr. at. Bor/l) werden lediglich H₃BO₃, H₂BO₃', HBO₃'', BO₃''-Ionen auftreten, da die Polymerisation zu Tetraboraten HB₄O₇' und B₄O₇' erst bei höherer Borsäurekonzentration (ca. > 1 gr. at. Bor/l) zu erwarten ist [39]. Wir haben es demnach mit den folgenden Gleichgewichten zu tun:



Bei pH = 7 haben wir:

$$\frac{\text{H}_2\text{BO}_3'}{\text{H}_3\text{BO}_3} \approx 10^{-2}.$$

Im Gleichgewicht 2. eingesetzt:

$$\frac{\text{HBO}_3''}{\text{H}_2\text{BO}_3'} \approx 10^{-5} = \frac{\text{HBO}_3''}{\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 10^{-2}},$$

$$\frac{\text{HBO}_3''}{\text{H}_3\text{BO}_3} \approx 10^{-7}.$$

Da wir ständig in einem pH-Bereich ≤ 7 arbeiten, muß ausschließlich das Gleichgewicht 1. in Rücksicht genommen werden. Auf Grund dieser Überlegungen wurde der Neutralpunkt als Ausgangs-pH gewählt.

Pufferwirkung der Kohlensäure. Als störendes Puffersystem muß das Säure/Base-Paar Kohlensäure/Bicarbonat in Betracht gezogen werden:

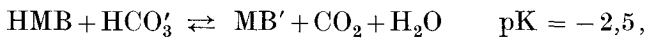


$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{|\text{HCO}_3'|}{|\text{CO}_2| |\text{H}_2\text{O}|}.$$

Bei einem vorgegebenen $\text{pH} \approx 7$ ergibt sich:

$$\log \frac{|\text{HCO}_3'|}{|\text{CO}_2|} = 0,5, \quad \frac{|\text{HCO}_3'|}{|\text{CO}_2|} = 3.$$

Die Reaktion des Mannits mit der Borsäure verursacht eine pH-Verschiebung bis $\text{pH} = 4-5$ bei Borsäurekonzentrationen von $10^{-4} \text{ mol/l} - 10^{-5} \text{ mol/l}$. Dabei wird das Gleichgewicht 4. gegen links verschoben: die von der stark dissoziierten Mannitborsäure herkommenden Protonen werden vom Bicarbonat zur Rückbildung der Kohlensäure im Sinne der Gleichung



HMB = Mannitborsäure

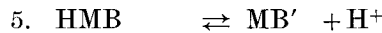
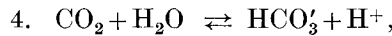
MB' = Mannitborsäureanion

abgefangen. Das Glied

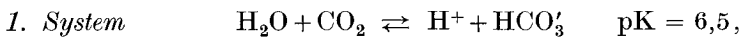
$$\log \frac{|\text{HCO}_3'|}{|\text{CO}_2|}$$

läßt aber keine wesentliche Verschiebung des pH-Wertes zu.

Anhand der zwei vorhandenen Säure/Base-Paare



und mit der Annahme bekannter Konzentrationen können wir die Stabilitätsbereiche der Säuren und der konjugierten Basen ermitteln und die gegenseitige Beeinflussung diskutieren [41].



$$-\log c = 4 \text{ (angenommen).}$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{|\text{HCO}_3'|}{|\text{H}_2\text{O}| |\text{CO}_2|},$$

bei $\text{pH} = \text{pK} = 6,5$:

$$|\text{HCO}_3'| = |\text{CO}_2|,$$

andererseits:

$$|\text{HCO}_3'| + |\text{CO}_2| = 10^{-4},$$

d. h.:

$$|\text{CO}_2| = 5 \cdot 10^{-5},$$

$$\log |\text{CO}_2| = -4,301,$$

bei $\text{pH} = 3,5$ ergibt sich:

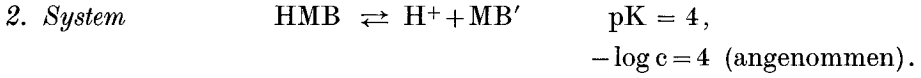
$$\frac{|\text{HCO}_3'|}{|\text{CO}_2|} = 10^{-3} \quad \log |\text{CO}_2| = -4.$$

Alles liegt in Form von CO_2 vor.

Bei $\text{pH} = 9,5$ ergibt sich:

$$\frac{|\text{HCO}_3'|}{|\text{CO}_2|} = 10^3 \quad \log |\text{CO}_2| = -7.$$

Alles liegt in Form von HCO_3' vor.



$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{|\text{MB}'|}{|\text{HMB}|},$$

bei $\text{pH} = \text{pK} = 4$:

$$|\text{MB}'| = |\text{HMB}|,$$

d. h.:

$$2|\text{HMB}| = 10^{-4}, \quad \log |\text{HMB}| = -4,301,$$

bei $\text{pH} = 2$:

$$\log |\text{HMB}| = -4,$$

bei $\text{pH} = 6$:

$$\log |\text{HMB}| = -6.$$

Wir führen dieselbe Rechnung für den Anionenanteil durch, und wenn wir pH

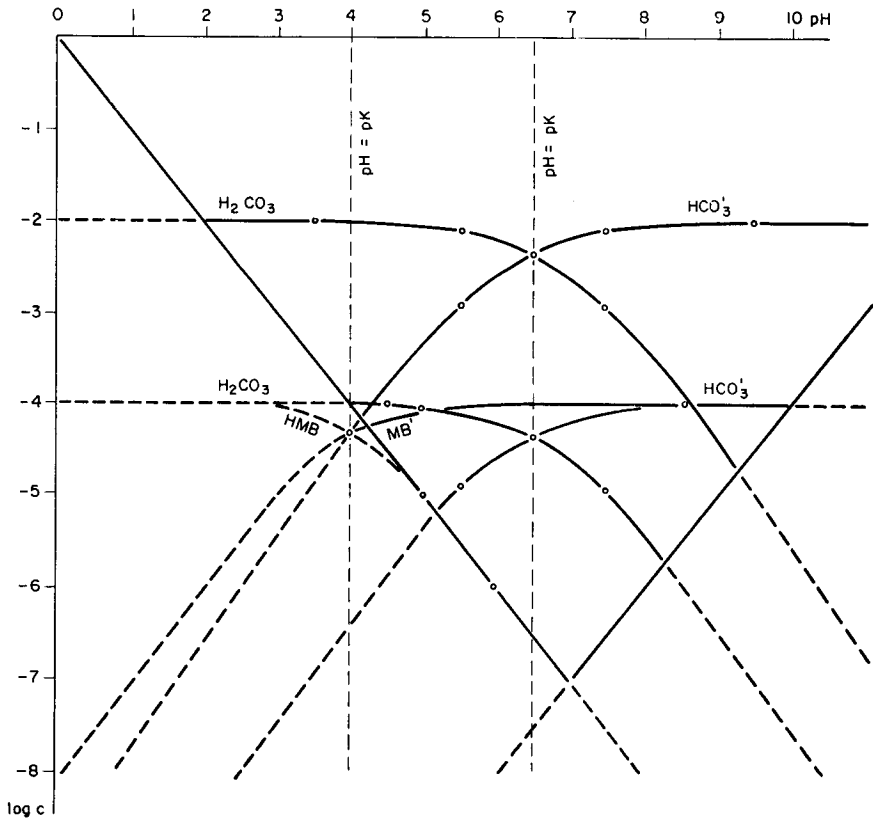


Fig. 12.

in Funktion des logarithmischen Wertes der Konzentration ausdrücken, so bekommen wir die graphische Darstellung der Figur 12.

Daraus ist zu ersehen, daß z. B. eine Konzentration von $(|\text{HCO}_3'| + |\text{CO}_2|) = 10^{-4}$ in einem pH-Bereich ≥ 7 vollständig die von der Reaktion $\text{HMB} \rightarrow \text{H}^+ + \text{MB}'$ gelieferten Protonen neutralisiert: wir titrieren eigentlich das vorhandene Bicarbonat mit Mannitborsäure.

Von $\text{pH} = 7$ bis $\text{pH} = 6$ wird die Mannitborsäurereaktion noch stark gepuffert, während bei $\text{pH} \leq 5,5$ das Gleichgewicht bereits zu 90% auf der Seite der Kohlensäure liegt. Die Pufferwirkung des Systems 1 sollte unter diesen Verhältnissen nicht mehr stark bemerkbar sein. Wenn die Kohlensäure in einer höheren Konzentration vorliegt, sind natürlich die Bedingungen noch ungünstiger: eine 10^{-2} n ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3'$)-Lösung puffert bereits eine 10^{-4} n -Mannitborsäurelösung vollständig ab: die angegebene Methodik ist dann nicht mehr anwendbar.

Einfluß des Alkohols. Mit Rücksicht auf das Vorliegen alkoholischer Borsäurelösungen in Anschluß an die Borsäuremethylesterdestillation wurden Versuche durchgeführt, bei welchen verschiedene Mengen Methylalkohol bekannten, wäßrigen Borsäurelösungen zugesetzt wurden.

Dabei wurde festgestellt:

- Die Abweichung vom Eichwert (s. Abschnitt c) steigt mit zunehmender Alkoholkonzentration.
- Die Abweichung ist vermutlich nicht nur eine Funktion der Alkoholkonzentration, sondern auch von der relativen Borsäurekonzentration.
- Bei Alkoholkonzentrationen über 20% sind die Versuchsergebnisse nicht mehr brauchbar.

Die durchgeführten Experimente sind in der untenstehenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 16

CH_3OH %	$c_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ $\mu\text{g/ml}$	Ergebnis pH-Einh.	Eichwert pH-Einh.	Abweichung pH-Einh.
12	2,08	5,00	4,94	+ 0,06
12	1,17	5,31	5,27	+ 0,04
16,6	2,77	4,79	4,75	+ 0,04
18,0	1,85	5,05	5,01	+ 0,04
18,0	1,79	5,15	5,09	+ 0,06
20,0	1,97	5,05	4,96	+ 0,09
23,3	2,29	5,00	4,86	+ 0,14
28,0	2,74	4,85	4,65	+ 0,20
30,0	2,94	5,08	4,73	+ 0,35

c) Arbeitsmethodik und Aufstellung der Eichkurve

Wie aus den früheren Überlegungen hervorgeht, muß in möglichst kohlen-säurefreiem Milieu gearbeitet werden.

Die folgende Anordnung wurde getroffen:

Die wäßrige Borsäurelösung wurde in eine aus borfreiem Glas gebaute, abgeschlossene Zelle gegeben. Das pH wurde mit Hilfe einer kombinierten Glaselektrode gemessen und durch Zugabe von carbonatfreiem Barytwasser (ca. $5 \cdot 10^{-5} n$) auf den Neutralpunkt gebracht (praktischer Ausgangswert $pH = 7,4$). Das ganze System wurde ständig mit Stickstoff gespült, um das Hineindiffundieren von CO_2 aus der Luft auszuschließen, ferner um das in der Lösung vorhandene CO_2 zu verdrängen.

Vor der Zugabe des Mannits mußte die Zelle erfahrungsgemäß ca. 2 Stunden mit Stickstoff gespült werden.

Nach erfolgter Zugabe der nötigen Menge Mannit (ca. 1 gr/10 ml Lösung) wurde die pH-Änderung mit Hilfe eines empfindlichen pH-Meters verfolgt.

Die Resultate sind in der Tabelle 17 angegeben.

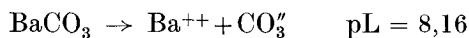
Tabelle 17

tot. Volumen ml	H ₃ BO ₃ -Konz. µg/ml	gemessen. pH Endwert	tot. Volumen ml	H ₃ BO ₃ -Konz. µg/ml	gemessen. pH Endwert
28	8,77	4,29	43	1,16	5,17
13	7,40	4,41	50	1,00	5,43
29	6,68	4,44	23	0,85	5,55
18	5,55	4,56	12	0,83	5,50
10	4,76	4,60	17	0,60	5,55
11	4,34	4,60	22	0,45	5,81
13	3,70	4,74	34	0,29	5,76
23	2,94	4,73	43	0,23	5,78
19	2,59	4,87	33	0,15	5,90
21	2,38	4,85	35	0,14	5,98
21	2,35	4,90	38	0,13	6,04
26	1,92	4,97	50	0,10	6,08
29	1,72	5,09	31	0,064	6,10
33	1,51	5,14	41	0,049	6,17
39	1,26	5,19	30	0,000	7,07

Bemerkungen:

- Das Ausgangs-pH war vor jedem Versuch auf 7,4 eingestellt.
- Jede Lösung wurde ausschließlich mit entionisiertem Wasser vorbereitet.
- Glaselektrode und Meßgerät wurden mit Pufferlösungen und mit Hilfe eines zweiten Glaselektrode/pH-Meterpaares geeicht.

- Die durch die Mannitborsäure hervorgerufene pH-Verschiebung wurde 40 Min. lang verfolgt, um einen sicheren Endwert zu erreichen.
- Die Zugabe des Barytwassers erfolgte direkt aus der Reserveflasche mittels Meßbürette und Injektionsspritze.
- Während der Spülung und während des Versuches war die Meßzelle und der Nachfüllstutzen der Glaselektrode mittels Natronkalk abgeschlossen.
- Der Reinst-Stickstoff wurde durch eine CO₂-absorbierende Säule zugeleitet.
- Die Mannitmenge wurde so bemessen, daß noch kein Bodenkörper entstand, daß jedoch eine weitere Zugabe keinen pH-Effekt mehr auslöste (praktische Konzentration ~0,6 Mol/l).
- Barytwasser wurde wegen der kleineren Löslichkeit seines Carbonates der Natronlauge vorgezogen.



bei der Verwendung einer $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ba(OH)}_2$:

$$[\text{Ba}^{++}] = 5 \cdot 10^{-5}$$

andererseits: $[\text{Ba}^{++}] \cdot [\text{CO}_3''] = 10^{-8,16}$

$$[\text{CO}_3''] = 2 \cdot 10^{-4}$$

Es wurden Versuche durchgeführt, bei welchen verschiedene Mengen Barytwasser zur Borsäurelösung beigelegt wurden. Nach erfolgter Einstellung des Ausgangs-pH (7,4) mit HCl, traten bei der Potentiometrie sehr starke Abweichungen von den Eichwerten auf. Da versuchsmäßig bewiesen wurde, daß eine erhöhte Fremdionenkonzentration (bis 10^{-2} Mole NaCl/l) keinen Einfluß ausübte, wurde gefolgert, daß diese Abweichungen auf die Anwesenheit von Carbonat-Bicarbonat zurückzuführen waren. Parallelversuche, bei denen

Tabelle 18

10^{-2} Ba(OH)_2 ml	tot. Vol. ml	H ₃ BO ₃ µg/ml	Ergebnis pH	Eichwert pH	Abweichung pH
nicht angesäuerte Versuche					
1	24	2,04	5,92	4,94	+ 0,98
1	34	1,45	5,98	5,15	+ 0,83
1	39	1,28	5,71	5,22	+ 0,49
angesäuerte Versuche (bis pH = 3,5)					
1	22	2,27	4,94	4,88	+ 0,06
1	36	1,38	5,21	5,24	- 0,03
1	30	2,36	4,82	4,85	- 0,03
1	36	1,38	5,27	5,24	+ 0,03
1	51	0,98	5,33	5,36	- 0,03

die Lösung nach Zugabe von Barytwasser mit HCl angesäuert wurde (bis pH = 3–4) mit dem Zweck, das Gleichgewicht Bicarbonat/Kohlensäure zugunsten dieser letzteren zu verschieben — und damit das CO₂ durch N₂ zu ersetzen — waren erfolgreich.

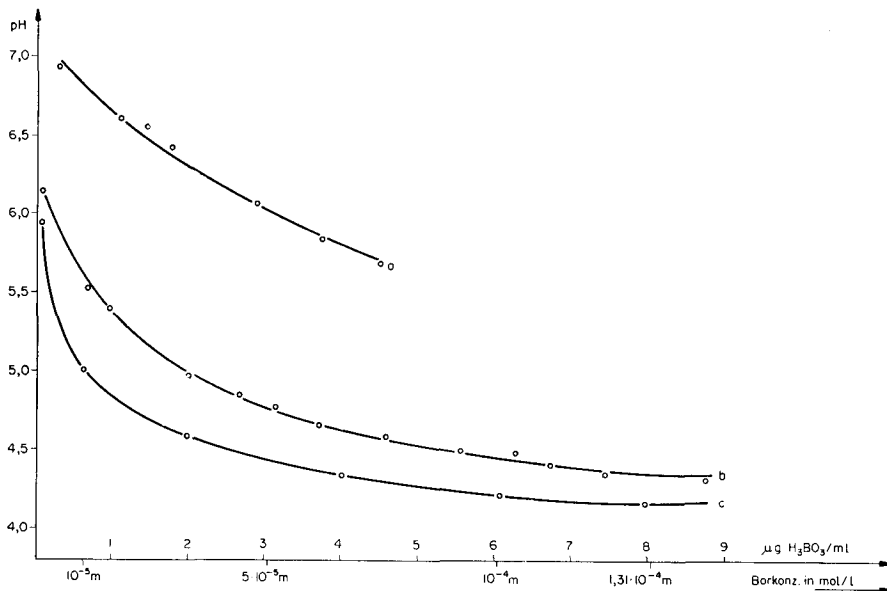


Fig. 13. pH der Mannitborsäure in Funktion der Borkonzentration.
a = Werte nach Literatur [36], b = eigene Meßwerte, c = theoretische Werte.

d) Zusammenfassung

1. Im Rahmen der acidimetrischen Bestimmung des Bors mit Hilfe des Mannitkomplexes wird eine Methode angegeben, welche bis 0,05 µg Borsäure/ml (= 0,008 µg Bor/ml) quantitativ zu bestimmen gestattet. Darauf basierend wird eine Eichkurve für 0–10 µg Borsäure/ml aufgestellt.
2. Der Einfluß des Methylalkohols wird untersucht. Dabei zeigt es sich, daß für die geschilderte Methode eine Alkoholkonzentration > 20% (Vol.) nicht mehr zulässig ist.
3. Die Pufferwirkung des störenden Systems Kohlensäure/Bicarbonat wird im Vergleich mit der theoretischen Erwartung diskutiert und daraus Vorschläge zu ihrer Beseitigung im Experiment angegeben.

Kapitel 3. Reaktionen zwischen Aluminium und Gallium mit Borchlorid

Einleitung

Es wurde in den vorangehenden Kapiteln gezeigt, daß eine thermodynamische Berechnung und damit eine Voraussage selektiver Umsetzungen flüchtiger Verbindungen mit metallischen Oberflächen nicht möglich scheint.

Ein genaueres Studium verschiedener chemischer Nachweismöglichkeiten für Bor ergab zudem, daß eine analytische Kontrolle des Borgehaltes von Halbleiter/Silizium aussichtslos erscheint, und dementsprechend auch eine analytische Bestimmung des Wirkungsgrades einer spezifischen Umsetzung unmöglich wird.

Rein experimentell wurde jedoch gefunden, daß sich Bortrichlorid und Siliziumtetrachlorid durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Aluminium trennen lassen. Borchlorid reagiert, Siliziumchlorid bleibt völlig unangegriffen. Diese Spezifität wurde übereinstimmend durch die folgenden Kontrollversuche erhärtet:

- Aluminium und Siliziumtetrachlorid zeigen bei 300° C keine sichtbare oder analytisch nachweisbare Reaktion.
- Aluminium und Borchlorid reagieren bei 300° C sofort, was an einer braunschwarzen Deckschicht auf dem Aluminium ersichtlich ist.
- Mit Siliziumtetrachlorid vorbehandeltes Aluminium reagiert anschließend völlig identisch wie unbehandeltes Metall auf Borchlorid.
- Die durch Borchlorid erzeugte Deckschicht wird bei 300° C von Siliziumtetrachlorid nicht angegriffen.
- Eine Mischung von Borchlorid und Siliziumtetrachlorid in großem Überschuß zeigt mit Aluminium dieselben Reaktionen wie Borchlorid allein.

Es soll im folgenden Abschnitt versucht werden, durch analytische und röntgenographische Untersuchungen der Reaktionsprodukte Näheres über die Umsetzung zwischen Borchlorid und Aluminium zu ermitteln. Diese Reaktion wird durch die Anwesenheit von SiCl_4 oder von anderen Verdünnungsmitteln nicht beeinflußt. Die Ergebnisse dürften daher auch für mehrkomponentige Systeme und Trennoperationen ihre Gültigkeit behalten.

1. Ausgangsmaterial und Versuchsanordnung

Aluminium: Zur Verwendung kamen Raffinal-Drähte, -Folien, -Bleche und Pulver einer Reinheit von 99,999%, die uns von der Aluminiumindustrie AG Neuhausen zur Verfügung gestellt wurden.

Borchlorid: Seines tiefen Siedepunktes (12°C) und seiner außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit wegen, konnte mit Borchlorid nur in geschlossenen Behältern gearbeitet werden. Für unsere Versuche benutzten wir eingewogene Ampullen aus sehr dünnem Glas, die unter Luftabschluß mit der jedesmal nötigen Menge Borchlorid gefüllt und abgeschmolzen wurden. (Durchschnittsansatz: ca. 100 mg Borchlorid.)

Versuchsführung

Sämtliche Reaktionen wurden zur Vermeidung des Lufteinflusses in evakuierten Bombenrohren durchgeführt. Das unter Vakuum ausgeheizte Bombenrohr wurde mit der Borchlorid-Ampulle und der gewählten Aluminiumprobe beschickt, evakuiert ($\sim 10^{-2}$ mm Hg) und vorsichtig abgeschmolzen. Die Borchlorid-Ampulle wurde mechanisch durch schütteln (gibt weniger Glasscherben) oder thermisch durch Erwärmen zertrümmert und das Bombenrohr auf die Versuchstemperatur gebracht.

Ergebnis

Nach 70stündigem Erhitzen der Bombenrohre auf 330°C (Aluminiumproben nicht chemisch vorbehandelt, poliert) sind die Proben mit einer schwärzlichen Schicht überzogen. Es scheint, daß sich diese Deckschicht rasch ausbildet und die Korrosion des Aluminiums nach wenigen Stunden zum Stillstand kommt. Das Bombenrohr wird unter Stickstoff geöffnet und das überschüssige, nicht verbrauchte Borchlorid abgeblasen. Unter dem Mikroskop läßt sich auf der Aluminiumprobe eine feinkörnige braunschwarze Deckschicht

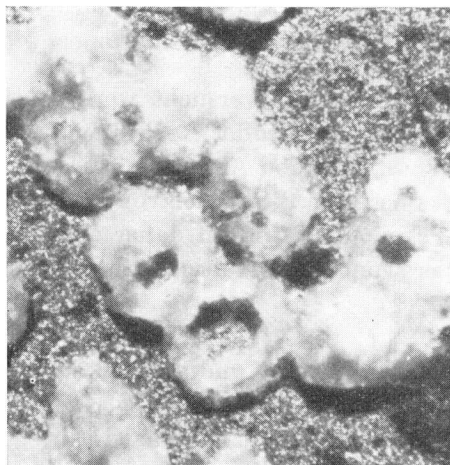


Fig. 14. Von Borchlorid angegriffene Al-Probe.

erkennen. Bedingt durch die Luftfeuchtigkeit, setzen sofort Hydrolysevorgänge ein; eruptiv brechen weiße Pusteln durch die Schicht (Fig. 14).

Die auf der Aufnahme sichtbare weiße Hydrolysesubstanz wurde getrennt untersucht. Ihr Röntgendiagramm entspricht dem Hydrolyseprodukt von Aluminiumchlorid, während die dunkle Deckschicht keine eigenen Röntgeninterferenzen ergab.

Das Auftreten eines luftempfindlichen Korrosionsprodukts erschwert selbstverständlich jede Untersuchung der übrigen Deckschicht. Es wurde daher versucht, durch eine geeignete Anordnung die flüchtigen Reaktionsprodukte laufend zu entfernen. Eine solche Abtrennung scheint als „Transportreaktion“ [42] durch ein geeignetes Temperaturgefälle möglich. Es wurde daher im folgenden mit in der Mitte verengten Bombenrohren gearbeitet, welche nur in der unteren Hälfte beheizt sind, und deren obere Hälfte mittels eines konstanten Luftstromes unterhalb 70°C gehalten wird. Der starke Temperaturgradient dieser Anordnung gestattet eine praktisch vollkommene Abtrennung der abdampfenden Produkte vom vorgelegten Metall und den schwerflüchtigen Reaktionsprodukten. Nach Abbruch des Versuches wurden die Bombenrohre auf der Seite der abgedampften Verbindung mit Trockeneis gekühlt, auf der anderen Seite gelinde erwärmt und an der mittleren Verengung abgeschmolzen. Die Untersuchung der kondensierten leichtflüchtigen und der nichtflüchtigen Stoffe konnte nun getrennt mit den beiden Bombenrohrhälften durchgeführt werden.

2. Aluminium und Borchlorid

Allgemeine Bemerkungen

Die Versuche wurden bei $330 \pm 10^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Versuchszeit betrug 100 Stunden, trotzdem visuell schon nach wenigen Stunden keine Änderungen mehr beobachtbar waren. Die Vorbehandlung der Aluminiumproben ist bei der Beschreibung der einzelnen Versuche angegeben (keine Angabe bedeutet keine spezielle Vorbehandlung). Die Bombenrohre wurden immer unter Stickstoffatmosphäre geöffnet, um eine Hydrolyse des überschüssigen Borchlorides zu verhindern.

Ergebnisse

Bei Abbruch der Reaktion zeigt die Aluminiumprobe einen dunkelbraunen, luftbeständigen Belag. Der Angriff scheint nur oberflächlich, die Deckschicht kompakt, zusammenhängend.

Korrodierte Proben zeigen folgende chemische Reaktionen:

H₂O langsame Gasentwicklung, mit Abriß einer wasserunlöslichen Haut.

CH_3COOH	wie Wasser.
2 n HCl	nach kurzer Anlaufzeit (ca. $\frac{1}{2}$ Min.) starke Gasentwicklung. Abriß einer unlöslichen, braunen Haut.
konz. HCl	Gasentwicklung, mit totalem Abriß der braunen Haut: der Al-Draht bleibt blank zurück.
konz. HNO_3	langsame Gasentwicklung, ablösen der braunen Haut.
10^{-1} n NaOH	starke Gasentwicklung: braune, unlösliche Schuppen werden abgesprengt.

Röntgendiagramme (Debye-Scherrer) korrodierter Proben und von Korrosionsprodukten ermöglichen folgende Feststellungen:

- Feinstes Aluminiumpulver zeigt auch nach der Reaktion ausschließlich Al-Linien, die durch die Deckschicht kaum abgeschwächt scheinen.
- Möglichst schnell und sofort nach der Entfernung aus dem Reaktionsrohr mit einem Schutzlack bedeckte Aluminiumdrähte zeigen ausschließlich Al-Linien.
- Aus quantitativen Bestimmungen des umgesetzten Bors und den Dimensionen des Aluminiumdrahtes ergibt sich eine Schichtdicke von ca. 10000 Å. Bei einem Drahtdurchmesser von 0,3 mm entspricht daher die durchstrahlte Schicht ca. 0,6% des ganzen Probedurchmessers. Röntgenographisch sind also keine Deckschichtinterferenzen zu erwarten.
- Elektronenbeugungsversuche an geätzten Aluminiumproben zeigen, daß bei 100stündigem Tempern derselben ohne Borchlorid die Al-Interferenzen erhalten bleiben, daß diese aber bei korrodierten Proben restlos verschwinden. Eigene Interferenzen der Deckschicht werden jedoch nicht beobachtet: die braune Haut scheint röntgenamorph zu sein.
- Das Pulverdiagramm von abgetrennten, gewaschenen und getrockneten Deckschichten weist keine Linie auf, was wiederum auf den amorphen Zustand der Schichtsubstanz hinweist.

Aluminium und Bor gehen zwei intermetallische Verbindungen mit eigenem Kristallgitter ein: AlB_2 und AlB_{12} [43, 44]. Diese Verbindungen lassen sich allerdings nur bei hoher Temperatur z. B. aluminothermisch herstellen, wären jedoch als Korrosionsprodukte unserer Versuche denkbar.

Die qualitative Analyse der mit Pyrosulfat aufgeschlossenen Deckschicht ergibt:

Aluminium fehlt völlig (Aluminon, Chromblau, Morin).

Bor läßt sich dagegen eindeutig nachweisen.

Quantitative Bestimmungen der im obern Bombenrohrteil kondensierten flüchtigen Aluminiumverbindung ergeben einen Umsatz von wenigen Prozenten des vorgelegten Aluminiums, was bei weitem nicht dem restlosen Ver-

brauch des beigegebenen Borchlorids entspricht. Aus diesen Versuchen geht hervor:

- Der Angriff von Borchlorid auf Aluminium bei 330°C verläuft relativ schnell.
- Die Deckschichtsubstanz zeigt keine Röntgen- oder Elektroneninterferenzen und enthält kein Aluminium. Sie dürfte aus amorphem Bor bestehen.
- Der geringe Umsatz, der relativ schnelle Stillstand der Umsetzung und das Aussehen des vom Reaktionsprodukt befreiten Aluminiums weisen auf die Entstehung einer korrosionshemmenden Deckschicht.

Eine der vielfach herangezogenen Korrosionstheorie nimmt an, daß eine wirksame Deckschicht nur dann auftreten kann, wenn das spezifische Volumen der Deckschichtsubstanz größer ist als das des angegriffenen Metalls. In unserem System bleibt als Deckschichtbildner nur Bor, weil die gebildete flüchtige Aluminiumverbindung während ihrer Entstehung laufend wegsublimiert wird. Da Bor ein kleineres spezifisches Volumen als Aluminium aufweist (spez. Al-Vol. = 10,0; spez. B-Vol. = 4,46), läßt sich der rasche Stillstand der Korrosion nur dadurch erklären, daß die relativ kleinen „Poren“ der primären Aloxschicht innert kurzer Zeit durch das Reaktionsprodukt soweit verstopft werden, daß ein weiterer Austausch zwischen Borchlorid und Aluminium unterbunden oder stark verzögert wird. Unter diesen Voraussetzungen müßte die Vorbehandlung der Aluminiumproben einen merklichen Einfluß auf den Umsetzungsgrad ausüben. In einer Versuchsreihe wurde daher die abkorrodierte Aluminiummenge verschieden vorbehandelter Aluminium-Drähte bei annähernd gleichen Verhältnissen Al : B quantitativ bestimmt und verglichen; die Resultate sind auf Tabelle 19 zusammengestellt.

Die geätzten Drähte wurden jeweils in einer Alkohol-Äther-Lösung gründ-

Tabelle 19

Vorbehandlung	mg umgesetztes Al pro mm ² Al-Oberfläche
künstlich an der Luft bei 500°C oxydierter Al-Draht	3,6 · 10 ⁻³
unvorbehandelter Al-Draht	4,1 · 10 ⁻³
sauer-geätzter Al-Draht ¹⁾	3,6 · 10 ⁻³
alkoholisch-alkalisch geätzter Al-Draht ²⁾	6,3 · 10 ⁻³
wäßrig-alkalisch + alkoholisch-alkalisch ³⁾	7,0 · 10 ⁻³

1) 30 Min. mit 5 n HCl geätzt.

2) 5 Min. mit einer Lösung von 20 ml 10 n KOH + 40 ml Alkohol behandelt.

3) 5 Min. in einem Bad von 20 ml 10 n KOH auf 40 ml H₂O geätzt.

lich gespült und noch feucht in die Bombenrohre eingebracht. Die Dauer der Lufteinwirkung betrug maximal 30 Sekunden. Der Vergleich dieser Werte zeigt, daß die saure Behandlung und die thermische Nachoxydation keine wesentliche Änderung des Umsetzungsgrades bedingen. Die alkalische Ätzung führt dagegen zu einer ca. 100% höheren Korrosionsausbeute.

Elektronenbeugungsversuche bestätigen diese Beobachtungen: unbehandelte und sauer geätzte Al-Proben zeigen nur schlechte Interferenzen, während die alkalische Vorbehandlung deutlichere Linien ergibt.

Der Umsetzungsgrad beträgt jedoch auch bei stark reagierenden Proben nur wenige Prozente des vorgelegten Al und BCl_3 . Daraus folgt, daß auch die wirksamste Ätzung keinen genügenden Abbau der Oxydschicht bewirkt, oder daß entgegen den vorgängig entwickelten Überlegungen die entstandenen Reaktionsprodukte eine kompakte Deckschicht zu bilden imstande sind, die einen weiteren Angriff verhindert.

Einen endgültigen Entscheid könnte nur die einwandfreie und totale Zerstörung der Oxydschicht bringen, wie dies z. B. beim Schmelzen eines Metalls der Fall wäre. Eine Erhöhung der Versuchstemperatur auf den Schmelzpunkt des Aluminiums (660°C) schien uns aus apparativen Erwägungen ungünstig. Es wurde daher Gallium (Smp. 29°C) für eine Reihe von Versuchen gewählt. Seine dem Aluminium sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften dürften es gestatten, aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf das Verhalten des Aluminiums zu ziehen. Beispielsweise sind die Galliumchloride bei der Versuchstemperatur ebenfalls flüchtig. Gegen flüchtige Halogenide verhalten sich Gallium und Aluminium weitgehend identisch (siehe Tabelle 12).

3. Gallium und Borchlorid

Für die folgenden Untersuchungen über heterogenen Reaktionen zwischen Gallium und Borchlorid wurde reinstes Gallium (AIAG 99,999%) verwendet. Die übrigen Chemikalien und die Versuchsmethodik blieben mit den vorher beschriebenen Aluminium-Versuchen identisch.

Ergebnisse

Der kalte Teil des Bombenrohres war nach Abbruch der Reaktion mit einer weißen Substanz beschlagen. Wie erwartet, ließ sich schon aus dem visuellen Vergleich mit entsprechenden Aluminiumversuchen ein bedeutend höherer Umsetzungsgrad feststellen. Während des Reaktionsablaufes konnte zudem das Entstehen und das Wachsen eines gefärbten Ringes in der Temperaturzone um 250°C beobachtet werden. Das Aussehen dieses Ringes war bei Ansätzen mit überschüssigem Borchlorid gelb bis grün, bei überschüssigen Gallium schwarz-metallisch.

Die heiße Reaktionszone enthielt nach Abbruch der Umsetzung je nach vorgelegtem Molverhältnis Ga : BCl₃ glänzende Gallium-Kugeln, die mit einer Art Schale eines amorphen, dunkelgrauen Materials umhüllt waren, oder bei Reaktionen mit überschüssigem Borchlorid, nur noch diese dunkelgraue Substanz als hohles, kugeliges Gebilde (Fig. 15).

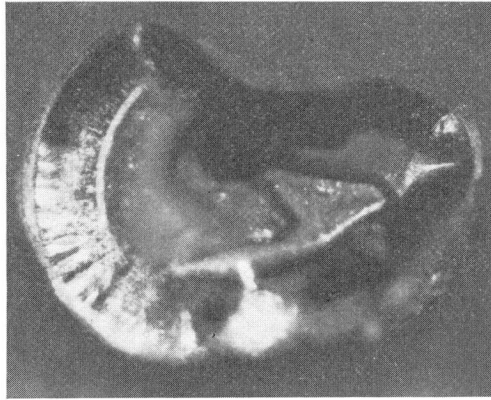


Fig. 15. Schnitt durch eine nicht vollständig durchreagierte Probe, bei einem Versuch mit überschüssigem Gallium.

Das grau-schwarze Reaktionsprodukt weist folgende Reaktionen auf:

H ₂ O	keine Reaktion.
2 n HCl	keine Reaktion.
konz. HCl	keine Reaktion.
2 n HNO ₃	keine Reaktion.
konz. HNO ₃	sehr starke Reaktion unter Feuererscheinung und Entwicklung von nitrosen Gasen. Die graue Masse löst sich unter Zurücklassen eines weißen, in Wasser löslichen Salzes.
2 n NaOH	keine Reaktion.
20 n NaOH	keine Reaktion.

Da es sich hier, im Gegensatz zu den auf Seite 41/42 zusammengestellten Reaktionen mit Aluminiumproben, rein um die Schichtsubstanz handelt, treten überall dort, wo nicht die Deckschicht, sondern Aluminium reagierte, keine Reaktionen auf. So betrachtet, decken sich die Beobachtungen weitgehend.

Das Röntgendiagramm der an trockener Luft exponierten Schichtsubstanz stimmte mit einer Modifikation von Boroxyd überein [45]. Sorgfältig unter Luftabschluß hergestellte Präparate der Deckschicht ergeben keine Interferenzen.

Die qualitative Analyse des nicht flüchtigen Reaktionsproduktes zeigt die Abwesenheit von Gallium und Chlor, dagegen läßt sich Bor leicht nachweisen.

Der gelbe bis schwarze Zwischenring enthält metallisches Gallium, und die weiße flüchtige Substanz im kalten Bombenrohrteil besteht aus Gallium und Chlor.

In völliger Analogie mit den Befunden an Aluminium läßt sich aus den chemischen, analytischen und röntgenographischen Untersuchungen des Reaktionsproduktes schließen, daß es sich nur um amorphes Bor handeln kann.

Aus der quantitativen Bestimmung des flüchtigen, weißen Reaktionsproduktes ergibt sich im Vergleich mit den vorgelegten Mengen an Gallium und Borchlorid ein praktisch 100%iger Umsetzungsgrad, d. h. der im Unterschuß eingebrachte Reaktionspartner wird restlos verbraucht. Vergleicht man diesen Befund mit den Resultaten an Aluminium und dem Erklärungsvorschlag für den dort schlechten Umsatz (Oxyddeckschicht), so scheinen die Galliumversuche diese Annahmen zu bestätigen, jedenfalls den erwarteten hohen Umsetzungsgrad zu ergeben.

4. Flüchtige Korrosionsprodukte

Die gewählte Versuchsanordnung (vgl. S. 41) erlaubt eine quantitative Abtrennung der flüchtigen Korrosionsprodukte.

Im Hinblick auf die Reinigung des nicht reagierenden gasförmigen Halogenids (SiCl_4) ist selbstverständlich das bisher untersuchte, nicht verdampfbare Produkt wichtig, und die entstehenden leicht verdampfbaren Verbindungen möglicherweise als neue Verunreinigungen unerwünscht. Die genaue Untersuchung der im kalten Bombenrohrteil kondensierten Umsetzungsprodukte gestattet jedoch über folgende zwei Fragen zusätzliche Aussagen:

- Genaue Zusammensetzung dieser relativ leicht flüchtigen Komponenten, im Hinblick auf ihre unerwünschten Eigenschaften.
- Quantitative Umsatzbestimmung und Totalbilanz der umgesetzten Stoffe.

Es ist aus dem Vorangehenden bekannt, daß bei der allgemeinen Umsetzung $\text{BCl}_3 + \text{Me} \rightarrow \text{MeCl}_x + \text{B}$ Bor als einziges Reaktionsprodukt in der heißen Zone bleibt, und daß die flüchtigen Komponenten nur das vorgelegte Metall und Chlor enthalten. Die quantitative Analyse der Zusammensetzung der flüchtigen Komponenten führt auf die Resultate der Tabelle 20.

Trotz der kleinen zur Verfügung stehenden Substanzmengen stimmen die Analysen gut überein und ergeben als flüchtige Komponenten:

für Aluminium	AlCl_3
für Gallium	GaCl_2

Tabelle 20

vorgegebene Mole Me : BCl ₃	als flücht. Komponenten		Molverhältnis Me : Cl'
	Mole Me	Mole Cl'	
Al 1 : 3,5	1,40 · 10 ⁻⁵	4,10 · 10 ⁻⁵	1 : 2,93
Al 1 : 1,5	3,00 · 10 ⁻⁵	8,90 · 10 ⁻⁵	1 : 2,97
Al 1 : 0,5	3,50 · 10 ⁻⁵	10,40 · 10 ⁻⁵	1 : 3,00
Al 1 : 0,15	6,00 · 10 ⁻⁵	17,80 · 10 ⁻⁵	1 : 2,96
Ga 1 : 1,50	1,12 · 10 ⁻³	2,41 · 10 ⁻³	1 : 2,15
Ga 1 : 1,25	1,07 · 10 ⁻³	2,25 · 10 ⁻³	1 : 2,10
Ga 1 : 0,50	0,77 · 10 ⁻³	1,54 · 10 ⁻³	1 : 2,00
Ga 1 : 0,45	0,55 · 10 ⁻³	1,09 · 10 ⁻³	1 : 1,98

Analysenmethode: vgl. S. 20.

Dieser Befund ist für Gallium unerwartet, wird aber durch Schmelzpunktbestimmungen und Hydrolyseversuche erhärtet [46]. In beiden Fällen bestätigt das Röntgendiagramm der kondensierten Substanz den analytischen Befund.

Die Flüchtigkeit dieser Reaktionsprodukte (AlCl₃ Sublp. 177° C, GaCl₂ Sdp. 535° C) ist, verglichen mit SiCl₄ (Sdp. 57° C) recht klein. Sie dürften daher durch Destillation leicht und weitgehend von SiCl₄ zu trennen sein.

Das flüchtige Produkt enthält alles abkorrodierte Metall und alles durch die Umsetzung frei gewordene Halogenid, wie bei den Untersuchungen der Reaktionsschicht festgestellt wurde. Die vorstehenden quantitativen Analysen haben zudem ergeben, daß es sich um einen einheitlichen Stoff handelt und keine weiteren Substanzen im kalten Rohrteil kondensiert wurden. Der quantitative Vergleich dieser kondensierten Phase mit den vorgegebenen Mengen an Metall und Borchlorid ist daher der genaueste und einfachste Weg zur Bestimmung des Umsetzungsverhältnisses. Beim relativ schwachen oberflächlichen Angriff auf Aluminium ist diese Beziehung die einzige zuverlässige Bestimmungsmöglichkeit; bei Gallium kann zusätzlich durch eine direkte Boranalyse des nicht flüchtigen Reaktionsproduktes die Bilanz ergänzt werden. Als Umsetzungsgrad sei das Verhältnis

$$\frac{\text{Mole MeCl}_x}{\text{Mole Me}} \cdot 100 \text{ für das angegriffene Metall,}$$

$$\frac{\text{Mole MeCl}_x}{\text{Mole BCl}_3} \cdot 100 \text{ für das verbrauchte Borchlorid verstanden (Tabelle 21).}$$

Diese Bilanz bestätigt die Beobachtung, daß bei Aluminium die umgesetzte Menge nur sehr gering ist, und die Reaktion zum Stillstand kommt, wenn ein Bruchteil des vorgelegten Borchlorids verbraucht ist. Es ist zudem recht interessant, daß der Umsatz an Aluminium unbekümmert um die vorhandene Borchloridmenge praktisch gleich groß bleibt. Die Schwankungen sind jeden-

Tabelle 21

vorgelegt		kondensiert Mole MeCl _x · 10 ⁻³	Umsetzungsgrad		Mole umges. Bor
Mole Me · 10 ⁻³	Mole BCl ₃ · 10 ⁻³		Me	BCl ₃	
Al 0,38	1,37	0,014	3,7	1,01	
Al 0,79	1,12	0,030	3,8	2,70	
Al 1,34	0,69	0,035	2,6	5,10	
Al 2,20	0,35	0,060	2,7	17,10	
Ga 1,08	1,32	1,07	99,0	81,0	0,71
Ga 1,13	1,53	1,12	99,0	73,2	0,75
Ga 1,51	0,70	0,99	65,5	95,7	0,67
Ga 1,30	0,59	0,80	52,3	96,6	0,57

falls nicht größer als sie bei Veränderung der Oberflächenbehandlung auch auftreten (vgl. Tabelle 19). Bei den Vergleichsversuchen mit Gallium dagegen scheint die Reaktion bis zum völligen Verbrauch des unterschüssigen Partners abzulaufen.

Die Umrechnung der analytisch bestimmten Bormengen auf das dem freigewordenen Halogenid äquivalente Galliumchlorid führt mit dem stöchiometrischen Faktor 2:3 auf sehr gut übereinstimmende Resultate. Dieser Faktor bestätigt die Feststellung, daß Gallium formell als GaCl₂ abtransportiert wird.

Betrachtet man die Totalbilanz der umgesetzten Stoffe, wie sie sich aus den Untersuchungen der Deckschicht, der flüchtigen kondensierten Phase und den eingebrachten Mengen ergibt, so führt dies auf folgende Reaktionsgleichungen:

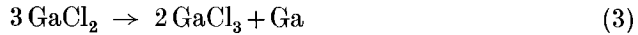


Die aus der Literatur bekannten thermischen Existenzbereiche von AlCl [47, 48] ergeben, daß dieses nur oberhalb 600°C beständig ist und sich aus AlCl₃ + Al erst bei Temperaturen über 1000°C bilden kann. Es ist daher bei unseren Versuchsbedingungen in Übereinstimmung mit diesen Angaben nicht mit dem Auftreten einer Subverbindung zu rechnen.

Die Analogieversuche mit Gallium dagegen führen zum Dichlorid, was nach älteren Angaben, die eine Disproportionierung schon bei 200°C erwähnen [49], verwunderlich scheint. Neuere Arbeiten [50] verlangen allerdings ca. 350°C als Zerfalltemperatur, und nach ihnen weist GaCl₂ schon bei 200°C einen wesentlichen Dampfdruck auf [51].

GaCl₂ siedet erst bei 535°C, wird jedoch bei unseren Versuchen und Temperaturen (330°C) quantitativ im kalten Rohrteil kondensiert (kein Cl' in der heißen Zone nachweisbar). Es dürfte sich um eine Transportreaktion, bedingt

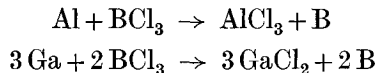
durch ein Temperaturgefälle handeln, wie sie von *Schäfer* [52] untersucht worden sind. Der gelegentlich beobachtete, gräuliche Ring im Temperaturgebiet um 250°C deutet darauf hin, daß eine schwache Disproportionierung im Sinne der Gleichung



stattfinden kann. Durch die Reaktion zwischen BCl_3 und $\text{Al}(\text{Ga})$ könnten Bor-Subverbindungen entstehen (B_2Cl_4 , B_4Cl_4), wie dies zum Beispiel bei ähnlichen Umsetzungen von GaCl_3 mit Cu , Ag [53] oder AlCl_3 mit Cu , Zn [54] für diese flüchtigen Halogenide beobachtet wurde. Aus der Literatur ist jedoch ersichtlich, daß einerseits die Borsubhalogenide extreme Herstellungsbedingungen verlangen [55] (Entladungsrohr), und zudem bei unseren Temperaturen kaum existenzfähig sind [56]. Dies deckt sich damit, daß bei keiner Analyse unserer Produkte solche Borsubchloride festgestellt werden konnten.

5. Zusammenfassung des Kapitels 3

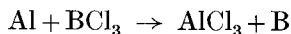
1. Qualitative Analysen der Schichtsubstanz und der flüchtigen kondensierten Phase führte, übereinstimmend mit dem röntgenographischen Befund, zur Identifikation aller Reaktionsprodukte. Die entstehende Schicht besteht demnach bei Aluminium und bei Gallium aus amorphem Bor, die flüchtige Verbindung enthält das wegkorrodierte Metall und alles frei gewordene Chlor. Sie entspricht bei Aluminium AlCl_3 , bei Gallium GaCl_2 .
2. Zusätzliche quantitative Ausbeutebestimmungen und Messungen der stöchiometrischen Verhältnisse bestätigen die qualitativen Aussagen.
3. Mengenmäßig scheint der Angriff auf Aluminium nur sehr schwach und lange vor dem Verbrauch des unterschüssigen Partners abzubrechen.
4. Durch Ätzversuche und durch Vergleich mit dem Verhalten von Gallium wurde versucht, diese Erscheinung abzuklären. Es scheint, daß die sehr stabile Oxydeckschicht auf Aluminium weitgehend für den schwachen Angriff verantwortlich ist.
5. Unter Berücksichtigung aller Versuchskomponenten und aller gefundenen Reaktionsprodukte lassen sich als Totalbilanz folgende Bruttoformeln angeben:



6. Neben den schon erwähnten analytischen Aussagen bestätigen auch die in der Literatur beschriebenen Herstellungsbedingungen und Existenzbereiche der verschiedenen Verbindungen unsere Resultate.

Kapitel 4. Zusammenfassung

1. Es wurde an Hand von Literaturangaben und durch eigene Messungen gezeigt, daß die thermische Zersetzung einer geeigneten Verbindung ein ausgezeichnetes Reduktionsverfahren zur Herstellung reiner Metalle darstellt. Die zur Zersetzung gelangende Verbindung muß jedoch vorher möglichst weitgehend gereinigt werden, insbesondere müssen Fremdstoffe, die sich durch eine letzte physikalische Behandlung wie z. B. die Zonenreinigung kaum entfernen lassen, schon abgetrennt sein.
2. Leicht flüchtige Verbindungen, wie sie im Prozeß nach *van Arkel* vorwiegend verwendet werden, lassen sich gemäß Serienuntersuchungen gut und wirtschaftlich durch ihr spezifisches Reaktionsvermögen an festen metallischen Oberflächen trennen. Solche Reaktionen eignen sich nicht nur zur Trennung flüchtiger Verbindungen, sondern sind eine ausgezeichnete Anreicherungsverfahren für spurenhafte Begleiter.
3. Eine generelle thermodynamische Abschätzung solcher Oberflächenumsetzungen an Hand der postulierten und durch quantitative Bestimmungen erhärteten Endgleichgewichte scheint nicht möglich, was eine allgemeine Voraussage über günstige Trennsysteme verhindert.
4. Für die Trennung verschiedener, mehrkomponentiger Systeme werden wirksame Metalle angegeben und das technisch interessante System $\text{SiCl}_4/\text{BCl}_3$ wird näher untersucht. Aluminium reagiert in diesem sehr spezifisch, d. h. es setzt sich bei 330°C mit Borchlorid gemäß



um, verhält sich jedoch gegen Siliziumtetrachlorid inert.

5. Durch eine besondere Versuchsführung kann der Stofftransport mittels eines Temperaturgefälles zur Trennung der Reaktionsprodukte ausgenutzt werden, was die genaue, quantitative Erfassung des Totalumsatzes gestattet. Borchlorid reagiert mit Aluminium oberflächlich, und die Reaktion kommt bald zum Stillstand, ohne daß die überschüssige Komponente völlig verbraucht wird.
6. Vergleichende Versuche mit Gallium an Stelle von Aluminium führen dagegen zum restlosen Umsatz der überschüssigen Komponente. Das nicht flüchtige Reaktionsprodukt ist identisch mit demjenigen auf Aluminium.
7. Die quantitative Analyse aller Reaktionsprodukte stimmt mit dem röntgenographischen Befund überein. Als nicht flüchtiges Reaktionsprodukt entsteht sowohl bei Gallium wie auch bei Aluminium elementares amorphes Bor. Bor-Metallverbindungen konnten nicht festgestellt werden. Die flüchtigen Produkte enthalten alles umgesetzte Chlorid und sind bei

Gallium (formell) Galliumdichlorid, bei Aluminium Aluminiumtrichlorid, was mit deren thermischen Existenzgebieten in Übereinstimmung steht.

8. Zur möglichst genauen analytischen Kontrolle dieser Umsetzungen werden zwei Nachweismethoden für Bor besonders studiert. Die Erfassungsgrenze sowohl der kolorimetrischen Bestimmung mit Chinalizarin ($0,16 \mu\text{g Bor/ml}$) wie auch der acidimetrischen Mannitmethode ($0,008 \mu\text{g Bor/ml}$) genügt zur Reinheitskontrolle für Halbleiteranwendungen nicht. Die Wirksamkeit unserer heterogenen Umsetzung konnte daher nicht direkt festgestellt werden.
9. Durch Anwendung eines graphischen Verfahrens wurde der Borsäure-Chinalizarinkomplex näher charakterisiert. Die Angaben von *Feigl* wurden bestätigt und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zu $\sim 10^{10}$ berechnet.
10. Die Mannitmethode wurde besonders im Hinblick auf Störeinflüsse untersucht (Kohlensäure, Alkohol) und diese Resultate mit der theoretischen Erwartung verglichen.

* * *

An dieser Stelle sei der Aluminium-Industrie AG, Neuhausen, für die Überlassung von Raffinalproben und von Reinstgallium bestens gedankt.

Die analytischen Arbeiten wurden durch das vom Aluminium-Fond angeschaffte Spektralphotometer wesentlich erleichtert. Die vorliegende Arbeit konnte teilweise zu Lasten eines Sonderkredites der Arbeitsbeschaffung des Bundes zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

1. *S. Weinig*: J. Met. *II* 9, 32 (1957).
2. *H. C. Theuerer*: J. el. chem. Soc. *104*, 721 (1957).
3. *D. Nicholas*: Analyst *77*, 632 (1952).
4. *A. van Arkel*: Reine Metalle 36ff. (1939).
5. *R. Hölbling*: Z. ang. Chem. *40*, 655 (1927).
6. *F. Litton*: J. el. chem. Soc. *101*, 291 (1954).
7. *H. C. Theuerer*: Bell Lab. Rec. *33*, n. 9 (1955).
8. *P. van der Linden*: Rec. trav. chim. ND (1954).
9. *A. Loonam*: J. el. chem. Soc. *106*, 238 (1959).
10. *F. Litton*: J. el. chem. Soc. *101*, 287 (1954).
11. *A. Gümammann*: Schw. Arch. *26*, 21 (1960).
12. *O. Rösner*: Etmzmetall *8*, 1 (1955).
13. *R. Ellis*: J. el. chem. Soc. *107*, 222 (1960).
14. *B. Rubin*: J. el. chem. Soc. *104*, 656 (1957).
15. *M. Claigneau*: C. R. *242*, 263 (1956).
16. *H. C. Theuerer*: J. Met. *8*, 688 (1956).
17. *H. C. Theuerer*: J. el. chem. Soc. *107*, 29 (1960).
18. *G. Morrison*: Anal. chem. *29*, 892 (1957).
19. *M. Prince*: Phys. Rew. *93*, 1204 (1953).
20. *R. Ammann*: Schw. Arch. *26*, 41 (1960).
21. *E. Wiberg*: Die chemische Affinität, 38ff. (1951).
22. *W. Crummet*: Ind. eng. chem. *48*, 434 (1956).
23. *W. Machu*: Metallische Überzüge, 320ff. (1941).
24. *W. Müller*: Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle (1933).
25. *O. Kubaschewski*: Oxydation of metals and alloys, 20ff. (1953).
26. *M. Stern*: J. el. chem. Soc. *106*, 185 (1959).
27. *G. Schwarzenbach*: Die komplexometrische Titration, *45*, 85 (1956).
28. *G. Charlot*: Analyse quantitative minérale, 377 (1955).
29. *G. Schwarzenbach*: Die komplexometrische Titration, *45*, 86 (1956).
30. *F. Feigl*: Qualitative analysis by spot tests, 414 (1939).
31. *F. Hahn*: Ber. *57*, 1394 (1924).
32. *G. Smith*: Analyst *60*, 735 (1935).
33. *G. Kortüm*: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie *II*, 23ff. (1955).
34. *L. Yoe*: Ind. eng. chem. anal. Ed. *16*, 111 (1944).
35. *F. Feigl*: Mikrochemie, Pregl. Festschrift, *77* (1929).
36. *C. Perrin*: Diss. Zürich (1956).
37. *G. Charlot*: L'analyse qualitative et les réactions en solution (1957).
38. *H. Flood*: Z. el. *46*, 669 (1940).
39. *M. Pourbaix*: Cebelcor, rapp. techn. n. *47* (1957).
40. *N. Konopik*: Monatsh. *80*, 653 (1949), zit. in Stability Constants, *II*, 19 (1958).
41. *F. Seel*: Grundlagen der anal. Chemie (1955).

42. *H. Schäfer*: Z. an. Chem. 286, 27 (1956).
43. *W. Hoffmann*: Z. Phys. Chem. 31 B, 214 (1936).
44. *S. Naray-Szabo*: Z. Krist. 94, 367 (1936).
45. *R. Senkowits*: North Am. Av. Inc. (Calif), zit. in A.S.T.M., X-Ray powder data file (Karte Nr. 6-0297) Amer. Soc. for Testing Materials.
46. *McMullan*: J. am. chem. Soc. 80, 4761 (1958).
47. *P. Groß*: Metall, 11, 216 (1957).
48. *A. Russell*: J. am. chem. Soc. 73, 1466 (1951).
49. *L. Forster*: Inorg. Synth. 4, 11 (1953).
50. D. P. 1-013-075 (1957).
51. *R. Carlston*: J. am. chem. Soc. 80, 1532 (1958).
52. *H. Schäfer*: Z. an. Chem. 290, 279 (1957).
53. *K. Clusius*: Helv. chim. acta 33, 506 (1950).
54. *P. Groß*: Metall, 11, 216 (1957).
55. *T. Wartik*: J. am. chem. Soc. 71, 3265 (1949).
56. *G. Urry*: J. am. chem. Soc. 74, 5809 (1952).

Curriculum vitae

Nacqui il 26 gennaio 1932 a Bellinzona (TI) ove frequentai le scuole elementari e ginnasiali. I seguenti quattro anni di scuola liceale al Collegio Pontificio Papio di Ascona si conclusero nell'estate 1951 col conseguimento della maturità federale tipo B.

Mi iscrissi in seguito alla facoltà di chimica della Scuola Politecnica Federale di Zurigo: il relativo diploma mi venne conferito nell'estate 1956.

In qualità di collaboratore scientifico, fui assunto il primo settembre 1956 dall'istituto di fisica tecnica della Scuola Politecnica Federale, ove ebbi la possibilità di svolgere la presente dissertazione.