

**160. Paul Baumgarten und Werner Bruns: Über die Umsetzung von Borfluorid mit Aluminiumoxyd, Siliciumdioxid, Titandioxid und Silikaten und die mögliche Verwendung dieser Reaktionen für den Aufschluß aluminiumhaltiger Silikate zwecks Herstellung für die Aluminiumgewinnung verwendbarer Ausgangsmaterialien.**

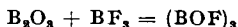
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juni 1941.)

Im Anschluß an vor einiger Zeit veröffentlichte Versuche über die Umsetzung von Borfluorid mit Bortrioxyd<sup>1)</sup> wurde das Verhalten von Borfluorid gegenüber Aluminiumoxyd untersucht. Auch mit Aluminiumoxyd tritt, wie hierbei gefunden wurde, Borfluorid bei erhöhter Temperatur in Reaktion. Dabei kommt es nach der Gleichung



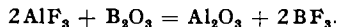
zur Bildung von Aluminiumfluorid und Bortrioxyd; doch verbleibt das Bortrioxyd nicht im Reaktionsprodukt, sondern reagiert bei der Versuchstemperatur um 450° sofort mit Borfluorid, wahrscheinlich nach dem Schema



weiter und verflüchtigt sich als mutmaßliches Boroxyfluorid<sup>1)</sup>.

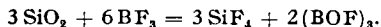
Da bei Verwendung gepulverten Korunds die Umsetzung ziemlich träge verläuft, so wurde sie nicht zu Ende geführt. Infolgedessen enthielt das Reaktionsprodukt, wie gewichtsanalytisch und röntgenographisch ermittelt wurde, außer Aluminiumfluorid noch nicht umgesetztes Aluminiumoxyd. Bor war darin nicht nachzuweisen. Das flüchtige Boroxyfluorid wurde, wie im Falle der Umsetzung von Borfluorid mit Bortrioxyd beschrieben<sup>1)</sup>, an einer in das Reaktionsrohr hineinragenden Kühkerze zersetzt und die entstandene Bortrioxyd-Borfluorid-Verbindung analysiert. Sie enthielt außer Bor, Fluor und Sauerstoff keine weiteren Elemente.

Die Umsetzung von Aluminiumoxyd und Borfluorid zu Aluminiumfluorid und Bortrioxyd kann bei höherer Temperatur aber auch in umgekehrter Richtung verlaufen:



Wird dabei mit einem Überschuß an Aluminiumfluorid gearbeitet — 3 Mol.  $\text{AlF}_3$  auf 1 Mol.  $\text{B}_2\text{O}_3$  —, so entsteht zwar ein völlig borfreies Produkt, das neben Aluminiumoxyd natürlich noch Aluminiumfluorid enthält, doch läßt sich auch bei Anwendung von überschüssigem Aluminiumfluorid eine quantitative Überführung von Bortrioxyd in Borfluorid nicht erreichen, weil das entstandene Borfluorid ja stets einen Teil des Bortrioxyds der Umsetzung mit Aluminiumfluorid unter Bildung flüchtigen Boroxyfluorids entzieht.

In ähnlicher Weise wie mit Aluminiumoxyd vermag Borfluorid auch mit Siliciumdioxid zu reagieren. Bis zu etwa 350° tritt keine wahrnehmbare Umsetzung ein, so daß man bis zu dieser Temperatur bedenkenlos mit Borfluorid in Quarzgefäßen arbeiten kann<sup>2)</sup>. Bei 450° erfolgt aber eine verhältnismäßig schnelle Reaktion, wohl nach der Bruttogleichung

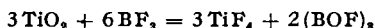


<sup>1)</sup> P. Baumgarten u. W. Bruns, B. **72**, 1753 [1939].

<sup>2)</sup> P. Baumgarten u. W. Bruns, a. a. O., S. 1759.

Die Reaktionsprodukte Siliciumtetrafluorid und Boroxyfluorid sind flüchtig, und vom gesamten Siliciumdioxid — es wurde gepulverter Quarz zur Umsetzung gebracht — bleibt nur ein kleiner, von Verunreinigungen herrührender Rückstand.

Wie Siliciumdioxid verflüchtigt sich, wenn auch viel langsamer, Titan-dioxid, wobei es nach

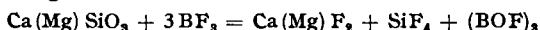


zur Bildung von Titantetrafluorid kommen dürfte. Dieses kann zusammen mit der durch Zersetzung von Boroxyfluorid entstandenen Bortrioxyd-Borfluorid-Verbindung auf der Kühlkerze abgeschieden werden.

Die genannten Oxyde reagieren aber nicht nur für sich mit Borfluorid, auch in Verbindungen, in einfachen Silikaten und in Aluminosilikaten, konnte die gleiche Reaktionsfähigkeit festgestellt werden. Ebenso wie Borfluorid aus Salzen anderer Mineralsäuren, z. B. Boraten, Carbonaten oder Nitraten, die Säureanhydride zu verdrängen vermag und an deren Stelle tritt<sup>1)</sup>, so setzt es aus Silikaten das Kieselsäureanhydrid in Freiheit und verflüchtigt dieses als Siliciumtetrafluorid, während die Basen als Fluoborate bzw. Fluoride zurückbleiben.

Die Umsetzung von Borfluorid mit einem Silikat ist übrigens schon vor längerer Zeit von Troost und Hautefeuille<sup>2)</sup> kurz beschrieben worden. Die beiden Forscher ließen Borfluorid auf Porzellan bei Rotglut einwirken und fanden dabei lebhaft Bildung von Siliciumtetrafluorid; weitere Angaben über den Verlauf der Reaktion sind nicht gemacht worden.

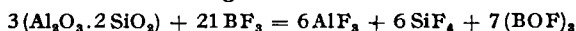
An einfachen Silikaten wurden Enstatit,  $\text{MgSiO}_3$ , und Wollastonit,  $\text{CaSiO}_3$ , untersucht. Die Umsetzung vollzog sich bei 450° quantitativ nach der Gleichung



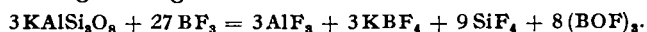
und führte zu Calcium- bzw. Magnesiumfluorid und nicht zu den entsprechenden Fluoboraten, da solche (als Erdalkalifluoborate) bei der fraglichen Versuchstemperatur nicht mehr beständig sind.

Auch Glas wurde von Borfluorid bei den gleichen Temperaturen in ähnlicher Weise angegriffen, weswegen die in vorliegender Arbeit beschriebenen Umsetzungen im Platinrohr ausgeführt wurden.

Von Aluminiumsilikaten wurde geglähter Kaolin der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  der Umsetzung mit Borfluorid bei 500° unterworfen. Auch hierbei verflüchtigen sich Kieselsäureanhydrid als Tetrafluorid und Boroxyfluorid, während Aluminiumfluorid in einer mit der berechneten nahezu übereinstimmenden Menge zurückbleibt:



Aber auch alkali- oder erdalkalihaltige Aluminosilikate, wie Kalifeldspat,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , oder Oligoklas,  $x\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $y\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , können in entsprechender Weise mit Borfluorid aufgeschlossen werden. Es bildet sich hier ebenfalls neben dem flüchtigen Siliciumfluorid und Boroxyfluorid Aluminiumfluorid, während die Alkalien in die Fluoborate oder bei Temperaturen über 500° in Fluoride und die Erdalkalien gleich in Fluoride übergehen. So reagiert Kalifeldspat bei 500° im wesentlichen nach der Bruttogleichung



<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 75, 1820 [1872].

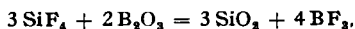
Allerdings tritt bei dieser Temperatur schon ein teilweiser Zerfall des Kaliumfluoborats in Kaliumfluorid ein, und dieses dürfte sich dann wohl noch mit Aluminiumfluorid zu Kaliumaluminiumfluorid vereinigen. Erhitzt man das nach vorstehender Reaktionsgleichung gebildete Produkt nachträglich auf Temperaturen über 500°, bei denen die Fluoborate unter Borfluorid-Abgabe in Fluoride zerfallen, so erhält man eine Substanz, die außer Kalium, Fluor und Aluminium keine weiteren Elemente enthält.

Eisen, das in den angewandten Mineralien stets als Verunreinigung enthalten war, blieb nach der Einwirkung von Borfluorid als Oxyd zurück. Reines Eisenoxyd reagiert, wie in einem besonderen Versuch festgestellt wurde, mit Borfluorid bei etwa 500° nicht.

Die vorstehend beschriebenen Versuche legten nun den Gedanken nahe, aluminiumhaltige Substanzen, besonders mit Kieselsäure stark verunreinigtes Aluminiumoxyd oder Aluminosilikate, zur Gewinnung für die Aluminium-Herstellung geeigneter Ausgangsmaterialien mittels Borfluorids aufzuschließen. Es wurde in diesem Zusammenhang noch der Aufschluß eines Glühtones der ungefähren Zusammensetzung 32%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 60%  $\text{SiO}_2$ , 3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 3%  $\text{TiO}_2$  durchgeführt. Es hinterblieben, da sich Silicium- und Titandioxyd als Silicium- bzw. Titantetrafluorid verflüchtigten, Aluminiumfluorid und Eisenoxyd und nach Herauslösen des Eisenoxyds mittels konz. Salzsäure — Aluminiumfluorid ist darin unlöslich — nur noch reines Aluminiumfluorid. Ein so gewonnenes Aluminiumfluorid könnte ohne weiteres zur Aluminium-Darstellung (Kryolith-Gewinnung) verwendet werden. In gleicher Weise könnten auch die bei dem Borfluorid-Aufschluß alkalihaltiger Aluminosilikate erhaltenen Alkali-aluminiumfluoride eingesetzt werden.

Man kann das Aluminiumfluorid aber auch, wie oben ausgeführt, mit Bortrioxyd unter Rückgewinnung von Borfluorid zu Aluminiumoxyd umsetzen. Das hierzu benötigte Bortrioxyd wird aus der Borfluorid-Bortrioxyd-Additionsverbindung, die sich aus dem flüchtigen Bortrioxydfluorid in der Kälte abscheidet, durch Austreiben von Borfluorid in der Hitze gewonnen<sup>2)</sup>.

In dieser Weise nicht verbrauchtes Bortrioxyd kann gleichfalls zur Wiedergewinnung von Borfluorid dienen, indem es bei Rotglut mit dem beim Aufschluß auftretenden Siliciumtetrafluorid nach der von O. Ruff<sup>4)</sup> gefundenen Reaktion



einer Umkehrung der weiter oben behandelten Umsetzung von Borfluorid mit Siliciumdioxyd, unter Wiedergewinnung von Borfluorid umgesetzt wird.

Wie die vorstehenden Ausführungen zeigen, läßt sich Borfluorid aus dem im Verlauf des Aufschlusses entstehenden Bortrioxyd, dessen Menge dem eingesetzten Borfluorid äquivalent ist, immer wiedergewinnen. Auch Fluor kann immer wieder in den Prozeß zurückgeführt werden und ist nur insofern zu ersetzen, als Aluminiumfluorid oder dessen Alkali-Doppelfluoride als Produkte entnommen werden. In diesem Fall wäre das nicht anderweitig verbrauchte Bortrioxyd in bekannter Weise mit Fluoriden zu Borfluorid umzusetzen.

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 59 [1932].

Der Aufschluß kann also zu einem Kreisprozeß ausgebildet werden. Borfluorid ist in ihm das immer wiederzugewinnende Transportmittel für die Kieselsäure in dem zum Aufschluß kommenden Aluminosilikat oder kieselssäurereichen Aluminiumoxyd.

### Beschreibung der Versuche.

Die Umsetzungen mit Borfluorid wurden, wie in den schon früher beschriebenen Versuchen<sup>5)</sup>, in einem Platinrohr, über das ein elektrisch beheiztes Quarzrohr geschoben wurde, ausgeführt. Das angewandte Borfluorid wurde aus einem Gemisch von Bortrioxyd und Kaliumborfluorid mittels konz. Schwefelsäure entwickelt. Die zur Reaktion kommende Substanz befand sich in einem Platinschiffchen. Stets wurde nach erfolgter Umsetzung das Borfluorid durch einen trocknen Luftstrom aus der Apparatur verdrängt, das Schiffchen in ein Wägeröhrchen gebracht und darin gewogen.

### Umsetzung von Aluminiumoxyd mit Borfluorid.

Zur Anwendung kam gepulverter Korund, der zuvor 3 Stdn. im elektrischen Ofen bei 1205° geglüht worden war. Die Dauer der Einwirkung von Borfluorid betrug 1 Stde. bei einer Temperatur von 450°. 0.4879 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigten danach eine Gewichtszunahme auf 0.6608 g, während bei quantitativer Umsetzung zu Aluminiumfluorid eine Gewichtszunahme auf 0.8038 g hätte eintreten müssen. In einem anderen Versuch ergaben 0.1585 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 2-stdg. Einwirkungsdauer bei 500° 0.1937 g eines Gemisches von  $\text{AlF}_3$  und unverändertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ber. für völlige Umsetzung 0.2611 g  $\text{AlF}_3$ ). Wurde dieses Gemisch an freier Luft 10 Min. mit einem Teclu-Brenner geglüht, so wurde durch die Feuchtigkeit der Luft und Flammengase Aluminiumfluorid in Oxyd zurückverwandelt. Das geglühte Produkt wog 0.1588 g; Aluminiumoxyd war also quantitativ zurückerhalten worden.

Debye-Aufnahmen der Umsetzungsprodukte von Aluminiumoxyd mit Borfluorid zeigten nur Linien von Aluminiumfluorid und Korund. In den Produkten war Bor durch die Flammenprobe nicht nachzuweisen.

Das bei der Reaktion als Boroxyfluorid verflüchtigte Bortrioxyd schied sich auf der in das Reaktionsrohr hineinragenden Kühlkerze als Borfluorid-Additionsverbindung ab. Ihre Analyse ergab außer der Anwesenheit von Bor, Fluor und Sauerstoff keine weiteren Elemente und stimmte mit den für sie gültigen Mittelwerten (66%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 34%  $\text{BF}_3$ ) überein.

### Umsetzung von Aluminiumfluorid mit Bortrioxyd.

Das verwendete Aluminiumfluorid war wasser- und oxydfrei und wurde durch thermische Zersetzung von Ammoniumkryolith,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , hergestellt<sup>6)</sup>. 0.2057 g eines Gemisches, 0.1611 g  $\text{AlF}_3$  (3 Mol.) und 0.0446 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  (1 Mol.) enthaltend, wurden in einem Platinschiffchen im Platinrohr unter Hindurchleiten absolut trocknen Stickstoffs ungefähr  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf etwa 800° erhitzt. Man erhielt 0.1470 g eines Produktes, in dem Bor durch die Flammenprobe nicht nachzuweisen war. Glühen an der Luft ergab 0.0968 g Aluminiumoxyd, das einer Röntgenaufnahme zufolge reiner Korund war. Ber. für 0.1611 g  $\text{AlF}_3$  0.0978 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

<sup>5)</sup> P. Baumgarten u. W. Bruns, a. a. O., S. 1757 u. 1758.

<sup>6)</sup> W. Biltz u. E. Rahlfs, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **166**, 370 [1927].

## Umsetzung von Borfluorid mit Silicium- und Titandioxyd.

Das angewandte Quarzpulver war 98.6-proz.; als Verunreinigungen wurden Eisen und Calcium gefunden. Die Borfluorid-Einwirkung erfolgte bei 450° und dauerte 1 Stunde. 0.1105 g Quarzpulver hinterließen dabei 0.0022 g Rückstand, der aus Calciumfluorid und Eisenoxyd bestand. Auf der Kühlkerze wurde die Bortrioxyd-Borfluorid-Verbindung abgeschieden.

Wurden 0.0968 g Titandioxyd der gleichen Behandlung bei 500° unterworfen, so trat ein Gewichtsverlust von 0.013 g ein. Das gebildete Titanetrafluorid schied sich zusammen mit dem Zersetzungsprodukt des Boroxyfluorids auf der Kühlkerze ab. Nach Lösen in Schwefelsäure wurde Titan in üblicher Weise mit Wasserstoffperoxyd nachgewiesen.

## Umsetzung von Borfluorid mit Silikaten.

Die untersuchten Mineralien enthielten stets Eisen als geringe Verunreinigung. Reines Eisenoxyd (0.3001 g) zeigte bei der Behandlung mit Borfluorid unter den bei den übrigen Versuchen üblichen Bedingungen (Temp. 480°) nur eine geringe Gewichtszunahme (0.0034 g).

0.1700 g gepulverter und geglühter Enstatit ergaben nach 1-stdg. Einwirkung von Borfluorid bei 450° 0.1076 g  $\text{MgF}_2$ . Ber. für reines  $\text{MgSiO}_3$  bei quantitativer Umsetzung 0.1056 g  $\text{MgF}_2$ . In dem Produkt konnten (außer Eisen als Verunreinigung) nur Magnesium und Fluor nachgewiesen werden. Auf der Kühlkerze wurde auch hier die Bortrioxyd-Borfluorid-Verbindung gefunden.

0.1345 g gepulverter und geglühter Wollastonit, in gleicher Weise mit Borfluorid umgesetzt, ergaben 0.0912 g  $\text{CaF}_2$ . Ber. 0.0904 g  $\text{CaF}_2$ .

0.1450 g bei 700° entwässerter Kaolin der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  hinterließen nach 1-stdg. Borfluorid-Behandlung bei 500° 0.1115 g  $\text{AlF}_3$ . Ber. 0.1097 g  $\text{AlF}_3$ .

Gepulverter und bei 800° geglühter Ton der ungefähren Zusammensetzung 32%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 60%  $\text{SiO}_2$ , 3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 3%  $\text{TiO}_2$  wurde bis zur Gewichtskonstanz etwa 5 Stdn. bei 500° mit Borfluorid behandelt. Das erhaltene Produkt wurde zur Herauslösung des nicht umgesetzten Eisenoxyds mehrmals mit heißer 24-proz. Salzsäure ausgezogen und das verbliebene Aluminiumfluorid dann an der Luft zu Aluminiumoxyd verglüht. In dieser Weise wurden aus 0.2186 g Ton 0.0668 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gewonnen. Ber. 0.0699 g. In einem Bisulfat-Aufschluß des Aluminiumoxyds ließen sich außer Aluminium nur Spuren von Eisen und Titan nachweisen.

0.2143 g gepulverter und geglühter Kalifeldspat hinterließen nach 1-stdg. Umsetzung mit Borfluorid bei 500° 0.1483 g eines Gemisches von  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{KBF}_4$  und  $\text{KF}$ . Ber. für quantitative Überführung des Feldspats in  $\text{AlF}_3$  und  $\text{KBF}_4$  0.1616 g. Das erhaltene Gemisch gab beim Glühen bei heller Rotglut Borfluorid ab, das auch mittels Flammenfärbung nachzuweisen war. Der Glührückstand enthielt nur Aluminium, Fluor und Kalium, aber kein Bor.

0.1838 g Oligoklas wurden in gleicher Weise wie Feldspat umgesetzt und ergaben 0.1248 g eines Gemisches von  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaBF}_4$  und (daraus durch Borfluorid-Abgabe entstanden)  $\text{NaF}$ .