

HERBERT W. ROESKY, OSKAR GLEMSER  
und KARL-HEINZ HELLBERG

## Darstellung von Metallfluoriden in der Wirbelschicht

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 8. Januar 1965)

Eine neue Methode zur Darstellung von Metallfluoriden wird beschrieben, bei der pulverförmige Metalle mit elementarem Fluor in einer Wirbelschicht umgesetzt werden. Die Vorteile des Verfahrens werden anhand der Fluorierung von Mangan-, Blei-, Wismut- und Rheniummetallpulver zu  $MnF_4$ ,  $PbF_4$ ,  $BiF_5$  und  $ReF_7$  aufgezeigt.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Metallfluoride<sup>1,2)</sup> haben wir eine neue Fluorierungsmethode entwickelt, bei der pulverförmige Metalle mit elementarem Fluor in einer Wirbelschicht umgesetzt werden. Anhand der Darstellung von  $MnF_4$ ,  $PbF_4$ ,  $BiF_5$  und  $ReF_7$  werden die Vorteile des „Wirbelschichtverfahrens“ aufgezeigt:

a) Rascher Wärmeausgleich in der Wirbelschicht, b) kein Zusammensintern des Metallpulvers, c) gute Wärmeübertragung an den Rohrwandungen, d) große Oberfläche des Metallpulvers und daher Möglichkeit eines schnellen Verlaufs der Reaktion.

*Mangan-tetrafluorid* wurde erstmalig von R. HOPPE, W. DÄHNE und W. KLEMM<sup>3)</sup> aus Mangan(II)- und Mangan(III)-Verbindungen sowie aus  $LiMnF_5$  und  $Li_2MnF_6$  mit elementarem Fluor gewonnen. Beispielsweise erhielten die Autoren aus Mangan(II)-fluorid bei  $550^\circ$  im Fluorstrom etwa 20 mg  $MnF_4$ /Stde. Schnell und in größeren Mengen kann Mangan-tetrafluorid durch Fluorierung des Metallpulvers in der Wirbelschicht erhalten werden, wie wir vor kurzem berichteten<sup>4)</sup>.

*Bleitetrafluorid* und *Wismut-pentafluorid* stellte zuerst H. v. WARTENBERG aus  $PbF_2$ <sup>5)</sup> bzw.  $BiF_3$ <sup>6)</sup> mit Fluor bei  $550^\circ$  her. Beide Fluoride sind jedoch einfacher und schneller durch Fluorierung des entsprechenden Metallpulvers in der Wirbelschicht zu gewinnen.

*Rhenium-heptafluorid* wurde kürzlich von MALM, SELIG und FRIED<sup>7,8)</sup> durch mehrstdg. Erhitzen von Rheniummetallpulver bzw.  $ReF_6$  mit Fluor bei  $400^\circ$  unter mäßigem Druck erhalten. Auch in diesem Falle ist die Anwendung des Wirbelschichtverfahrens vorteilhaft.

<sup>1)</sup> Darstellung von Chrom-pentafluorid und Chrom-hexafluorid: O. GLEMSER, H. ROESKY und K. H. HELLBERG, Angew. Chem. **75**, 346 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 266 [1963].

<sup>2)</sup> Darstellung und Eigenschaften von Osmium-heptafluorid: O. GLEMSER, H. W. ROESKY und K. H. HELLBERG, Angew. Chem., im Druck.

<sup>3)</sup> Naturwissenschaften **48**, 429 [1961]; Liebigs Ann. Chem. **658**, I [1962].

<sup>4)</sup> Neue Darstellung von Mangan-tetrafluorid: H. ROESKY und O. GLEMSER, Angew. Chem. **75**, 920 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 47 [1964].

<sup>5)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **244**, 339 [1940].

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **244**, 344 [1940]; J. FISCHER und E. RUDZITES, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6375 [1959].

<sup>7)</sup> J. G. MALM, H. SELIG und S. FRIED, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1510 [1960].

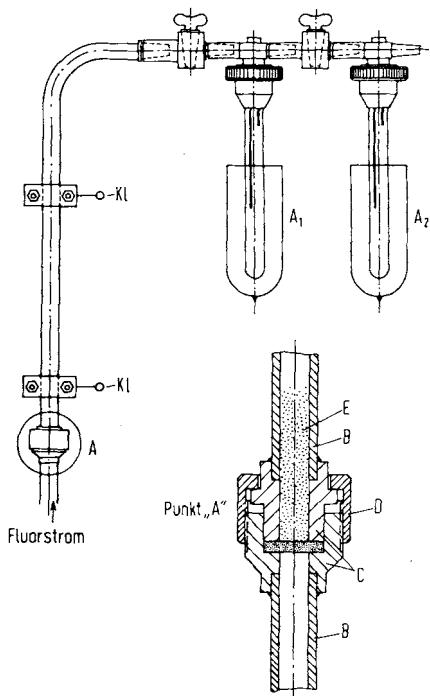
<sup>8)</sup> J. G. MALM und H. SELIG, J. inorg. nuclear Chem. **20**, 189 [1961].

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der VOLKSWAGENSTIFTUNG danken wir verbindlichst für Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

#### Wirbelschichtverfahren (Abbild.)

**Apparatur:** Die Wirbelschicht wird in einem senkrechten Rohr (600 mm lang, 15 mm Durchmesser, 2 mm Wandstärke) aus Reinnickel (99.99 %) erzeugt, an dessen unterem Ende sich ein feinmaschiges Nickelsieb zur Aufnahme des Metallpulvers befindet (Punkt A). Oberhalb der über dem Nickelsieb ausgebildeten Wirbelschicht sind im Abstand von 300 mm zwei Klemmen Kl angebracht, die das Rohr mit dem Transformator eines Tamman-Ofens kurzschließen. Die in der Reaktionszone gebildeten Fluoride werden in mit flüssiger Luft gekühlten Fallen A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> niedergeschlagen. Die Fallen bestehen entweder aus Quarzglas oder aus einem durchbohrten Kupferblock, an dessen unterem konischen Ende ein einseitig verschlossenes Teflonrohr mittels einer Messingmutter vakuumdicht angebracht ist<sup>9, 10)</sup>.



Apparatur für das Wirbelschicht-Verfahren

B Rohr aus Reinnickel (15 mm Durchmesser, Wandstärke 2 mm)

C Verbindungsstücke aus Reinnickel; D Stahlmutter; E Wirbelschicht

<sup>9)</sup> Über die Konstruktion der bei unseren Fluorierungsreaktionen verwendeten Kondensationsfallen, Hähne, Ventile und Autoklaven berichten wir demnächst.

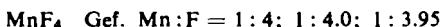
<sup>10)</sup> Anstatt der hier beschriebenen diskontinuierlichen ist auch eine Arbeitsweise möglich, bei der das Metallpulver kontinuierlich, gegebenenfalls mit Hilfe eines Inertgases, dem Fluorstrom zugeführt wird.

**Arbeitsweise:** Nachdem die Apparatur ausfluoriert ist, werden 500–1000 mg *Metallpulver* der Korngröße 0.062–0.075 mm eingefüllt. Zuerst wird evakuiert, dann stellt man den *Fluor*-Strom so ein, daß sich eine Wirbelschicht von etwa 10 cm Länge ausbildet. Gleichzeitig wird das Rohr oberhalb dieser Schicht auf 600–700° erhitzt. Innerhalb weniger Min. haben sich die Metallpulver quantitativ zu den entsprechenden Fluoriden umgesetzt, die in der Kühlalalle A<sub>1</sub> aufgefangen werden.

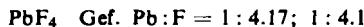
**Mangan-tetrafluorid:** Nach Kondensation des entstandenen  $MnF_4$  werden überschüss. Fluor und HF i. Hochvak. bei –60° abgesaugt. Reines hygroskopisches  $MnF_4$  ist blau und geht i. Hochvak. bei 0° langsam unter Fluorabspaltung in braunrotes  $MnF_3$  über. Die von den genannten Autoren<sup>3)</sup> bei der Hydrolyse von  $MnF_4$  erhaltenen violetten Nebel ( $HMnO_4$ ?) haben wir nicht beobachtet.

Fluoriert man jedoch *Manganmetallpulver* mit *Chlormonofluorid*, so erhält man geringe Mengen eines roten Reaktionsproduktes, das noch  $MnF_4$ ,  $ClF$  und Chlor enthält. Eine Isolierung der roten Substanz war wegen der dabei stattfindenden Zersetzung nicht möglich. Bei der Hydrolyse des roten Produkts trat kurzzeitig die violette Farbe der  $MnO_4^{\ominus}$ -Ionen auf. Diese können durch Sekundärreaktion entstanden sein, die Existenz eines höheren Manganfluorids  $MnF_x$  mit  $x > 4$  ist aber nicht auszuschließen.

**Analyse:**  $MnF_4$  wird durch *Natronlauge* hydrolysiert, das gebildete *Mangandioxid* abfiltriert, in *Salzsäure* gelöst und dann die  $Mn^{2\oplus}$ -Ionen nach G. SCHWARZENBACH<sup>11)</sup> bestimmt. Der Fluorgehalt wird gravimetrisch mit *Triphenylzinnchlorid*<sup>12)</sup> ermittelt.



**Bleitetrafluorid:** Für die Wirbelschichtreaktion wurde handelsübliches *Blei* geraspelt und anschließend gesiebt. Das bei der Fluorierung erhaltene farblose  $PbF_4$  wird bei –60° von Fluor und HF i. Hochvak. befreit. Es ist gegen Spuren von Feuchtigkeit sehr empfindlich, wobei sich wasserhaltiges braunes Bleidioxid ( $PbO_2$ ) bildet. Zur Analyse wird  $PbF_4$  mit verd. Perchlorsäure hydrolysiert, wobei  $Pb^{2\oplus}$  entsteht. Blei wurde anschließend nach F. GROTHE<sup>13)</sup>, Fluor durch Destillation und darauffolgende Titration mit Thoriumnitrat<sup>14)</sup> bestimmt.



**Wismut-pentafluorid:** Das bei der Wirbelschichtfluorierung gebildete farblose  $BiF_5$  wurde wie bei  $MnF_4$  und  $PbF_4$  gereinigt. Das äußerst hygroskopische Kristallpulver wird nach v. WARTENBERG<sup>6)</sup> durch stark mit  $CO_2$  verdünnten Wasserstoff bei 80–150° im Platinrohr zu  $BiF_3$  reduziert.



**Rhenium-heptafluorid:** Die Wirbelschichtfluorierung liefert reines, gelbes  $ReF_7$ , das durch seine charakteristischen IR-Banden identifiziert wurde: 1450 (st), 1360 (schw), 1285 (schw), 1180 (schw), 1080 (sschw), 945 (schw), 860 (schw), 700/cm (sst).

[3/65]

<sup>11)</sup> Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriflex, E. MERCK, Darmstadt.

<sup>12)</sup> N. ALLEN und N. H. FURMAN, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4625 [1932].

<sup>13)</sup> Z. analyt. Chem. **122**, 395 [1941]; **126**, 129 [1943].

<sup>14)</sup> PREGEL-ROTH, Quant. organ. Mikroanalyse, Springer-Verlag, Wien 1958.