

HERBERT W. ROESKY, OSKAR GLEMSEK 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^{1,2)} 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.

Mangantetrafluorid wurde erstmalig von R. HOPPE, W. DÄHNE und W. KLEMM³⁾ 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° im Fluorstrom etwa 20 mg MnF_4 /Stde. Schnell und in größeren Mengen kann Mangantetrafluorid durch Fluorierung des Metallpulvers in der Wirbelschicht erhalten werden, wie wir vor kurzem berichteten⁴⁾.

Bleitetrafluorid und *Wismutpentafluorid* stellte zuerst H. v. WARTENBERG aus PbF_2 ⁵⁾ bzw. BiF_3 ⁶⁾ mit Fluor bei 550° her. Beide Fluoride sind jedoch einfacher und schneller durch Fluorierung des entsprechenden Metallpulvers in der Wirbelschicht zu gewinnen.

Rheniumheptafluorid wurde kürzlich von MALM, SELIG und FRIED^{7,8)} durch mehrstg. Erhitzen von Rheniummetallpulver bzw. ReF_6 mit Fluor bei 400° unter mäßigem Druck erhalten. Auch in diesem Falle ist die Anwendung des Wirbelschichtverfahrens vorteilhaft.

¹⁾ Darstellung von Chrompentafluorid und Chromhexafluorid: O. GLEMSEK, H. ROESKY und K. H. HELLBERG, *Angew. Chem.* **75**, 346 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 266 [1963].

²⁾ Darstellung und Eigenschaften von Osmiumheptafluorid: O. GLEMSEK, H. W. ROESKY und K. H. HELLBERG, *Angew. Chem.*, im Druck.

³⁾ *Naturwissenschaften* **48**, 429 [1961]; *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 1 [1962].

⁴⁾ Neue Darstellung von Mangantetrafluorid: H. ROESKY und O. GLEMSEK, *Angew. Chem.* **75**, 920 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 47 [1964].

⁵⁾ *Z. anorg. allg. Chem.* **244**, 339 [1940].

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

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

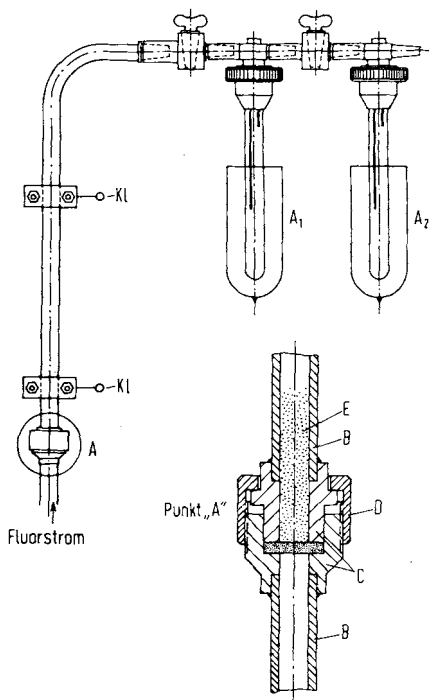
⁸⁾ J. G. MALM und H. SELIG, *J. inorg. nuclear Chem.* **20**, 189 [1961].

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 A₁ und A₂ 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 ^{9, 10)}.



Apparatur für das Wirbelschicht-Verfahren

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

C Verbindungsstücke aus Reinnickel; D Stahlmutter; E Wirbelschicht

- ⁹⁾ Über die Konstruktion der bei unseren Fluorierungsreaktionen verwendeten Kondensationsfallen, Hähne, Ventile und Autoklaven berichten wir demnächst.
- ¹⁰⁾ 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 Kühlfalle A₁ aufgefangen werden.

Mangantetrafluorid: 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 Autoren³⁾ 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^- -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+} -Ionen nach G. SCHWARZENBACH¹¹⁾ bestimmt. Der Fluorgehalt wird gravimetrisch mit Triphenylzinnchlorid¹²⁾ ermittelt.

MnF_4 Gef. Mn:F = 1:4; 1:4.0; 1:3.95

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+} entsteht. Blei wurde anschließend nach F. GROTHE¹³⁾, Fluor durch Destillation und darauffolgende Titration mit Thoriumnitrat¹⁴⁾ bestimmt.

PbF_4 Gef. Pb:F = 1:4.17; 1:4.1

Wismutpentafluorid: Das bei der Wirbelschichtfluorierung gebildete farblose BiF_5 wurde wie bei MnF_4 und PbF_4 gereinigt. Das äußerst hygroskopische Kristallpulver wird nach v. WARTENBERG⁶⁾ durch stark mit CO_2 verdünnten Wasserstoff bei 80–150° im Platinrohr zu BiF_3 reduziert.

$BiF_5 \rightarrow BiF_3$: Gewichtsverlust Ber. 12.5 Gef. 12.0%

Rheniumheptafluorid: 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]

¹¹⁾ Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. MERCK, Darmstadt.

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

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

¹⁴⁾ PREGL-ROTH, Quant. organ. Mikroanalyse, Springer-Verlag, Wien 1958.