

Herbert W. Roesky, Oskar Glemser und Karl-Heinz Hellberg

Darstellung einiger Metallfluoride durch Reaktion von Metallpulver mit Fluorwasserstoff unter Druck

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 20. Juli 1965)

Durch Reaktion von Aluminium-, Vanadium- und Chrommetallpulver mit Fluorwasserstoff unter Druck werden die Fluoride AlF_3 , VF_3 , CrF_2 und CrF_3 in reiner Form dargestellt.

Während Umsetzungen von Fluorwasserstoff mit verschiedenen Metallen schon öfters in der Literatur beschrieben wurden¹⁾, ist über entsprechende Druckreaktionen nur wenig bekannt. Kürzlich berichteten *Muetterties* und *Castle*²⁾ über Untersuchungen, bei denen Metalle, Nichtmetalle und einige Verbindungen mit Fluorwasserstoff im Autoklaven im Temperaturbereich von 150–500° zur Reaktion gebracht wurden. Nicht in allen Fällen, so z. B. bei Verwendung von Aluminium-, Vanadium- und Chrommetallpulver, erzielten die Autoren einen vollständigen Umsatz. Die von uns gemachten Erfahrungen bei der Reaktion von Metallpulvern mit elementarem Fluor unter Druck veranlaßten uns, nun auch Reaktionen mit Fluorwasserstoff unter Druck, und zwar mit den Metallen Aluminium, Vanadium und Chrom, auszuführen.

Reines AlF_3 kann aus Aluminium im Fluorwasserstoffstrom bei 1000°³⁾ oder durch Erhitzen von $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ im Stickstoffstrom auf Rotglut⁴⁾ gewonnen werden. VCl_3 gibt, erhitzt im Fluorwasserstoffstrom auf 600° reines VF_3 , die Methode ist aber wegen der Darstellung und Reinigung des Ausgangsmaterials etwas kompliziert^{5,6)}. Etwas einfacher geht die Zersetzung von $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ bei 500°⁷⁾.

Die Darstellung von reinem Chromdifluorid CrF_2 und reinem Chromtrifluorid CrF_3 ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, wie neuerdings *Sturm*⁸⁾ in einer sorgfältigen Studie zeigen konnte. So ist es z. B. nicht möglich, aus Chrommetallpulver und Fluorwasserstoff^{9,10)} bei erhöhter Temperatur aus Chromdichlorid und Fluorwasserstoff^{2,9)} durch Reaktion von

1) *H. J. Emeléus* in: Fluorine Chemistry (Herausg. *J. H. Simons*), Bd. I, Kapitel 1, Academic Press, New York 1950.

2) *E. L. Muetterties* und *J. E. Castle*, *J. inorg. nuclear. Chem.* **18**, 148 (1961).

3) *C. Poulenc*, *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 67 (1894).

4) *W. Biltz* und *E. Rahlfs*, *Z. anorg. allg. Chem.* **166**, 370 (1927).

5) *O. Ruff* und *H. Lickfett*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **44**, 2539 (1911).

6) *H. J. Emeléus* und *V. Gutmann*, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 2979.

7) *Inorg. Syntheses*, Bd. VII, S. 87, herausg. von *J. Kleinberg*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1963.

8) *B. J. Sturm*, *Inorg. Chem.* **1**, 665 (1962).

9) *C. Poulenc*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **116**, 253 (1893); *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 60 (1894).

10) *K. H. Jack* und *R. Maitland*, *Proc. chem. Soc. [London]* **1957**, 232.

Chromtrifluorid mit Wasserstoff bei 400°¹¹⁾ oder aus Chrom(II)-sulfid und Fluorwasserstoff¹²⁾ reines CrF₂ zu erhalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Chromtrifluorid, das aus Chromtrichlorid mit Fluorwasserstoff nach den Literaturangaben^{9,13)} nicht in reiner Form gewonnen werden kann.

Nach den Untersuchungen von Sturm⁸⁾ läßt sich reines CrF₂ durch Komproportionierung von CrF₃ mit Chrommetall bei 1000° herstellen. Weiterhin führt die Umsetzung von CrCl₃ mit SnF₂ oder von CrCl₂ mit SnF₂ oder allgemein die Umsetzung von Chrom mit edleren Metallfluoriden wie SnF₂, BiF₃, PbF₂ zu reinem CrF₂.

Reines CrF₃ entsteht nach Sturm⁸⁾ durch Reaktion von sublimiertem CrCl₃ mit Fluorwasserstoffgas bei 450—550° sowie durch Zersetzung von (NH₄)₃CrF₆ bei 450—550°.

Die von uns verwendete Methode der Reaktion der Metallpulver mit Fluorwasserstoff unter Druck führt in einem Zuge quantitativ zu den gewünschten reinen Fluoriden. Sie ist daher vorteilhafter als die vorgenannten Darstellungsverfahren.

Der Volkswagenstiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Als Reaktor diente ein 200 ccm (inneres Volumen) großer Stahlautoklav, der mit einem Goldblech ausgekleidet war, um Verunreinigungen durch das Autoklavenmaterial zu verhindern. Vor Inbetriebnahme wurde er evakuiert und dann auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen ließ man trockenen Stickstoff einströmen, füllte hierauf das Metallpulver — 5 g je Charge — ein und evakuierte erneut. Nun wurde in die auf —60° gekühlte Bombe eine abgewogene Menge handelsüblichen Fluorwasserstoffs (Bayer, Leverkusen) einkondensiert (z. B. 5 g Chrompulver, 30 g HF) und dann im elektrischen Ofen erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion blies man die flüchtigen Reaktionsprodukte bei 300—400° ab und evakuierte danach den Autoklaven.

Die entstandenen Metallfluoride wurden durch Röntgenaufnahmen (Zählrohrgoniometer) und Analysen charakterisiert. Letztere erfolgten nach einer von uns ausgearbeiteten Variante des Verfahrens von Wickbold¹⁴⁾, über die wir noch berichten werden.

AlF₃: Reaktionsbedingungen: 12 Stdn., 400°.

AlF₃ (84.0) Ber. Al 32.1 F 67.9 Gef. Al 32.0 F 68.0

Röntgenaufnahme: Übereinstimmung der *d*-Werte mit den aus der Arbeit von Ketelaar¹⁵⁾ berechneten.

VF₃: Reaktionsbedingungen: 12 Stdn., 500°.

VF₃ (107.9) Ber. V 47.2 F 52.8 Gef. V 46.7 F 51.8

Röntgenaufnahme: Übereinstimmung der *d*-Werte mit den von Jack und Gutmann¹⁶⁾ angegebenen.

¹¹⁾ K. Jellinek und A. Rudat, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 281 (1928).

¹²⁾ A. Mourlot, Ann. Chim. Phys. [7] **17**, 545 (1899).

¹³⁾ Handbuch der präp. anorg. Chemie, herausg. von G. Brauer, Bd. I, S. 237, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960.

¹⁴⁾ R. Wickbold, Angew. Chem. **66**, 173 (1954).

¹⁵⁾ J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr. **85**, 119 (1933).

¹⁶⁾ K. H. Jack und V. Gutmann, Acta crystallogr. [London] **4**, 246 (1951).

CrF_2 : Reaktionsbedingungen: 48 Stdn., 650°.

CrF_2 (90.0) Ber. Cr 57.8 F 42.2 Gef. Cr 57.5, 57.6 F 43.5, 42.4

Röntgenaufnahme: d -Werte identisch mit den aus der Arbeit von *Jack* und *Maitland* berechneten¹⁰⁾.

CrF_3 : Reaktionsbedingungen: a) 48 Stdn., 650°, dann Bombe im Verlauf von 12 Stdn. auf 80–100° abkühlen; b) 5 g CrF_2 werden mit etwa 60 g HF 10 Stdn. auf 400° erhitzt, dann abkühlen wie oben.

CrF_3 (109.0) Ber. Cr 47.7 F 52.3 Gef. Cr 47.7, 48.0 F 52.3, 52.0

Röntgenaufnahme: d -Werte identisch mit den von *Knox*¹⁷⁾ angegebenen.

¹⁷⁾ *K. Knox*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **13**, 507 (1960).