

Die Synthese des VF_5 aus V_2O_5 und Fluor

(Kurze Mitteilung)

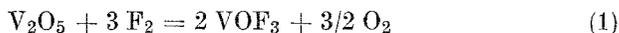
Von

A. Šmale

Nuklearni inštitut „Jožef Stefan“, Ljubljana, Slowenien, Jugoslawien

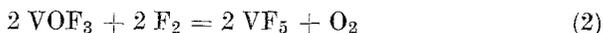
(Eingegangen am 21. Oktober 1966)

Wie bekannt, verläuft die Reaktion zwischen Vanadiumpentoxid und elementarem Fluor bei 475°C unter normalem Druck quantitativ nach der Gleichung

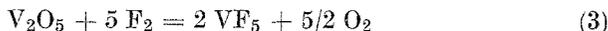


und wird deswegen als präparative Methode für die Gewinnung des Vanadium-oxidtrifluorids verwendet^{1, 2}. Vanadiumpentafluorid erhält man bei der Disproportionierung des Vanadiumtetrafluorids bei etwa 600°C ³ oder durch die Reaktion zwischen elementarem Fluor und metallischem Vanadium bei 300°C und normalem Druck^{4, 5}.

Da die Reaktion zwischen Vanadium-oxidtrifluorid und Fluor thermodynamisch wahrscheinlich ist, haben wir uns entschlossen, die Reaktionsbedingungen, bei denen es möglich wäre, VF_5 direkt aus V_2O_5 und Fluor zu synthetisieren, festzustellen. In diesem Falle würde also die Reaktion weiter nach



verlaufen. Die summarische Reaktionsgleichung wäre dann folgende:



¹ H. M. Haendler, S. F. Bartram, R. S. Becker, W. J. Bernard und S. W. Bukata, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2177 (1954).

² L. E. Trevorow, J. Chem. Soc. **1958**, 362.

³ O. Ruff und H. Lickfett, Ber. dt. chem. Ges. **44**, 2539 (1911).

⁴ H. J. Emeléus und V. Gutmann, J. Chem. Soc. **1949**, 2979.

⁵ L. E. Trevorow, J. Fischer und R. K. Steunenberg, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5167 (1957).

Es ist augenscheinlich, daß eine Druckvergrößerung die Ausbeute an VF_5 vergrößern wird. Deswegen haben wir beschlossen, die Methode der Druckfluorierung, mit der wir in unserem Laboratorium Erfahrungen gesammelt haben⁶, zu verwenden.

Für die Synthesen wurden 14 ml-Reaktionsgefäße aus Nickel verwendet. Sie sind so konstruiert, daß der ganze Reaktionsraum auf gleicher Temperatur ist. Die Synthesen wurden bei Drücken von 10 bis 50 atü, Temperaturen von 200 bis 475° C und Molverhältnissen $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{F}_2$ von 1 : 10 bis 1 : 30 ausgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden mit verd. NaOH hydrolysiert und danach der Fluorgehalt nach *Pietzka* und *Ehrlich*⁷ bestimmt.

Die Versuche haben gezeigt, daß bei der Reaktion zwischen V_2O_5 und Fluor bei normalem Druck nur VOF_3 entsteht, was auch im Einklang mit Literaturangaben^{1, 2} ist, während bei erhöhtem Druck auch die Reaktion (2) beginnt, so daß bei etwa 50 atü und 300° C (Molverhältnis $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{F}_2 = 1 : 30$) die Reaktion vorwiegend in der Richtung der VF_5 -Bildung verläuft. Weitere Versuche sind im Gange.

Herrn Prof. Dr. Ing. *B. Brčić* danke ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit. Dank schulde ich Herrn Dr. *J. Slivnik*, der meine Arbeit in jeder Hinsicht unterstützt hat, und Fräulein *B. Sedej* für die chemischen Analysen. Die vorliegende Arbeit wurde durch finanzielle Mittel des Fonds *Boris Kidrič* ermöglicht.

⁶ *J. Slivnik*, *A. Šmalc* und *A. Zemljič*, Über die Drucksynthese der Hexafluoride von Re, Os, Ir und Pt (referiert am III. Fluorsymposium, München 1965).

⁷ *G. Pietzka* und *P. Ehrlich*, *Angew. Chem.* **65**, 131 (1953).