

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 678565

classe

4428

C01g

COPIA DA CONSERVARE  
IN CARTELLINA

Montecatini - Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano

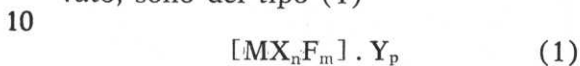
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Gino Dall'Asta

Data di deposito: 22 agosto 1962

Data di concessione: 11 dicembre 1964

**Composti fluorurati dei metalli di transizione e procedimento per ottenerli**

La presente invenzione riguarda la preparazione di composti di metallo di transizione, nei quali il metallo risulta legato ad atomi di alogeno, costituiti completamente o parzialmente da fluoro. Più particolarmente i composti fluorurati dei metalli di transizione ottenuti mediante il procedimento oggetto del presente trovato, sono del tipo (1)



in cui M rappresenta un metallo di transizione, X un atomo di cloro o di bromo, Y un composto datore di elettroni,  $n$  un numero intero dallo zero ad un numero non superiore alla metà della valenza di M,  $m$  rappresenta un numero intero, la somma  $m + n$  essendo uguale alla valenza di M e  $p$  è zero oppure un numero intero.

Fluoruri di metalli di transizione o fluoruri alogenuri misti di detti metalli erano già noti. La preparazione di detti composti viene normalmente effettuata per una delle tre seguenti vie:

1) per reazione di acido fluoridrico anidro con un idruro di un metallo di transizione;

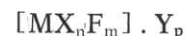
2) per reazione del metallo di transizione, sotto forma di polvere, con fluoro elementare;

3) per reazione di un cloruro o bromuro del metallo di transizione con acido fluoridrico anidro.

Tutti questi metodi di preparazione presentano, tra gli altri, l'inconveniente di richiedere una lavorazione in speciali recipienti di metallo, in particolare di rame, e di implicare il maneggiare composti pericolosi e velenosi come il fluoro elementare o l'acido fluoridrico anidro.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente, e ciò forma l'oggetto della presente invenzione, che è possibile ottenere fluoruri o fluoruri-alogenuri misti di metalli di transizione del tipo (1) per reazione di cloruri o di bromuri di detti metalli con particolari agenti fluoruranti diversi dal fluoro elementare e dall'acido fluoridrico in presenza di particolari mezzi diluenti in condizioni anidre.

Oggetto del presente ritrovato è quindi un procedimento di preparazione di composti del tipo (1)



in cui M, X, Y,  $m$ ,  $n$  e  $p$  hanno il suddetto significato, per reazione di un composto



(in cui M, X, Y e  $p$  hanno il suddetto significato e  $q$  rappresenta la valenza di M) con almeno un composto scelto nel gruppo costituito da  $CH_3$ ,  $CHF_2$  e  $BF_3$ , in presenza di un diluente anidro organico clorurato.

40

45

50

55

60

65

70

Secondo la presente invenzione la reazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra 0° e 200°C, preferibilmente tra 20° e 150°C.

5 Particolarmente adatto allo scopo è il fluoruro di etilidene, il quale, oltre ad essere un composto stabile, non velenoso e facilmente maneggiabile, presenta i seguenti tre vantaggi:

10 — esso scambia entrambi i suoi atomi di fluoro con altri atomi di alogeno;

— esso permette, senza impiego di un eccesso rispetto alla reazione stechiometrica, una quantitativa fluorurazione del composto di metallo di transizione;

15 — qualora si intenda ottenere dei fluoruri-alogenuri misti, la quantità di atomi di cloro ovvero di bromo scambiati è strettamente dipendente dalla quantità relativa di fluoruro di etilidene impiegata.

20 Anche il fluoruro di boro scambia tutti i suoi atomi di fluoro con il composto da fluorurare e presenta il vantaggio di trasformarsi, nello scambio, in composti facilmente volatilizzabili. E' possibile impiegare anche più composti fluorurati contemporaneamente.

25 Le reazioni di scambio vengono di preferenza effettuate in presenza di particolari mezzi diluenti, aventi a temperatura ambiente elevata tensione di vapore. Particolarmente adatti a tale scopo si sono rivelati dei composti organici clorurati, come ad es. il cloruro di metile o il cloruro di etile. Ma anche altri idrocarburi alifatici clorurati, come ad es. cloruro di n-propile, possono essere impiegati a tale scopo. La quantità di tali mezzi diluenti da impiegare può essere variata entro ampi limiti. E' tuttavia consigliabile impiegare almeno una mole di mezzo diluente per mole di alogenuro di metallo di transizione, preferibilmente da 5 a 50 moli di mezzo diluente per mole di alogenuro di metallo di transizione da fluorurare. Ad esempio le reazioni di scambio che portano alla formazione dei composti fluorurati di metalli di transizione vengono preferibilmente effettuate tra 20 e 150°C. Le temperature di reazione da preferire dipendono dal particolare alogenuro di metallo di transizione da fluorurare e dal particolare agente fluorurante impiegato. Così, se gli alogenuri dei metalli di transizione da fluorurare sono costituiti da composti liquidi facilmente solubili nei sopraddetti mezzi diluenti e se l'agente di fluorurazione è costituito dal fluoruro di etilidene, le reazioni di

scambio possono essere eseguite vantaggiosamente a temperature attorno a 60°C. Se il cloruro di metallo di transizione da fluorurare è invece costituito da composti solidi non facilmente solubili nei sopra detti mezzi diluenti ovvero se come agente fluorurante viene impiegato il trifluoruro di boro è generalmente più vantaggioso operare a temperature attorno ai 100-150°C.

70 In particolari casi, nei quali, nelle sopra descritte condizioni, non avviene fluorurazione può essere utile complessare preventivamente l'alogenuro del metallo di transizione da fluorurare con composti datori di elettroni, come ad es. eteri o piridina. La quantità di composto datore di elettroni da impiegare rispetto al composto da fluorurare è variabile entro i limiti 0,5 : 1 e 20 : 1 espresso in moli. Preferibilmente vengono impiegati rapporti compresi fra 1 : 1 e 5 : 1 espresso in moli.

85 Alogenuri di metalli di transizione che si prestano ad essere fluorurati secondo i procedimenti, che sono uno degli oggetti del presente trovato, sono quelli dei metalli dei gruppi IV B, V B, VI B e VIII del sistema periodico degli elementi. Particolarmente adatti sono gli alogenuri di titanio, zirconio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, ferro, nichel e cobalto.

90 Come alogenuri possono essere impiegati sia i cloruri che i bromuri, ma i cloruri si prestano maggiormente a causa della formazione di composti di scambio più facilmente allontanabili. Gli alogenuri dei sopra detti metalli di transizione possono essere impiegati in tutti gli stati di valenza del metallo in essi contenuto. A titolo di esempi non limitativi di alogenuri di metalli di transizione atti ad essere fluorurati secondo il procedimento oggetto del presente trovato sono:

tetracloruro di titanio	105
tricloruro di titanio	
dicloruro di titanio	110
tetrabromuro di titanio	
tetracloruro di zirconio	115
tetracloruro di vanadio	
tricloruro di vanadio	
dicloruro di vanadio	120

