

Neue Synthesen mit Magnesiumhydrid.

Teil 3: Herstellung nanokristalliner und amorpher Metalle durch Hydridreduktion

New Syntheses with Magnesium Hydride.

Part 3: Preparation of Nanocrystalline or Amorphous Metals by Hydride Reduction

Wilfried Knott^{*a}, Georg Frommeyer^b, Astrid Klapdor^a, Dagmar Windbiel^a

^a Zentralbereich Forschung der Th. Goldschmidt AG, Goldschmidtstraße 100, D- 45127 Essen

^b Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Abteilung Werkstofftechnik,
Max-Planck-Straße 1, D- 40074 Düsseldorf

Z. Naturforsch. **53 b**, 459–468 (1998); eingegangen am 1. Dezember 1997

Nanocrystalline Metals, Amorphous Metals, Hydride Reduction, Magnesium Hydride

The tribochemical reduction of metal halides by magnesium hydride in organic solvents allows the synthesis of nanosize or amorphous metals.

1. Einleitung

Die Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten, die unternommen werden, das Repertoire der kommerziellen Werkstoffe durch neue Materialien - intermetallische Phasen und amorphe Metalle - zu bereichern, gehen in den letzten Jahren in die Richtung, die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Werkstoffen über die Mikro- oder Nanokristallinität der darin verarbeiteten Partikel oder Korngrößen zu verbessern. Die Grundlage dieses Vorgehens ergibt sich aus der Beobachtung, daß Materie in hochdisperser Form zum Teil erheblich veränderte Eigenschaften, verglichen mit aggregierter Materie in Festkörpern zeigt.

Der Aufwand zur Herstellung von Festkörpern, insbesondere Metallen, in mikro- oder nanokristalliner Form ist beträchtlich, und daher beschäftigt sich eine Vielzahl von Arbeiten mit dieser technischen Herausforderung. Vor dem Hintergrund einer möglichen kommerziellen Verwertung haben etliche dieser Anstrengungen Eingang in Schutzrechtsersuchen gefunden.

2. Stand der Technik

Neuere Verfahren zur Darstellung feinsten Metallpartikel bestehen in der Schmelzatomisation und Kondensation von Metaldampf [1], Elektrokristallisation [2], sowie der Reduktion von Metall-

halogeniden mit Alkalimetallen [3], oder mit Anthracen aktiviertem Magnesium [4]. Bekannt ist ferner die Reduktion von Metallsalzen mit Alkalimetallborhydriden in wäßriger Phase zu Metallboriden [5]. Die Koreduktion von Eisen- und Cobaltsalzen in Wasser führt zu einer Fe/Co/B-Legierung der Zusammensetzung $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{19}\text{B}_{37}$ [6].

Natriumborhydrid dient als Reduktionsmittel bei der Erzeugung wärmebeständiger, amorpher ferromagnetischer Pulver entsprechend der Lehre eines Patents [7], wobei Salze des Eisens, Cobalts, Nickels und Chroms in Gegenwart von Komplexbildnern in Natronlauge reduziert werden und Xylol als oxidationshemmende Phase zugesetzt wird.

Ein weiteres Patent [8] beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Metall-Magnesium-Verbindungen sowie deren Verwendung zur Herstellung feinkristalliner oder amorpher Metall- und Legierungspulver oder intermetallischer Verbindungen auf nichtmetallurgischem, d. h. naßchemischem Weg. Hierbei werden die Metall-Magnesium-Legierungen durch Umsetzung von Metallhalogeniden der Metalle der Gruppen III A - V A, V B - VII B, VIII B, I B und II B des Periodensystems (M^1X_m) oder von Metallen M^1 oder M^1 -Hydriden in einem organischen Lösungsmittel mit Magnesiumhydrid (MgH_2), Hydridmagnesiumhalogeniden (HMgX), Organomagnesiumverbindungen und/oder metallischem Magnesium synthetisiert. Diese Reaktionen erfolgen gegebenenfalls in Gegenwart von Anthracen oder dessen Derivaten, Magnesiumhalogeniden, organischen Halogeniden

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Knott.

und/oder Chinuclidin als Aktivatoren. Als MgH_2 wird hierbei ein besonders aktives Magnesiumhydrid eingesetzt, das komplexe Katalysatoren enthält (MgH_2^* gemäß [9] bzw. MgH_2' gemäß [10]). Durch stöchiometrische Umsetzung der Metall- Magnesium-Verbindungen mit den entsprechenden Metallhalogeniden sind amorphe Metallpulver erhältlich.

Eine weitere Arbeit [11] beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Metallen, Legierungen oder Keramiken, wobei die zu reduzierende Metallverbindung allein oder in Gegenwart wenigstens eines Reduktionsmittels einer mechanischen Aktivierung unterworfen wird. Bevorzugt wird zur mechanischen Aktivierung eine Hochenergiemahlen in Attritoren eingesetzt, das neben der bei Mahlprozessen üblichen Partikelzerkleinerung zu einem „Kaltverschweißen“ mit unterstützter Diffusion und Festkörperreaktion der Pulverteilchen führt. Aufgrund des extrem hohen Energieverbrauchs, des damit einhergehenden Materialverschleißes und der sehr langen Reaktionszeiten (überwiegend länger als 24 h) stellt dieses Verfahren nur bei Materialien mit herausragenden Eigenschaften (MA-Superlegierungen) eine wirtschaftliche Lösung zur Erzeugung pulvermetallurgisch prozessierbarer Legierungen dar [12, 13].

Ein Patent [14, 15] beschreibt ein Verfahren zur Herstellung feinverteilter, mikrokristalliner bis amorpher Metall- oder Legierungspulver und von in organischen Solventien kolloidal gelösten Metallen oder Legierungen, bei dem Metallsalze einzeln oder als Mischung in inerten organischen Solventien mit Alkali- oder Erdalkalihydriden, die mittels bor- oder galliumorganischer Komplexbildner im organischen Medium in Lösung gehalten bzw. mit Tetraalkylammoniumtriorganohydridoborat umgesetzt werden. Dieses Verfahren ist aufgrund der Verwendung aufwendiger Bor- oder Galliumkomplexe teuer und liefert darüber hinaus häufig Metallpulver mit unerwünscht hohen Borgehalten.

Die Umsetzung von Lithiumaluminiumhydrid mit Metallchloriden führt zur Bildung der entsprechenden Titan- und Nickelaluminide [16].

3. Gewinnung nanokristalliner oder amorpher Metalle durch tribochemisch induzierte Hydridreduktion

Die Autoren haben sich mit dem Problem beschäftigt, ein Verfahren zur Herstellung technisch

bedeutsamer röntgenamorpher oder nanokristalliner Metallpulver auf Basis der einfachen, kommerziell verfügbaren Metallhydride zu erschließen, das sowohl auf die oben erwähnten komplexen Aktivatoren und Komplexbildner, als auch auf kostspielige Aktivierungstechniken verzichtet. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf der Gewinnung höher-schmelzender und refraktärer Metalle.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, das die Halogenide der Metalle der Gruppe IV B bis VIII B des Periodensystems durch Reduktion mit Magnesiumhydrid in einem organischen Lösungsmittel unter ständiger Aufmahlung in die entsprechenden Metalle überführt. Die Umsetzungen genügen allgemein folgender Stöchiometrie:



wobei $\ddot{\text{M}}\text{X}_n$ ein Übergangsmetallhalogenid der Gruppen IV B bis VIII B des Periodensystems der Elemente darstellt. $\text{M}^{\text{II}}\text{H}_2$ steht stellvertretend für zweiwertige Hydride aus der Erdalkaligruppe, hier vor allem für MgH_2 .

Aus den Reaktionsgleichungen ist ersichtlich, daß die Abscheidung elementarer Metalle mit einer Wasserstoffentwicklung einhergeht. Somit gestattet die reaktionsbegleitende Gasvolumetrie eine elegante und zuverlässige Umsatzkontrolle.

Verfahrenstechnische und wirtschaftliche Auswahlkriterien zur Selektion des geeigneten Alkali- oder Erdalkalihydrids zielen insbesondere auf die Verwendung des autokatalytisch gewonnenen Magnesiumhydrids [17], da dieses nicht pyrophor ist und der darin gebundene Wasserstoff selbst unter Einwirkung von Mineralsäuren nicht zur Entzündung neigt.

Die Aufmahlung oder tribochemische Aktivierung des bei hohen Temperaturen aus den Elementen mittels Autokatalyse hergestellten Magnesiumhydrids übt in der Reduktionsreaktion mehrere wichtige Funktionen aus. Das relativ inerte Magnesiumhydrid gewinnt in situ eine Reaktionskraft, die sonst nur denjenigen bekannten Formen von MgH_2 zukommt, deren Synthese in organischen Lösungsmitteln bei deutlich tieferen Temperaturen unter Verwendung komplexer Katalysatoren erfolgt (s.o.).

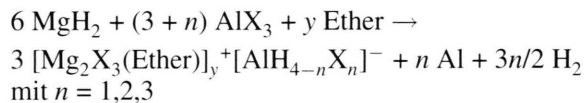
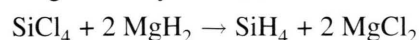
Die Abtrennung und Aufarbeitung der nach diesem neuen Verfahren hergestellten nanokristallinen oder amorphen Pulver ist für die ferromagne-

tischen Metalle besonders elegant und einfach, da diese z.B. an magnetischen Tauchfingern abgeschieden und von anhaftenden Salzen freigewaschen werden können. Die Reinigung der nichtmagnetischen Metallpulver, wie z.B. Titan, ist vorteilhafter durch Extraktion der in zahlreichen Solventien gut löslichen Magnesiumhalogenide möglich. Andere nach dem neuen Verfahren gewonnene Metalle, wie z.B. Tantal, lassen sich durch die Kombination von Laugungs- und Waschschrritten oder auch durch Austempem im Vakuumofen in entsprechend reiner Form isolieren. Durch Variation und Kombination der eingesetzten Metallhalogenide erschließt das hier vorgestellte Verfahren außerdem einen eleganten Zugang zu nanokristallinen intermetallischen Phasen. Beispielweise läßt sich die binäre Phase FeCo in nanokristalliner Form durch Koreduktion der im Molverhältnis von 1 : 1 eingesetzten Eisen- und Cobaltchloride abscheiden.

Als Solventien eignen sich Ether zur Reduktion derjenigen Metallhalogenide, deren Lewis-Acidität nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen führt. Extrem Lewis-saure Halogenide, wie z.B. Tantal(V)- oder Wolfram(VI)chlorid, eignen sich daher nicht zur Umsetzung in Ethern, können aber beispielsweise in Alkanen, Aromaten oder Alkylaromaten, wie Toluol, zu amorphen Metallen reduziert werden. Unter den etherischen Solventien wird bevorzugt Tetrahydrofuran eingesetzt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Dank ihrer einfachen Ausführung beansprucht die neue Herstellmethode nanokristalliner Metalle technisches Interesse, verlangt andererseits aber auch nach einer Bewertung der Anwendungsbreite bei den Übergangselementen. Gestützt durch eigene Reduktionsexperimente wurde erkannt, daß aus der Hydridreduktion z.B. kein metallisches Zirkonium hervorgeht. Die Grenzen zwischen „reduziblen“ und „nicht-reduziblen“ Metallhalogeniden dürften nicht zuletzt von der relativen Stabilität der jeweiligen Metallhydride und Metallhydrid-halogenide bestimmt sein, die bei den Reduktionsreaktionen durchlaufen werden. Diese Argumentation ist vor dem Hintergrund des differenzierten Reaktionsverhaltens von Hauptgruppenhalogeniden wie SiCl_4 und AlCl_3 bei Umsetzung mit autokatalytischem Magnesiumhydrid leicht nachvollziehbar:



Bei der Reaktion mit SiCl_4 gibt die Silanbildung die ausschließliche Richtung vor. Aluminium zeigt hingegen ein Grenzverhalten, da es sowohl metallisch, als auch komplexgebunden-hydridisch aus der Reaktion hervorgeht. In der Hitze zersetzt sich der Hydridkomplex vollständig unter Aluminiumabscheidung und H_2 -Freisetzung [18].

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen sind die Autoren auch der Frage nachgegangen, inwieweit die Ausprägung nanokristalliner Gefüge oder röntgenamorpher Zustände bei den Metallen durch die absolute Höhe ihrer Schmelztemperaturen bestimmt ist. Die betrachteten Übergangsmetalle reihen sich demnach wie folgt:

| Höhschmelzende Metalle (nanokristallin) | ΔH_{Gitter} kJ/mol | Refraktärmetalle (amorph) | ΔH_{Gitter} kJ/mol |
|---|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| Ni 1453°C kfz | 426 | V 1890°C krz | 510 |
| Co 1495°C kfz/hex | 421 | Mo 2617°C krz | 655 |
| Fe 1535°C krz/kfz | 411 | Ta 2996°C krz | 778 |
| Ti 1660°C hex/krz | 466 | W 3410°C krz | 854 |

Der Temperaturbereich zwischen 1700 und 1800°C definiert hier den Übergang zwischen nanokristallinen und amorphen Strukturen. Eine mehr qualitative Interpretation dieser Ergebnisse wird wie folgt gegeben:

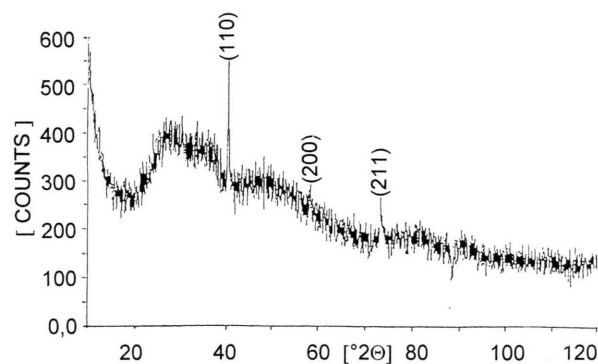


Abb. 1a. Röntgenbeugungsdiagramm amorphen Wolframpulvers.

Das Röntgendiffraktogramm eines „röntgenamorphen“ Wolframpulvers zeigt in Abb. 1a den

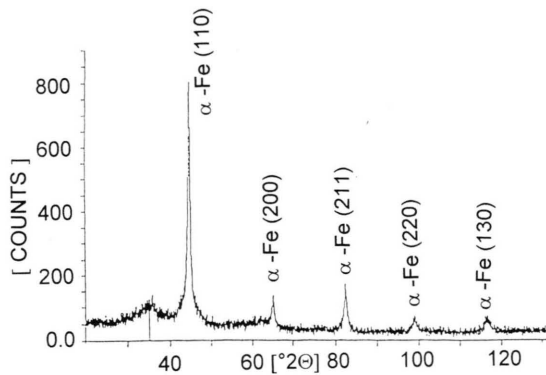


Abb. 1b. Röntgenbeugungsdiagramm kristallinen Eisenpulvers.

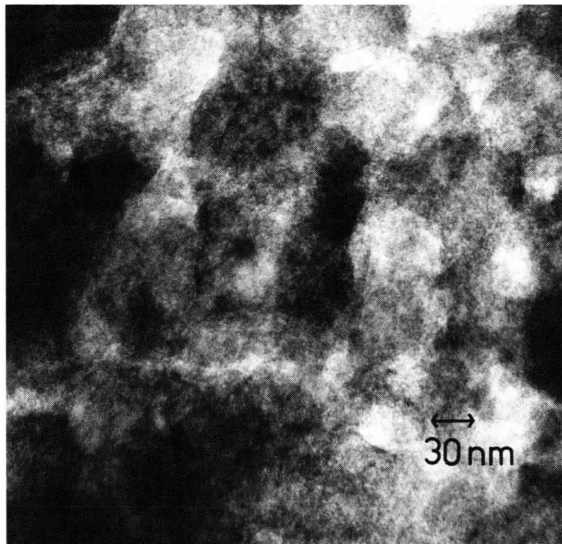


Abb. 1c. TEM Aufnahme Wolfram.

charakteristischen Verlauf der zwei ausgezeichneten, stark verbreiterten Haupt- und Nebenmaxima, die auf die nächsten Nachbarschaftswirkungen der Wolframatome hinweisen und die I. und II. Koordinationssphäre widerspiegeln. Die typischen Kristall-Reflexe (z.B., {110}, {200}, {211}, {220}, {130}) treten nicht auf. Im Gegensatz dazu zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm eines nanokristallinen Eisenpulvers in Abb. 1b die charakteristischen Reflexe des kubisch raumzentrierten Gitters, wobei die Linienverbreiterung aller Eisenreflexe deutlich hervortritt. Aus dieser Verbreiterung wird eine mittlere Teilchengröße von 40 ± 5 nm bestimmt. Konventionelle Transmissionselektronen-

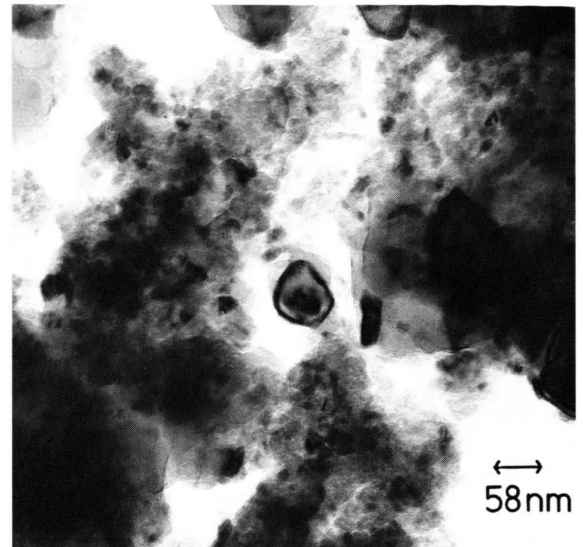


Abb. 1d. TEM Hellfeldaufnahme Eisen.

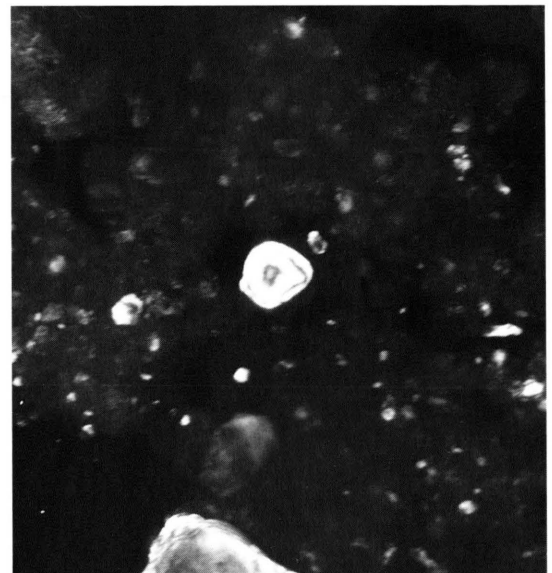


Abb. 1e. TEM Dunkelfeldaufnahme Eisen.

mikroskopie (mit EDX-System) läßt beim amorphen Wolframpulver feine „Teilchenagglomerationen“ von 3 nm erkennen, s. Abb. 1c, während das Eisenpulver deutlich nanokristalline Strukturen aufweist. Die mittlere Pulverteilchengröße wurde mit der quantitativen Metallographie zu 28 ± 5 nm bestimmt. Vereinzelt treten auch größere Kristallite von 40 bis 80 nm auf, s. Abb. 1d, 1e. Zur Klärung der Frage, inwieweit das „röntgenamorphe“ Wolfram-

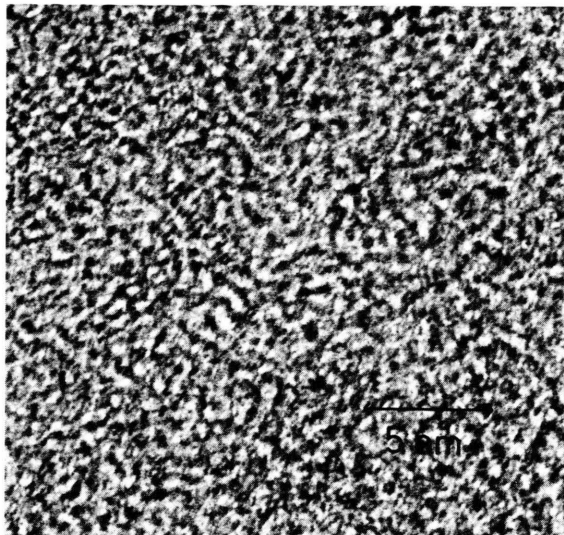


Abb. 1f. HREM Aufnahme Wolfram.

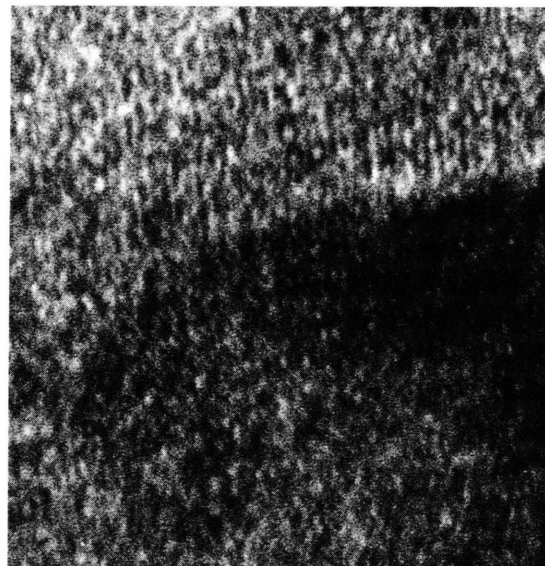


Abb. 1g. HREM Aufnahme Eisen.

pulver subkristalline Strukturen aufweist, die die diffuse Röntgenstreuung hervorruft, wurden hochauflösende HREM-Untersuchungen durchgeführt. Die HREM Aufnahme in Abb. 1f zeigt eindeutig die Nichtexistenz von Netzebenen, so daß daraus gefolgert wird, daß das Wolframpulver auf atomarer Skala amorph ist. Im Gegensatz dazu zeigt das Eisenpulver in Abb. 1g charakteristische Netzebenen, die ein direkter Nachweis für die Kristallinität des Eisens sind. Diese analytischen Befunde belegen, daß das hier vorgestellte Herstellverfahren Zugänge zu unterschiedlichen Metallen in ausgeprägter anderen Ordnungszuständen erschließt. Von besonderer Bedeutung ist unter diesem Aspekt die Abscheidung von Refraktärmetallen in amorpher Form.

Die hochschmelzenden Metalle, insbesondere die Refraktärmetalle Wolfram und Tantal (ΔH_{Gitter} (W): 854 kJ/mol, ΔH_{Gitter} (Ta): 778 kJ/mol) erreichen über die regellose Clusterung von Atomen rasch den amorphen Zustand. Die niedrigere Gitterenergie der Metalle Ni, Co, Fe, Ti öffnet dagegen den atomaren Bausteinen ein Zeitfenster zur Ausbildung geordneter Strukturen (s. Übersicht 5.4). Hieran anknüpfend sollen weiterführende Untersuchungen klären, welche strukturdeterminierenden Einflußgrößen Metalle in der Nähe des beobachteten Grenzgebietes zur Ausprägung nanokristalliner oder amorpher Gefüge veranlassen. Dabei sollen primär die Temperatur und das Solvens variiert werden.

5. Experimenteller Teil

Die hohe Reaktivität nanokristalliner und amorpher Metallpulver gegenüber Sauerstoff erfordert die Probenpräparation unter Inertgas (Argon).

5.1. Strukturelle Charakterisierung

Die strukturelle Charakterisierung der nanokristallinen und amorphen Pulver erfolgt mittels Röntgenfeinstrukturanalyse, $\text{CuK}\alpha_2$ -Strahlung, sowie mittels konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie (Philips AEM 420, 120 kV) und EDX-Analysensystem (EDAX DX4). Dazu werden die Metallpulver auf einen mit Kohlenstoff bedampften Kollodiumfilm, der auf einem Cu-Netzträger aus der Lösung aufgebracht wurde, fein verteilt und mit einer max. Beschleunigungsspannung von 120 kV durchstrahlt. Zur sicheren Materialidentifizierung werden energiedispersive Analysen sowie Beugungsuntersuchungen durchgeführt. Die Röntgendiagramme sowie die Durchstrahlungsaufnahmen mit den zugeordneten Analysenspektren kennzeichnen repräsentativ die Kristallitgröße und die Defektstruktur der nanokristallinen oder amorphen Pulver.

Zur eindeutigen Klärung der amorphen Konstitution der refraktären Metallpulver wurde beispielsweise Wolframpulver im HRTEM (Hitachi HF 800, Punkt zu Punkt Auflösung: 2,3 Å) charakterisiert. Zum Vergleich wird nanokristallines Eisenpulver als Kontrollsubstanz mittels der hochauflösenden Durchstrahlungsmikroskopie untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den beigegeführten

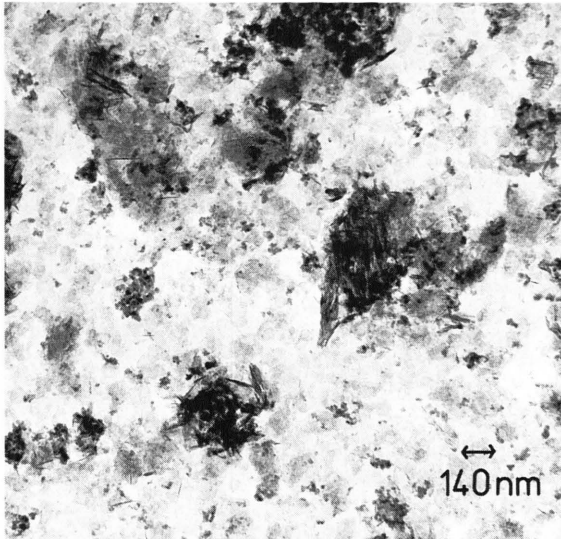


Abb. 2a. TEM Hellfeldaufnahme Nickel.

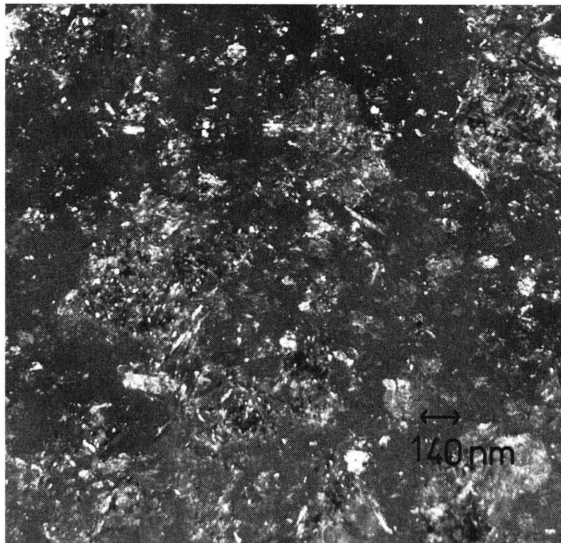


Abb. 2b. TEM Dunkelfeldaufnahme Nickel.

Diffraktogrammen und TEM-Aufnahmen dokumentiert und zeigen eindeutig, daß röntgenamorphe oder amorphe Pulver nur bei den refraktären Metallen mit Schmelztemperaturen oberhalb 1900°C auftreten. Die untersuchten reinen Metalle und Legierungen (FeCo) sind dagegen nanokristallin.

Die Pulverproben werden für die Röntgenfeinstrukturanalyse in einer mit Argon gefluteten Glove-Box auf einen Probenträger gebracht und beidseitig mit einer Polyethylenfolie hermetisch eingeschlossen. Anschließend wird

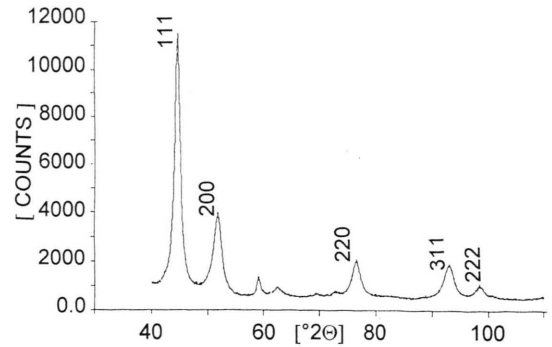


Abb. 2c. Röntgenbeugungsdiagramm kristallinen Nickelpulvers.

der Probenträger in das Diffraktometer eingebaut. Dieses ist mit einer Feinfokusröhre mit Kupferanode, einem sekundärseitigem Monochromator und einem Xenon-Proportionalzähler ausgerüstet. Die monochromatische $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wird durch ein Blendensystem auf die Pulverprobenfläche fixiert. Die Diffraktogramme werden mit einem Kathodenheizstrom von 30 mA und einer Beschleunigungsspannung von 40 kV aufgenommen. Die Strahlzeiten belaufen sich auf 12 - 16 h.

Zur Auswertung der Messung wird das Software-Paket PC-APD verwendet. Die qualitative Phasenanalyse erfolgt mit dem Modul „match pattern“, das die Beugungswinkel der Reflexe mit entsprechenden Werten der Daten der JCPDS-Datenbank vergleicht. Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe werden durch Anpassung von Pseudo-Voigt-Funktionen an die Diffraktogramme die sogenannten „profile fittings“, bestimmt. Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen werden nach Williamson und Hall berechnet [19].

5.2. Herstellung nanostrukturierter Pulver der Übergangsmetalle

5.2.1. Nanokristallines Nickelpulver

In einer 500-ml-Laborkugelmühle werden 5,8 g (0,2 mol) autokatalytisch hergestelltes MgH_2 (Hydridgehalt 91 %) mit 25,9 g (0,2 mol) wasserfreiem NiCl_2 vermahlen und dann mit gekühltem (-70°C), absolutiertem Tetrahydrofuran versetzt. Der Ansatz wird unter weiterer ständiger Aufmahlung auf Rückflußtemperatur erhitzt, wobei bereits *ca.* 30 % des zu erwartenden Umsatzes gasvolumetrisch erfaßt werden. Die weitere Reaktion erreicht einen Umsetzungsgrad von 85 % nach 6,5 h. Nach beendeter Reaktion wird Nickel an einem Magnettauchfinger abgeschieden und dann durch fortgesetztes Waschen mit zuvor entgastem, Argon-gesättigtem Wasser von anhaftenden Salzen befreit. Nachwaschen mit absolutiertem Tetra-

hydrofuran und anschließende Trocknung im Ölpumpenvakuum ergibt 8,0 g pyrophoren Nickelpulvers.

Die zugeordneten TEM-Hell- und -Dunkelfeldaufnahmen sind in den Abb. 2a und 2b dargestellt. Die Teilchengrößenbestimmung mittels Röntgenbeugung (s. Abb. 2c) (Linienverbreiterung der charakteristischen Reflexe) ergibt für das Ni-Pulver eine mittlere Kristallitgröße von $9 \pm 0,5$ nm. Die EDX-Analyse zeigt, daß neben Nickel noch Spuren von MgO enthalten sind.

5.2.2. Nanokristallines Cobaltpulver

25,96 g (0,2 mol) wasserfreies CoCl_2 werden zusammen mit 5,98 g (0,2 mol) autokatalytisch hergestellten MgH_2 (91 % Hydridgehalt) in einer Laborkugelmühle vermahlen und mit 250 ml absolutiertem Tetrahydrofuran versetzt. Der Reaktionsansatz wird unter weiterer ständiger Aufmahlung für 6 h auf Rückflußtemperatur erhitzt, wobei die Menge Wasserstoff freigesetzt wird, die einer nahezu vollständigen Umsetzung entspricht.

Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes unter Argon wird Cobalt magnetisch abgetrennt und durch sukzessives Waschen von anhaftenden Salzen befreit. Dabei wird zur Vermeidung von Verlusten die Kugelmühle mit kleinen Portionen frischen Tetrahydrofurans nachgespült. Der Vorlagekolben wird mit einem magnetischen Tauchfinger versehen, an dessen Oberfläche sich metallisches Cobalt abscheidet. Nach Abtrennung des salzbefrachteten Lösungsmittels und fortgesetzter Waschung mit kleinen Mengen frischem THF wird zunächst ein etherfeuchtes Cobaltpulver gewonnen.

Die Auswaage nach Trocknung ergab 11,1 g (94 %) eines stark pyrophoren, nanokristallinen Cobaltpulvers.

5.2.3. Nanokristallines Eisenpulver

In Analogie zur Herstellung von nanokristallinem Cobaltpulver werden 19,1 g (0,118 mol) wasserfreies FeCl_3 mit 5,1 g (0,177 mol) autokatalytisch hergestelltem MgH_2 (Hydridgehalt 92 %) unter Aufmahlung in einer Laborkugelmühle vorgelegt und mit 250 ml absolutiertem Tetrahydrofuran versetzt. Bereits nach 5 min Aufmahlung hat die Reaktionsmischung unter deutlicher Wärmeentwicklung (Temperaturanstieg auf 50°C) einen Umsatz von 31 % erreicht. Der erzielte Reaktionsfortschritt wird nicht zuletzt durch die einhergehende Farbveränderung von gelbgrün nach grün sichtbar.

Nach etwa 1 h ist das zu erwartende Wasserstoffvolumen freigesetzt. Der Ansatz wird unter Argonbegasung abgekühlt und die Reaktionsmischung in Analogie zur Cobalt-Reinigung getrennt.

Eine komplexometrische Analyse der vereinigten THF-Phasen erlaubt eine Bilanzierung der Reaktion im Hinblick auf den Restgehalt von Salzen im Rohprodukt.

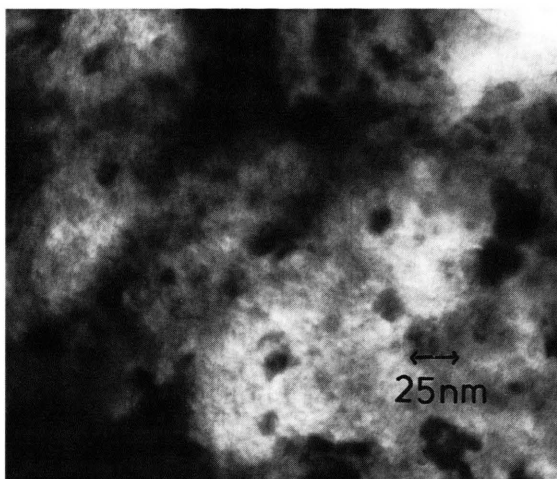


Abb. 3a. TEM Hellfeldaufnahme Eisen/Cobalt.

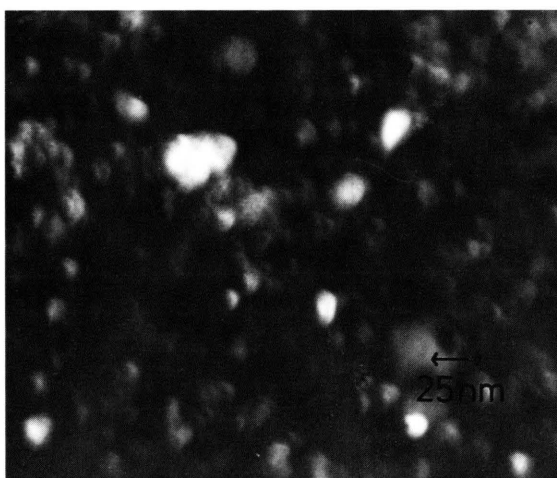


Abb. 3b. TEM Dunkelfeldaufnahme Eisen/Cobalt.

Fortgesetzte Extraktion mit THF in einer Soxhlet-Apparatur gestattet die Isolierung reinen Eisens, das im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 5,1 g (77 %).

Röntgenfeinstruktur - Analysen der Linienverbreiterung (Abb. 1b) sowie TEM-Untersuchungen (Transmissions-Elektronenmikroskopie, Hell- und Dunkelfeldaufnahmen in Abb. 1d, 1e) des pyrophoren Eisenpulvers belegen mittlere Kristallitgrößen von 28 ± 5 nm.

5.2.4. Nanokristallines FeCo-Pulver

In einer 500 ml-Laborkugelmühle werden 6,3 g (0,228 mol) 95-proz. MgH_2 mit 12,2 g (0,091 mol) 97-proz. CoCl_2 und 14,9 g (0,091 mol) 99-proz. FeCl_3 vorgelegt

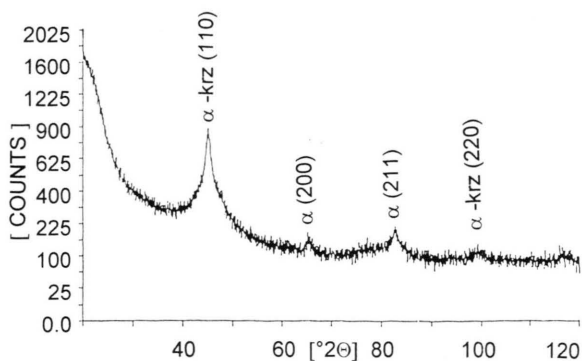


Abb. 3c. Röntgenbeugungsdiagramm kristallinen Eisen/Cobaltpulvers.

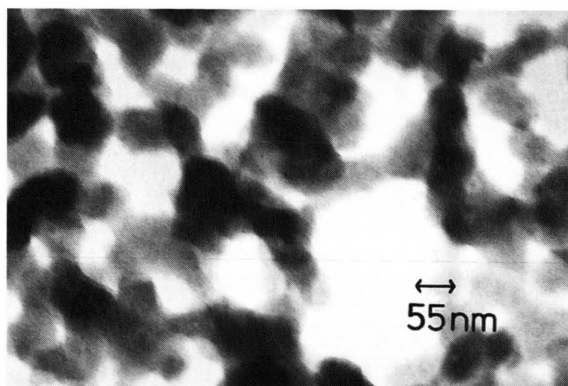


Abb. 4. TEM Hellfeldaufnahme Titan.

und mit gekühltem Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendeter Zugabe wird unter weiterer ständiger Aufmahlung auf Rückflußtemperatur erhitzt. Die Reaktion ist nach 7 h beendet und der Ansatz wird unter Argonbegasung abgekühlt.

Die magnetische Trennung und Aufarbeitung erfolgen analog der Eisenpräparation. Nach Waschen mit Tetrahydrofuran und anschließender Trocknung werden 10 g stark pyrophores, nanokristallines FeCo-Pulver (96%) isoliert. Die Abb. 3a und 3b zeigen TEM Hell- und Dunkel-feldaufnahmen. Die Teilchengrößenbestimmung mittels Röntgenbeugung (s. Ab. 3c) ergibt für das Eisen-Cobalt Pulver eine mittlere Teilchengröße von 25 ± 3 nm.

5.2.5. Nanokristallines Titanpulver

In einer 500 ml-Laborkugelmühle werden 7,8 g (0,271 mol) 91-proz. autokatalytisch hergestelltes MgH_2 unter Aufmahlung vorgelegt und mit gekühltem Tetrahydrofuran (-70 °C) versetzt. 25,7 g (0,135 mol) $TiCl_4$ werden langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird

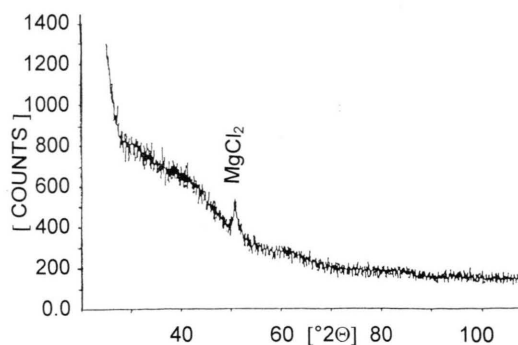


Abb. 5. Röntgenbeugungsdiagramm amorphen Vanadiumpulvers.

unter weiterer ständiger Aufmahlung auf Rückflußtemperatur erhitzt. Neben der zu verzeichnenden Wasserstoffentwicklung ist die Reaktion visuell gut zu verfolgen, da sich die Reduktionsstufen des Titans durch ihr Farbenspiel zu erkennen geben.

Nach 1 h ist die Reaktion beendet und der Ansatz wird unter Argonbegasung abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird auf eine P-5-Glasfritte gehebert und die Kugelmühle mit kleinen Portionen THF mehrfach nachgespült. Die Hauptmenge Magnesiumchlorid läßt sich durch Extraktion mit THF (z.B. in einem Soxhlet-Extraktor) sehr einfach entfernen.

Die TEM-Hellfeldaufnahme des noch halogenidhaltigen Titanpulvers ist in Abb. 4 dargestellt. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 50 und 60nm. Weiteres Extrahieren ein halogenfreies, hochpyrophores Titan.

5.3. Herstellung röntgenamorpher Pulver der Refraktärmetalle

5.3.1. Röntgenamorphes Vanadiumpulver

17,10 g (0,104 mol) eines 96-proz. VCl_3 werden mit 4,34 g (0,157 mol) eines 95-proz. autokatalytisch hergestellten MgH_2 in einer Laborkugelmühle vorgelegt und mit vorgekühltem THF (-70 °C) unter Aufmahlung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird unter weiterer Aufmahlung auf Rückflußtemperatur erhitzt.

Nach 5 h ist die Reaktion beendet und der Ansatz wird unter Argonbegasung abgekühlt. Zur Abtrennung wird die Reaktionsmischung auf eine P-5-Glasfritte gehebert und durch mehrmalige Waschung mit kleinen Portionen von frischem THF von anhaftenden Fremdstoffen befreit. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum werden 5,0 g (94,4 %) eines schwarzen, röntgenamorphen Vanadiumpulvers gewonnen. Abb. 5 zeigt das zugeordnete Röntgenbeugungsdiagramm.

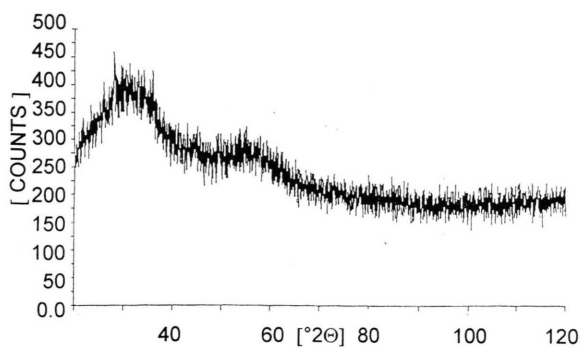


Abb. 6. Röntgenbeugungsdiagramm amorphen Tantalpulvers.

5.3.2. Röntgenamorphes Molybdänpulver

16,38 g (0,06 mol) MoCl_5 werden in einer Laborkugelmühle mit 4,15 g (0,15 mol) eines 95-proz. autokatalytisch hergestellten MgH_2 unter ständiger Aufmahlung mit 350 ml Toluol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz langsam auf Rückflußtemperatur erhitzt.

Ist die Reaktion nach 9 h beendet, wird der Ansatz unter Argonbeaufschlagung abgekühlt und auf eine P-5-Glasfritte überführt. Durch mehrmaliges Waschen mit kleinen Portionen Toluol wird das erhaltene Molybdän weitgehend von noch anhaftenden Fremdstoffen befreit und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Auswaage: 5,6 g (97,6 %) eines schwarzen, röntgenamorphes Molybdänpulvers.

5.3.3. Röntgenamorphes Tantalpulver

In einer 500 ml-Laborkugelmühle werden 16,9 g (0,047 mol) eines 99,9-proz. TaCl_5 mit 3,4 g (0,118 mol) eines 91,8-proz. autokatalytisch hergestellten MgH_2 unter Aufmahlung vorgelegt und mit 350 ml Toluol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird unter weiterer ständiger Aufmahlung auf Rückflußtemperatur erhitzt. Mit der zu verzeichnenden Wasserstoffentwicklung einhergehend ist das begleitende Farbenspiel für den Reaktionsfortschritt kennzeichnend.

Nach 8,5 h ist die Reaktion beendet und der Ansatz wird unter Argonbegasung abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird auf eine P-5-Glasfritte gehebert und die Kugelmühle zur Vermeidung von Verlusten mit kleinen Portionen Toluol nachgespült. Der Filterkuchen wird zunächst mit Ethanol behandelt, dann wird erneut filtriert und der isolierte Feststoff mehrere Stunden mit konz. Salzsäure gekocht. Filtrieren und nachfolgendes Waschen mit Wasser und Ethanol mit anschließender Trocknung liefern 6,7 g eines

dunkelgrauen, röntgenamorphen Tantalpulvers (78,8 %). Die Abb. 6 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm des Tantals.

5.3.4. Röntgenamorphes Wolframpulver

Eine Reaktionsmischung bestehend aus 16,6 g (0,042 mol) 99,9-proz. WCl_6 und 3,7 g (0,126 mol) 90,5-proz. autokatalytisch hergestelltes MgH_2 werden in 450 ml Toluol unter ständiger Aufmahlung bei Rückflußtemperatur umgesetzt. Nach 8,5 h ist die Reaktion beendet, der Ansatz wird unter Argonbegasung abgekühlt und danach auf eine P-5-Glasfritte gehebert. Laugung und Waschung entsprechen den bereits bei der Tantalauflaufbereitung beschriebenen Schritten.

Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum werden 6,4 g (82,9 %) eines schwarzen, röntgenamorphen Wolframpulvers gewonnen.

5.4. Übersicht über gewonnene Metallpulver aus MgH_2 -Reduktionen.

| Ausgangs- verbindung | Produkt | Schmelz- punkt | Kristallit- größe |
|-------------------------------|---------|-------------------|----------------------|
| NiCl_2 | Ni | 1453 °C | 9 ± 5 nm |
| CoCl_2 | Co | 1495 °C | 15 ± 5 nm |
| $\text{FeCl}_3/\text{CoCl}_2$ | Fe/Co | 1480 °C | 25 ± 3 nm |
| FeCl_3 | Fe | 1535 °C | 28 ± 5 nm |
| TiCl_4 | Ti | 1660 °C | 50 - 60 nm |
| VCl_3 | V | 1890 °C | amorph |
| MoCl_5 | Mo | 2617 °C | amorph |
| TaCl_5 | Ta | 2996 °C | amorph |
| WCl_6 | W | 3410 °C | amorph |

6. Zusammenfassung

Die tribochemische Reduktion von Übergangsmetallhalogeniden mit autokatalytisch hergestelltem Magnesiumhydrid stellt ein Verfahren zur Gewinnung nanokristalliner oder amorpher Übergangsmetalle und intermetallischer Verbindungen im technischen Produktionsmaßstab dar. Mit der tribochemischen Reduktion wurden erstmals amorphe Refraktärmetalle dargestellt. HREM-Aufnahmen des Wolframpulvers weisen eindeutig dessen nichtkristallinen Charakter nach. Die Ausprägung nanokristalliner oder amorpher Strukturen folgt dem Gang der Schmelzpunkte der Metalle, wobei ein Übergangsbereich zwischen den Zuständen verschiedenen Ordnungsgrades existiert.

- [1] S. C. Davis, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* **82**, 153 - 208 (1982).
- [2] N. Ibl, *Chem. Ing.-Tech.* **36**, 601 - 609 (1964).
- [3] R. D. Rieke, *Organometallics* **2**, 377 (1983).
- [4] DE 35 41 633, Studiengesellschaft Kohle, Mülheim (Ruhr), Erf.: B. Bogdanovic, H. Bönemann (1985).
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, S. 190, Pergamon Press, Oxford (1986).
- [6] J. v. Wonerghem, St. Morup, C. J. W. Koch, St. W. Charles, St. Wells, *Nature* **322**, 622 (1986).
- [7] DD 271 439 A 7, VMEI Lenin, Sofia (BG), Erf.: D.T. Butchkov, Y. D. Dragieva, Z. K. Nikolov, G. G. Georgiev, M. S. Slavetcheva-Staikova, I. S. Grozdanova (1986).
- [8] DE-OS 40 24 205, Studiengesellschaft Kohle, Erf.: B. Bogdanovic, U. Wilczok (1992).
- [9] EP-PS 0 003 564, Studiengesellschaft Kohle, Erf.: B. Bogdanovic (1978).
- [10] DE-PS 37 22 993, Studiengesellschaft Kohle, Erf.: B. Bogdanovic, M. Schwickardi (1987).
- [11] WO 90/07 012, The University of Western Australia (AU), Erf.: P. Mc Cormick, G. Schaffer (1988).
- [12] J. S. Benjamin, *Metallurgical Transactions A*, 2943 - 2951 (1970).
- [13] R. B. Schwarz, *J. Less Common Metals*, 1140 (1988).
- [14] EP-A-O 423 672, Studiengesellschaft Kohle, Erf.: H. Bönemann, W. Brijoux, Th. Jousen (1996).
- [15] H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* **520**, 143 - 162 (1996).
- [16] J. A. Haber, J. L. Crane, W. E. Buhro, C. A. Frey, S. M. L. Sastry, J. J. Balbach, M. S. Couradi, *Adv. Mater.* **8** Nr. 2, 163 - 166 (1996).
- [17] G. Koerner, K.-D. Klein, W. Knott, *Z. Naturforsch.* **47b**, 767 (1992).
- [18] W. Knott, *Z. Naturforsch.* **52b**, 629 - 634 (1997).
- [19] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Met.* **1**, 22 - 31 (1953).