

Die Chemie in Bromtrifluorid

Von Dr. V. GUTMANN, University Chemical Laboratory, Cambridge¹⁾.

Bromtrifluorid ist ein wirksames Fluorierungsmittel. Es sind fast ausnahmslos nur Fluoride in seinen Lösungen beständig. Seine Eigenschaften als ionisierendes Lösungsmittel und die Analogie mit anderen „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln wird gezeigt. Die Bildung komplexer Fluoride als Folge von Fluorierungs- oder Neutralisationsreaktionen eröffnet neue Möglichkeiten für die präparative anorganische Chemie.

1. Allgemeines

Halogenuoride sind schon seit längerer Zeit bekannt, haben aber erst in der jüngsten Entwicklung der Chemie des Fluors nähere Beachtung gefunden. Die bekannten Halogenfluoride seien mit ihren Schmelz- und Siedepunkten angeführt:

ClF	Fp: Kp:	-156° -100°	BrF	-33° +20°	JF_3	+8° +97°
ClF_3		-83° +12°	BrF_3	+9° +127°	JF_7	+5° subl.
			BrF_5	-61° +40°		

Die Beobachtung, daß sich Brom und Fluor vereinigen, geht auf H. Moissan²⁾ zurück. Bromtrifluorid wurde unabhängig von P. Lebeau^{3), 4, 5)} und E. B. R. Prideaux^{6, 7)} entdeckt. O. Ruff und A. Braida⁸⁾ beschrieben die noch heute gebräuchliche Darstellungsmethode. Bompentafluorid wurde von Ruff und Menzel⁹⁾ und das unbeständige Brommonofluorid von Ruff und Braida¹⁰⁾ beschrieben. Die Chemie der Halogenfluoride wurde 1933 von Sidgwick¹¹⁾ und später von Maxted¹²⁾ zusammengestellt. Eine weitere Darstellung¹³⁾ zeigt, daß außer einigen physikalischen Konstanten so gut wie nichts über ihr chemisches Verhalten bekannt war. Unsere Kenntnis über die Halogenfluoride im Jahre 1947 wurde von Sharpe^{14, 15)} zusammengefaßt: „Much is known about their reactivity, little about their reactions“. Im Folgenden werden hauptsächlich Ergebnisse besprochen, die in den letzten 3 Jahren in der anorganischen Abteilung des University Chemical Laboratory, Cambridge (England) erhalten wurden.

2. Darstellung und Eigenschaften

Nach Ruff und Braida⁸⁾ werden Fluor und Brom, das im Stickstoff-Strom zugeführt wird, in einem kupfernen T-Stück in mäßig exothermer Reaktion zu Bromtrifluorid vereinigt, das in einem wassergekühlten Nickel-Gefäß aufgefangen wird. Die hellgelbe Flüssigkeit kann in Nickel- oder Stahlgefäßen aufbewahrt werden, doch muß sie unmittelbar vor Gebrauch durch Vakuumdestillation von etwaigem, durch Angriff auf das Gefäßmaterial entstandenem, Metallfluorid gereinigt werden. Nach neueren Versuchen von Kwasnik¹⁶⁾ wird in Eisenapparaten ein 10 proz. Überschuß an Fluor mit Brom bei 80° bis 100° zu Bromtrifluorid umgesetzt. Die kurze Reaktionszeit und gute Ausbeute (98%) seien hervorgehoben. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind:

Schmelzpunkt	+9°
Siedepunkt	+127°
Spez. Leitfähigkeit (25°) ¹⁷⁾	8,10 · 10 ⁻³ ohm ⁻¹ cm ⁻¹
Trottonische Konstante ¹⁸⁾	25,3
Dichte, fl. (Schmp.) ¹⁹⁾	2,843
Dichte, fest (Schmp.) ¹⁹⁾	3,23
Molekulargewicht (Schmp.) ¹⁹⁾	48,16
Verdampfungswärme ¹⁹⁾	ca. 10 kcal/Mol
Näherungswert für die kritische Temp. ¹⁹⁾	327°

Die Dielektrizitätskonstante ist noch unbekannt und auch die Bildungswärme, die für Chlortrifluorid gemessen wurde¹⁸⁾, ist noch nicht bestimmt worden.

Während bisher nur elementares Fluor und in beschränktem Maße Fluorwasserstoff zur Einführung des Fluors in anorg.

¹⁾ Jetzt: Institut für allgemeine Chemie, TH. Wien.

²⁾ H. Moissan: „Le Fluor et ses Composés“ Paris, 1900, p.123.

³⁾ C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 141, 1015 [1905].

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. (8) 9, 241 [1906].

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. France (3) 35, 148 [1906].

⁶⁾ Proc. Chem. Soc. 22, 19 [1906].

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 89, 316 [1906].

⁸⁾ Z. anorg. Chem. 206, 63 [1932].

⁹⁾ Ebenda 202, 49 [1931].

¹⁰⁾ Ebenda 214, 81 [1933].

¹¹⁾ Ann. Rep. Chem. Soc. [London] 1933, 128.

¹²⁾ „Modern Advances in Inorganic Chemistry“ Oxford, 1947.

¹³⁾ H. S. Booth, J. T. Pinkston, Chem. Rev. 41, 421 [1947].

¹⁴⁾ A. G. Sharpe, Dissert. Cambridge, 1949.

¹⁵⁾ A. G. Sharpe, Quart. Rev. [London] 4, im Druck [1950].

¹⁶⁾ Ref. in Fiat Rev. of German. Sci. 1939–1946, Inorg. Chem. I, p. 168.

¹⁷⁾ A. A. Banks, H. J. Emeléus, A. A. Woolf, J. chem. Soc. [London] 1949, 2861.

¹⁸⁾ H. Schmitz, H. J. Schumacher, Z. Naturforsch. 2a, 362 [1947].

ganische Verbindungen verwendet wurde, zeigt die Verwendung von Halogenfluoriden, insbes. Bromtrifluorid erhebliche Vorteile. Seine Verwendung ist nicht an einen Fluor-Generator gebunden, da es als Flüssigkeit in entsprechenden Metallgefäßen transportierbar ist, die in ihm ablaufenden Reaktionen sind meist quantitativ und der Überschuß des Reagens kann leicht und ohne Verluste zurückgewonnen werden. Dazu kommt, daß die meisten Reaktionen in klar geschmolzenen Quarzgefäßen ausführbar sind und die Reaktionen in flüssiger Phase erfolgen, in der außerdem zahlreiche Ionenreaktionen möglich sind. Da auch Aufbewahrung und Handhabung keine größeren Schwierigkeiten bieten, steht seiner allgemeinen Verwendung nichts im Wege.

Bei Versuchen mit Bromtrifluorid ist jedoch stets große Vorsicht erforderlich. Geringe Mengen von Wasser veranlassen sehr heftige, häufig explosionsartige Reaktionen^{3, 7)}. Es ist zu empfehlen, in einem trockenen, gut ziehenden Abzug zu arbeiten, Schutzhelm und trockene Asbesthandschuhe zu tragen und stets Watte und Tetrachlorkohlenstoff zur Zerstörung etwaig verspritzter Tropfen bereit zu halten. Die Reaktionen werden meist in transparenten Quarzgefäßen und nur bei Umsetzungen von überaus hygrokopischen Fluoriden, wie z. B. BiF_5 , in Nickel-Gefäßen ausgeführt. Bei Zugabe des Reagens ist das Reaktionsgefäß stets in flüssiger Luft zu kühlen. Selbst dann verlaufen manche Reaktionen sehr heftig und unter Feuerscheinung. Vorherige Zugabe von trockenem Brom als Verdünnungsmittel hat sich zur Milderung der Reaktionen gut bewährt. Organische Substanzen, wie Holz oder Gummi werden sehr heftig angegriffen. Bei Berührung mit der Haut entstehen typische HF-Verbrennungen. Seine physiologische Wirkung wurde von Hanzlik¹⁹⁾ beschrieben. Zur Dichtung von Hähnen und Schliffen darf nur das Minimum an „Silicone“-Vakuumfett, das zur Abdichtung unbedingt erforderlich ist, verwendet werden, da dickere Lagen zu heftigen Explosionen Anlaß geben können.

3. Das Verhalten von Fluoriden in Bromtrifluorid

Wie noch ausführlich gezeigt wird, ähnelt die Chemie in Bromtrifluorid in vieler Hinsicht der Chemie in Wasser, steht aber wasserfreiem Fluorwasserstoff insofern näher, als auch in ihm hauptsächlich Fluoride beständig sind. Als ionisierendes Lösungsmittel ist aber Bromtrifluorid dem Fluorwasserstoff, in dem keine Neutralisationsreaktionen bekannt sind²⁰⁾, weit überlegen und es sind gerade die vielseitig möglichen Neutralisationsreaktionen, die zur Darstellung einer Reihe bisher unbekannter komplexer Fluoride geführt haben. Die Löslichkeiten der Fluoride in Bromtrifluorid, obwohl nur qualitativ festgestellt²¹⁾, zeigen eine weitgehende Analogie ihres Verhaltens in Wasser, Fluorwasserstoff^{22, 23)} und Bromtrifluorid.

Löslichkeitsverhältnisse einiger Fluoride:

Fluorid	in Wasser	in wasserfreiem HF	in Bromtrifluorid
LiF	etwas löslich	etwas löslich	etwas löslich
KF	löslich	zunehmende Löslichkeit ↓	löslich
RbF			
CsF			
AgF	löslich	löslich	löslich
MgF_2	wenig löslich	kaum löslich	wenig löslich
CaF_2	unlöslich	schwer löslich	schwer löslich
BaF_2	schwer löslich	etwas löslich	etwas löslich
CuF_2	etwas löslich	löslich	löslich
ZnF_2	etwas löslich	unlöslich	unlöslich
CeF_3			
PbF_3	unlöslich	unlöslich	unlöslich
BiF_3			
CrF_3			
FeF_3	schwer löslich		

¹⁹⁾ J. Pharmacol. 14, 221 [1919].

²⁰⁾ S. G. Jander: „Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln“, Springer, 1949.

²¹⁾ A. A. Woolf, Dissert. Cambridge, 1950.

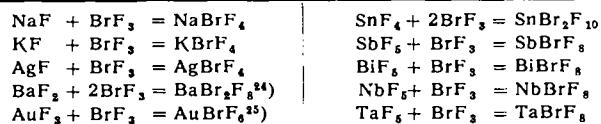
²²⁾ K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. 37, 684 [1931].

²³⁾ K. Fredenhagen, Z. physikal. Chem. Abt. A, 164, 176 [1933].

Entsprechend dem Verhalten in Bromtrifluorid können die Fluoride eingeteilt werden:

A. Mit Bromtrifluorid reagierende Fluoride:

Eine Anzahl leicht löslicher Fluoride reagiert mit Bromtrifluorid. Es konnten isoliert werden:



Diese Verbindungen wurden nach Lösen und Umsetzung der Fluoride, Chloride, Metalle, Oxyde oder Carbonate in Bromtrifluorid durch Abpumpen von überschüssigem Bromtrifluorid im Vakuum erhalten. Sie sind hygroskopisch, werden von Wasser lebhaft zersetzt und reagieren mit Tetrachlorkohlenstoff, jedoch weit weniger stürmisch als freies Bromtrifluorid. Beim Erhitzen im Vakuum geben sie erst zwischen 100° und 300° Bromtrifluorid ab und, sofern die entstehenden Fluoride bei der Zersetzung nicht flüchtig sind, können sie auf diese Weise wieder gewonnen werden. Das Erhitzen darf nicht in Platin-Gefäßen erfolgen, da diese dabei angegriffen werden. Auch andere Fluoride sind zur Reaktion mit Bromtrifluorid befähigt, doch konnten die entsprechenden Bromofluoride wegen ihres hohen Dissoziationsdruckes nicht isoliert werden. Die Existenz folgender Verbindungen ist in Lösungen von Bromtrifluorid erwiesen: RbBrF_4 , CsBrF_4 , CaBr_2F_8 , BBrF_6 , $\text{SiBr}_2\text{F}_{10}$, $\text{GeBr}_2\text{F}_{10}$, $\text{TiBr}_2\text{F}_{10}$, VBrF_8 , PBrF_8 , AsBrF_8 und SO_3BrF_3 . Wie unten ausführlicher gezeigt wird, stellen die Verbindungen der Alkalien, des Silbers und der Erdalkalien „Bromofluoro-basen“ und die der übrigen Elemente „Difluorbromonium-säuren“ dar.

B. Lösliche oder flüchtige, nicht mit dem Solvens reagierende Fluoride:

Die Zahl der hier zu nennenden Fluoride ist gering, da die meisten in Lösung gehenden Fluoride große Reaktionsbereitschaft gegenüber Bromtrifluorid zeigen (Gruppe A). Es handelt sich meist um leicht flüchtige Fluoride (K_p in Klammern): MoF_6 (+35°), WF_6 (+19°), UF_6 (+56°), SF_6 (-64°, subl.), SeF_6 (-34,5°), TeF_6 (-35,5°), ReF_6 (+47°), ClF_3 (+12°), JF_6 (+98°).

C. Schwer lösliche oder unlösliche Fluoride:

CuF_2 , AgF_2 , BeF_2 , MgF_2 , ZnF_2 , CdF_2 , HgF_2 , AlF_3 , GaF_3 , InF_3 , TiF_3 , CeF_3 , CeF_4 , ZrF_4 , ThF_4 , PbF_2 , PbF_4 , BiF_3 , CrF_3 , MnF_2 , MnF_3 , FeF_3 , CoF_2 , CoF_3 , NiF_2 .

D. In Bromtrifluorid unbeständige Fluoride:

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß in Bromtrifluorid hauptsächlich nur Fluoride beständig sind. Aber selbst da ist eine Einschränkung zu machen, da eine Anzahl von Fluoriden multivalenter Elemente in höhere Fluoride verwandelt werden, sofern die niederen Fluoride nicht völlig unlöslich sind, wie z. B. BiF_3 , oder mit dem Lösungsmittel eine Verbindung eingehen, wie AgF . In dieser Gruppe sind zu nennen: SnF_2 , (PbF_2) , TiF_3 , PF_3 , AsF_3 , SbF_3 , VF_3 , VF_4 , MoF_3 , WF_4 , UF_4 , (FeF_2) , (CoF_2) . Die in Klammern gesetzten Fluoride werden nur unvollkommen in die höheren Fluoride übergeführt.

4. Fluorierungen in Bromtrifluorid

A. Anorganische Verbindungen:

Bromtrifluorid ist ein kräftiges Fluorierungsmittel und steht der Wirkung von elementarem Fluor bei mäßigen Temperaturen kaum nach. Es besteht eine deutlich ausgeprägte Tendenz zur Bildung der Fluoride der höchsten Wertigkeitsstufe der Elemente. Nur diejenigen Fluoride, die nur mit Hilfe von Fluor bei hohen Temperaturen entstehen, bilden eine Ausnahme, wie AgF_2 , CeF_4 , BiF_5 , CrF_4 , doch bleibt es weiteren Versuchen vorbehalten, ob dieselben nicht bei höheren Temperaturen auch mit Bromtrifluorid entstehen können. Die Reaktionsfähigkeit darf aber auch nicht überschätzt werden, wie schon beim Versuch der

²⁴⁾ Tatsächlich verläuft diese Reaktion nur quantitativ, wenn das Fluorid z. B. aus Bariumchlorid erst in Bromtrifluorid gebildet wird.

²⁵⁾ Das bisher unbekannte Goldtrifluorid AuF_3 konnte durch thermische Zersetzung von AuBrF_6 dargestellt werden. (A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1949, 2901.)

quantitativen Uran-Bestimmung in uran-armen Mineralen²⁶⁾ oder durch die Reaktionsfähigkeit der Oxyde mit Bromtrifluorid^{21, 27)} gezeigt wurde. Allgemein läßt sich sagen, daß ein Element, Halogenid oder Oxyd dann vollkommen fluoriert wird, wenn das entstehende Fluorid entweder löslich oder flüchtig ist. Die Unlöslichkeit der in Gruppe C des vorigen Abschnittes genannten Fluoride bedingt die Ausbildung einer Umhüllungsschicht an den zur Reaktion zu bringenden Verbindungen. Fluorierungen verlaufen dann, wenn überhaupt nachweisbar, nie-mals vollkommen. Systematische Untersuchungen des Verhaltens von Halogeniden²⁸⁾ wurden später auf das Verhalten von Oxyden ausgedehnt²⁷⁾. Es konnte gezeigt werden, daß von 33 untersuchten Oxyden nur 15 quantitativ reagierten. Eine Anzahl von Metallen, wie Vanadin²⁹⁾, Molybdän, Wolfram³⁰⁾, Rhenium, Zirkon³¹⁾, Niob und Tantal³²⁾ reagieren sehr heftig unter Feuererscheinung und selbst Gold geht quantitativ in Lösung³³⁾. Beispiele für das Verhalten einiger Oxyde sind der Dissertation von A. A. Woolf²¹⁾ entnommen:

BeO	20 % BeF_2	PbO_2	70 – 90 % PbF_4
MgO	25 – 30 % MgF_2	SnO_2	20 % SnF_4
HgO	7 % HgF_2	ZrO_2	13 % ZrF_4
ZnO	23 % ZnF_2	Sb_2O_3	100 % SbBrF_8
CdO	30 % CdF_3	As_2O_3	100 % AsF_5
B_2O_3	100 % BF_3	Bi_2O_3	41 – 87 % BiF_3
Al_2O_3	7 % AlF_3	SeO_2	100 % SeF_6
Ti_2O_3	100 % TiF_3	J_2O_5	100 % JF_5
		MoO_3	100 % MoF_6

Die Bildung von Oxyfluoriden konnte nur beim Chrom und fünfwertigen Wismuth³⁴⁾ nachgewiesen und für Vanadin wahrscheinlich gemacht werden^{21, 29)}. Oxsalze, wie Carbonate oder Jodate sind allgemein reaktionsfähiger als die entsprechenden Oxyde und die Umsetzungen verlaufen meist quantitativ. HgF_2 und TiF_3 entstehen leicht aus den Jodaten. Salze verschiedener Oxysäuren, wie Borate und Metaphosphate reagieren leicht unter Bildung komplexer Fluoride^{21, 27)}. Aus Kaliummetaphosphat entsteht Kalium-hexafluorophosphat, aus Natriumborat Natrium-tetrafluorborat. Es ist jedoch nicht möglich, Vanadate auf ähnlichem Wege zu Hexafluorovanadaten umzusetzen³⁵⁾, für deren Darstellung kürzlich 2 andere Verfahren angegeben wurden²⁹⁾. Auch die Umsetzung von Wismutat führt nicht zu Hexafluorowismutat³²⁾. Nitrate und Nitrite werden in Fluoride bzw. Bromofluoride übergeführt, doch bei Gegenwart von Komplexbildnern (siehe Abschnitt 9) entstehen Nitronium-Komplexe²¹⁾. Kaliumpersulfat und Kaliumpyrosulfat geben Kaliumfluorosulfonat, während Kaliumthiosulfat, Pyrosulfit und Sulfat zu Mischungen von Bromofluorid und Fluorosulfonat führen²¹⁾. Über den Mechanismus der Fluorierungen läßt sich so gut wie gar nichts aussagen. Bromtrifluorid zerfällt unter deutlich sichtbarer Brom-Entwicklung, während das entstehende Fluor sofort gebunden wird.

B. Organische Verbindungen:

Es ist bekannt, daß Bromtrifluorid mit zahlreichen organischen Verbindungen sehr heftig reagiert, doch ist dies mehr gelegentlichen und zufälligen Beobachtungen zu verdanken, als eingehenden Untersuchungen. Es ist kaum zu erwarten, daß sich Bromtrifluorid zur Einführung des Fluors in organische Verbindungen bewähren könnte. Jodpentafluorid leistet auf diesem Gebiet bessere Dienste³⁶⁾. Schon Lebeau³) beobachtete, daß Bromtrifluorid heftig mit Äther, Benzol und Terpentin reagiert und Methylchlorid zunächst löst, dann aber mit explosiver Heftigkeit angreift. Vor kurzem³⁷⁾ wurde durch Einwirkung von Bromtrifluorid auf Perchlorbenzol eine Mischung erhalten, die etwa der

²⁶⁾ H. J. Emeléus, A. G. Maddock, G. L. Miles, A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1948, 1991.

²⁷⁾ H. J. Emeléus, A. A. Woolf, ebenda 1950, 164.

²⁸⁾ A. G. Sharpe, H. J. Emeléus, ebenda 1948 2135.

²⁹⁾ H. J. Emeléus, V. Gutmann, J. chem. Soc. [London] 1949, 2979.

³⁰⁾ A. A. Banks, Dissert. Cambridge, 1947.

³¹⁾ V. Gutmann, unveröffentlicht.

³²⁾ V. Gutmann, H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] 1950, im Druck.

³³⁾ A. G. Sharpe, ebenda 1949, 2901.

³⁴⁾ Aus Wismuthpentooxyd entsteht das bisher unbekannte Oxytrifluorid³²⁾.

³⁵⁾ A. A. Woolf, unveröffentlicht.

³⁶⁾ A. A. Banks, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, V. Kerrigan, J. chem. Soc. [London] 1948, 2188.

³⁷⁾ E. T. McBee, V. V. Lindgren, W. B. Liggett, Ind. Engng. Chem. 39, 359 [1947].

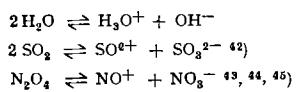
Zusammensetzung $C_6Br_2Cl_4F_8$ entsprach, und eine solche $C_6Br_2Cl_3F_6(CF_3)$ aus Pentachlortrifluortoluol. Die Herstellung von Chlorfluor-methanen aus Tetrachlorkohlenstoff wurde beschrieben³⁸), doch erfolgt die Reaktion wesentlich leichter mit Tetra-bromkohlenstoff³⁹).

5. Eigendissoziation

Bromtrifluorid ist ein relativ guter Elektrizitätsleiter^{17, 21}) (s. Abschnitt 2). Auffallend ist die Abwesenheit einer Zersetzungsspannung und ein negativer Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit. Da die Leitfähigkeit im festen Zustand um 3 Zehnerpotenzen geringer ist als im flüssigen, kann elektronische Leitfähigkeit nicht in Betracht kommen³⁹). Der negative Temperaturkoeffizient, der auch bei anderen Interhalogenverbindungen, wie Jodchlorid⁴⁰), Jodbromid⁴¹ und Jodpentafluorid¹⁷) bekannt ist, wurde durch Eigendissoziation erklärt¹⁷), entsprechend dem Gleichgewicht:



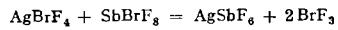
Der negative Temperaturkoeffizient ist auf die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichtes zurückzuführen. Die Analogie mit anderen Systemen sei durch die folgenden Dissoziationsschemen nahegebracht:



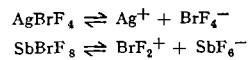
Nach den von Cady und Elsey⁴⁶) vorgeschlagenen Säure-Basen-Definitionen sind alle Substanzen, die die Kationenkonzentration des Solvens erhöhen, Säuren und diejenigen, die die Anionenkonzentration vermehren, Basen. Die Isolierung von Bromfluoro-Säuren und Basen, sowie der Nachweis von Neutralisationsreaktionen unter Salzbildung und Rückbildung der Lösungsmittelmolekülen bestätigt vollkommen die Eigendissoziation. Es sei erwähnt, daß ähnliche Verhältnisse in Jodpentafluorid^{47, 48}) vorliegen, während keinerlei Anzeichen für ein analoges Verhalten von Chlortrifluorid aufgefunden werden konnten⁴⁹).

6. Säuren und Basen-Neutralisationsreaktionen

In Abschnitt 3 wurden die mit Bromtrifluorid Verbindungen eingehenden Fluoride genannt. Die Verbindungen $KBrF_4$, $AgBrF_4$ und $Ba(BrF_4)_2$ wurden von Sharpe und Emeléus²⁸) beschrieben und die bestehende Analogie zu $KJCl_4$ ^{50, 51}) aufgezeigt. Die Fluoride des vierwertigen Zircons und des fünfwertigen Antimons bilden ebenfalls Bromfluoro-Verbindungen⁵²). Ihre Lösungen zeigen eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit gegenüber der des reinen Solvens, die nun einen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit aufweisen⁵²). Die in Bromtrifluorid gelösten Fluoride liegen also dissoziert vor. Bringt man nun eine Lösung von $AgBrF_4$ mit einer Lösung von $SbBrF_8$ in Bromtrifluorid zusammen, so entsteht $AgSbF_6$, das durch einfache Vakuumdestillation vom Lösungsmittel getrennt werden kann.



Diese typische Neutralisationsreaktion ist eine Folge der Dissoziation von Säure und Base in ihre Ionen:



Der Ablauf zahlreicher Neutralisationsreaktionen ermöglichte die Darstellung einer Anzahl bisher unbekannter komplexer Fluoride. Das Stattfinden der Neutralisationsreaktionen konnte

- ³⁸) H. S. Nutting, P. S. Petrie, USA-Pat. 1961622 (1934), ref. Chem. Rev. 41, 431 (1947).
- ³⁹) S. v. Hevesy, Kgl. Danske Videnskab. Medd. 111, Nr. 13, 1 [1921].
- ⁴⁰) J. Cornog, R. A. Karges, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1886 [1932]; Y. A. Fialkov, J. Gen. Chem. USSR 11, 910 [1941]; ebenda 18, 14 [1948].
- ⁴¹) L. Brunner, E. Beckier, Z. Elektrochem. 18, 368 [1912].
- ⁴²) G. Jander: „Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln“, Springer, 1949.
- ⁴³) C. C. Addison, R. Thompson, Nature, 162, 369 [1948].
- ⁴⁴) C. C. Addison, R. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1949, S. 211.
- ⁴⁵) C. C. Addison, R. Thompson, ebenda 1949, S. 218.
- ⁴⁶) J. chem. Education 5, 1425 [1928].
- ⁴⁷) H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1949, 2206.
- ⁴⁸) A. A. Woolf, unveröffentlicht.
- ⁴⁹) H. J. Emeléus, A. A. Banks, A. G. Sharpe, A. A. Woolf, unveröffentlicht.
- ⁵⁰) V. Caglioti, G. Centola, Gazzetta Chim. Ital. 63, 907 [1933].
- ⁵¹) R. C. L. Mooney, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 98, 377 [1938].
- ⁵²) A. A. Woolf, H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] 1949, 2865.

nicht nur durch Isolierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte, sondern auch durch Leitfähigkeits titrationen nachgewiesen werden³²). Bromofluoride, die zur Dissoziation des BrF_4^- Ions befähigt sind, werden Bromofluorobasen und solche, die in Bromtrifluorid das BrF_2^+ -Ion abspalten, werden als Difluor-bromonium-Säuren bezeichnet. Das saure $BrF_2^+AuF_4^-$ wird mit $Ag^+BrF_4^-$ unter augenblicklicher Ausfällung der bisher unbekannten Verbindung $AgAuF_4$ neutralisiert³³). Ähnliche Säuren sind auch von Niob, Tantal und Wismut bekannt^{32, 53, 54}) und führten zur Darstellung von Hexafluoro-niobaten, Hexafluorotantalaten und Hexafluoro-wismutaten durch Neutralisation mit Basen³²). Eine Anzahl von anderen löslichen Fluoriden erhöht ebenfalls die Leitfähigkeit in Bromtrifluorid und vermag Neutralisationsreaktionen einzugehen. Diese Fluoride, deren Bromofluoro-Verbindungen nicht isoliert werden konnten, können in Anlehnung an die für die Chemie wäßriger Lösungen gebräuchliche Terminologie als Ansolvosäuren, bzw. Ansolvobasen bezeichnet werden⁵⁴). Beide Gruppen von Fluoriden stellen potentielle Elektrolyte dar, die erst unter Mitwirkung des Lösungsmittels (Bromtrifluorid) in wahre Elektrolyte übergeführt werden. Damit können die in Abschnitt 3 unter A) genannten Fluoride, wie folgt, unterschieden werden:

a) Ansolvobasen, deren Bromofluorobasen isoliert werden können: NaF , KF , AgF und BaF_2 .

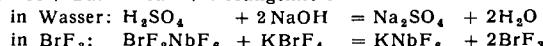
b) Ansolvobasen, deren Bromofluorobasen nur in Lösung von Bromtrifluorid beständig sind: LiF , RbF , CsF , CaF_2 .

c) Ansolvosäuren, die beständige Difluor-bromonium-säuren bilden: AuF_3 , SnF_4 , SbF_5 , BiF_5 , NbF_5 , TaF_5 .

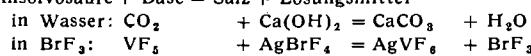
d) Ansolvosäuren, deren Difluor-bromonium-säuren nur in Bromtrifluorid existieren: BF_3 , SiF_4 , GeF_4 , TiF_4 , PF_5 , AsF_5 , VF_5 .

Eine kurze Gegenüberstellung mit den in Wasser obwaltenden Verhältnissen zeigt die Analogie der in Bromtrifluorid ablaufenden Reaktionen⁵⁴).

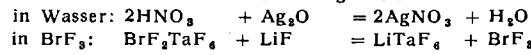
I. Säure + Base = Salz + Lösungsmittel



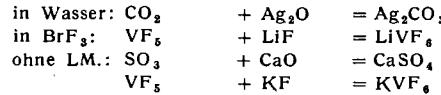
II. Ansolvosäure + Base = Salz + Lösungsmittel



III. Säure + Ansolvobase = Salz + Lösungsmittel



IV. Ansolvosäure + Ansolvobase = Salz



Auf diese Weise konnten die bisher unbekannten Hexafluorovanadate²⁹), Hexafluoro-wismuthate³²), Tetrafluoro-aureate³³), sowie die nur wenig bekannten Hexafluoro-niobate und Hexafluoro-tantalate³²) dargestellt werden. In den meisten Fällen ist es nicht notwendig, die zur Neutralisationsreaktion erforderliche Säure und Base gesondert herzustellen, sondern man macht von der fluorierenden Wirkung des Bromtrifluorids Gebrauch. Es werden einfach die in stöchiometrischen Verhältnissen gemischten Halogenide, Metalle, Oxyde oder Carbonate, aus denen rasch die entsprechenden Bromofluoro-Verbindungen entstehen, mit Bromtrifluorid zur Reaktion gebracht. Aus einer Mischung von Antimontrioxyd und Kaliumchlorid entsteht $KSbF_6$ ⁵⁵), aus Vanadintrichlorid und Silber das orangefarbene $AgVF_6$ ²⁹) oder aus einem Gemenge von Silber und Gold das unlösliche Silbertetrafluoro-aureat, $AgAuF_4$ ³³). Da aus Verbindungen des dreiwertigen Wismut nur das unlösliche Trifluorid gebildet wird, muß zur Herstellung von Hexafluorowismutat BiF_5 durch Behandlung des Trifluorids mit Fluor bei 500° dargestellt werden⁵⁶) und dieses im Nickelgefäß mit z. B. Silber und Bromtrifluorid zur Reaktion gebracht werden³²). Hexafluorophosphate können außerdem aus Metaphosphaten und Tetrafluoroboraten aus Boraten durch direkte Fluorierung in Bromtrifluorid⁵⁵) erhalten werden. Ein

⁵³) S. H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, A. A. Woolf, V. Gutmann, Nature 165, 224 [1950], Chem. and Ind. 1950, 36.

⁵⁴) V. Gutmann, Dissert. Cambridge, 1950.

⁵⁵) H. J. Emeléus, A. A. Woolf, J. chem. Soc. [London] 1950, im Druck.

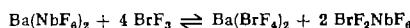
⁵⁶) H. v. Wartenberg, Z. anorg. Chem. 244, 337 [1940].

Vergleich des Verhaltens der Pentafluoride der 5. Gruppe des PSE, die sich alle, außer dem noch unbekannten Stickstoff-pentafluorid, in Bromtrifluorid als Ansolvosäuren verhalten, zeigt, daß die Bildung stabiler Difluorbromonium-säuren, deren BrF_2^+ -Ion relativ groß ist, wesentlich von der Größe des anionischen Zentralatoms beeinflußt sein dürfte⁵⁴⁾. Die Analogie mit Protonensäuren sei durch folgendes Beispiel gezeigt:

$\text{H}_2\text{SnCl}_6 \dots \dots \dots$	Säure in Wasser
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6 \dots \dots \dots$	Säure in flüssigem Ammoniak
$(\text{NO})_2\text{SnCl}_6 \dots \dots \dots$	Säure in flüssigem Distickstofftetroxyd
$(\text{BrF}_2)_2\text{SnF}_6 \dots \dots \dots$	Säure in Bromtrifluorid

7. Solvolyse

Für ein ionisierendes Lösungsmittel ist die Erscheinung der Solvolyse zu erwarten. Verschiedene Komplexsalze enthalten stets gewisse Mengen an Bromofluoriden und als typische Solvolysereaktion sei folgendes Beispiel angeführt⁵²⁾:



Das Solvolysegleichgewicht ist, wie in diesem, so auch in zahlreichen anderen Fällen deutlich nach links verschoben, doch erscheinen fast alle Bariumsalze, die überdies in Bromtrifluorid nur schwer löslich sind und im Verlaufe der Neutralisation ausgefällt werden, deutlich solvolysiert. Da Solvolyse bei Salzen schwacher Säuren oder schwacher Basen zu erwarten ist, ist es naheliegend, auch in Bromtrifluorid von starken und schwachen Säuren, bzw. Basen zu sprechen. Da aber die Lage eines Solvolysegleichgewichtes auch von anderen Faktoren, wie Löslichkeitsverhältnissen und Temperatur wesentlich beeinflußt wird, lassen sich daraus keine eindeutigen Schlüsse auf die Stärken der Säuren und Basen ziehen und das umfangreiche vorliegende Material, dessen Darstellung weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde, zeigt, daß die Verhältnisse komplizierter sind, als man zunächst annehmen möchte. Es bleibt daher dahingestellt, ob man wirklich berechtigt ist, die Bromofluoride der Erdalkalien als schwache Basen und die der Alkalien als stärkere Basen zu bezeichnen. Bariumsalze der Säuren des Goldes und Wismuts sind fast vollkommen solvolysiert.

8. Amphoterie

Die Amphoterie, die für fast alle Ionisierungsmittel bekannt ist⁴²⁾ und auch kürzlich in dem von G. Jander⁵⁷⁾ untersuchten geschmolzenen Quecksilber-II-bromid aufgefunden wurde, wurde nur präparativ untersucht, konnte aber nicht eindeutig festgelegt werden. Da Solvolyse in ausgeprägtem Maße zu erwarten ist, darf aber daraus nicht auf die Nicht-Existenz amphoterer Fluoride geschlossen werden und ihr Nachweis bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

9. Komplexsalzbildung

In Abschnitt 6 wurde Komplexsalzbildung als Folge von Neutralisationsreaktionen behandelt und deren Mechanismus diskutiert. Der Übersicht halber seien die in Bromtrifluorid bisher dargestellten Komplexe aufgezählt:

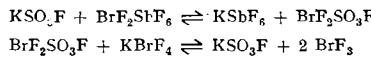
Tetrafluoroaureate	Hexafluoroarsenate
Tetrafluoroborate	Hexafluoroantimonate
Hexafluorosilicate	Hexafluorowismutate
Hexafluorogermanate	Hexafluorovanadate
Hexafluorostannate	Hexafluoroniobate
Hexafluorotitanate	Hexafluorotantalate
Hexafluorophosphate	

Versuche zur Darstellung komplexer Fluoride des Molybdäns, Wolframs und Urans verliefen ergebnislos. Es sei in diesem Zusammenhang vermerkt, daß W. Klemm und E. Huss⁵⁸⁾ komplexe Fluoride des Kupfers, Eisens, Nickels und Kobalts erhielten, die durch Umsetzungen in Bromtrifluorid nicht erhalten werden können.

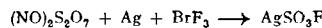
⁵⁷⁾ Diese Ztschr. 62, 264 [1950].

⁵⁸⁾ W. Klemm, E. Huss, Z. anorg. Chem. 258, 221 [1949].

Es wurde schon erwähnt, daß Nitrate und Nitrite zu den entsprechenden Fluoriden, bzw. Bromofluoriden umgesetzt werden. Bei Gegenwart eines sauren Fluorids entstehen jedoch Nitronium-Komplexe⁵⁵⁾. Aus einer Mischung von Kaliumnitrat und Bortrioxyd im Verhältnis 1:1 entsteht eine 1:1 Mischung von $\text{NO}_2^-\text{BF}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{AuF}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{SbF}_6^-$, $\text{NO}_2^+\text{AsF}_6^-$, $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$, $(\text{NO}_2^+)_2\text{SnF}_6^-$. Es ist beinahe als sicher anzunehmen, daß durch analoge Umsetzungen auch Nitroniumhexafluoro-Vanadate, Germanate, Niobate und Tantalate entstehen. Auch eine Anzahl von Nitrosyl-Verbindungen ist, wie A. A. Woolf⁶⁰⁾ zeigen konnte, mit Hilfe von Bromtrifluorid leicht zugänglich. Durch Fluorierung von $(\text{NO})_2\text{SnCl}_6$ entsteht $(\text{NO})_2\text{SnF}_6$. Diese und andere Nitronium-Verbindungen sind auch mit Hilfe von Neutralisationsreaktionen darzustellen. Man verwendet entweder Stickoxyd oder besser Nitrosylchlorid und bringt dieses mit den entsprechenden sauren Fluoriden zur Reaktion. Ohne Zweifel entsteht intermedial Nitrosylfluorid, dessen Darstellung aus Nitrosylchlorid und Bromtrifluorid wahrscheinlich möglich ist. Die folgenden Verbindungen wurden beschrieben: NOAuF_4 , NOBF_4 , NOPF_6 , $(\text{NO})_2\text{SnF}_6$, $(\text{NO})_2\text{GeF}_5$, $(\text{NO})_2\text{TiF}_6$. Das bisher in reinem Zustand unbekannte NOSO_3F ⁵⁹⁾ entsteht durch Umsetzung von Nitrosylpyrosulfat in Bromtrifluorid. Das entstehende Nitrosylfluorid reagiert als Base, während SO_3 als Bromofluoronsäure fungiert, die in mäßig reinem Zustand sogar isoliert werden konnte⁶⁰⁾. Dieselbe entsteht durch doppelte Umsetzung von KSO_3F mit typischen Säuren und kann mit typischen Basen zu KSO_3F neutralisiert werden:



Das bisher unbekannte Silbersalz entsteht durch die folgende Reaktion:



Aus dieser nur allzu gedrängten Übersicht kann aber nichtsdestoweniger die Bedeutung der Reaktionen in Bromtrifluorid zur Darstellung zahlreicher neuer komplexer Fluoride ersehen werden.

10. Zusammenfassung

Als Fluorierungsmittel steht Bromtrifluorid elementarem Fluor bei vergleichbaren Temperaturbedingungen kaum nach. Für Fluorierungen organischer Verbindungen wirkt es gleich dem Fluor in den meisten Fällen zu heftig und Jodpentafluorid leistet hier bessere Dienste. Seine Eigendissoziation, der Ablauf von Ionenreaktionen, die Isolierung von Säuren und Basen, der Nachweis der Neutralisationsreaktionen und Solvolyseerscheinungen fügen Bromtrifluorid in die Reihe der nicht-wäßrigen ionisierenden Lösungsmittel. Die Unmöglichkeit von Protonenwanderung bei den beobachteten Säure-Basen-Reaktionen und die Isolierung der Bromfluorobasen und Difluorbromoniumsäuren zeigen erneut, worauf G. Jander⁴²⁾ wiederholt hingewiesen hat, wie sehr Neutralisationsreaktionen von der Gegenwart eines ionisierenden Lösungsmittels abhängen, ohne das die genannten Reaktionen gar nicht denkbar sind. Die Bedeutung der Ionenreaktionen für die präparative anorganische Chemie und neue sich daraus ergebende Möglichkeiten konnten durch die Darstellung einer Anzahl bisher unbekannter komplexer Fluoride gezeigt werden. Der Autor beabsichtigt die Untersuchungen auf andere Interhalogenverbindungen auszudehnen.

Herrn Prof. Dr. H. J. Emeléus, sowie den Herren Dr. A. A. Woolf und Dr. A. G. Sharpe danke ich für die Gelegenheit zur Diskussion.

Eingeg. am 25. Januar 1950.

[A 247]

⁵⁵⁾ W. Lange, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 967 [1927].

⁵⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, im Druck.