

CHLOR-FLUOR-AUSTAUSCHREAKTIONEN MIT ANTIMONHALOGENIDEN

LOTHAR KOLDITZ und SENTA SCHULTZ

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 104-Berlin (Deutsche Demokratische Republik)

(Eingegangen am 26. Juni 1974)

Zusammenfassung

Der Chlor-Fluor-Austausch an C-Cl-Bindungen mit Hilfe von Antimon-(V)halogeniden wird hinsichtlich Kinetik und Mechanismus diskutiert. Die Reaktion läuft über die Bildung von Fluor-Brücken nach einem S_N -Mechanismus ab, was der Anschauung von Booth und Swineheart [1] widerspricht. Die Komplexbildung zwischen verschiedenen Antimonhalogeniden beeinflusst den Austausch, was bis zur vollständigen Blockierung führen kann. Die Wirkung anderer Fluoride im Austausch zusammen mit Antimon(V)halogeniden wird beschrieben.

Summary

The kinetics and mechanism of Cl-F exchange between C-Cl-containing compounds and antimony(V) halides are discussed. The reaction proceeds via the formation of fluorine bridges through an S_N mechanism. This contradicts the mechanism proposed by Booth and Swineheart [1]. Complex formation of different antimony halides in the system influences and sometimes inhibits the exchange. The role of other fluorinating agents together with antimony halides is described.

Einleitung

Der Austausch von Chlor gegen Fluor ist eine zur Herstellung von Fluorverbindungen oft angewendete Reaktion. Die Umwandlung von C-Cl in C-F-Bindungen hat industrielle Bedeutung besonders für die Gewinnung von aliphatischen Kohlenstoff-Chlor-Fluor-Verbindungen, die Freone genannt werden und als Kältemittel, Lösungsmittel usw. Verwendung finden.

Im Jahre 1892 entdeckte Swarts [2], dass Sb^V -Cl-F-Verbindungen den Chlor-Fluor-Austausch an aliphatischen C-Cl-Bindungen ermöglichen. Die industrielle Anwendung dieses Reaktionstyps wurde von Henne [3] nach 1930 erschlossen. Aus dem Arbeitskreis von Henne stammen Patente, die Sb^V -Cl-F-Verbindungen und auch SbF_3 in Verbindung mit Br_2 oder J_2 als Katalysato-

ren für den Halogen-Fluor-Austausch angeben. Über die Kinetik und den Reaktionsmechanismus dieser Reaktionen gibt es aber bis heute kaum Informationen. Allgemein lässt sich feststellen, dass der Austausch verschiedener Halogene hinsichtlich Kinetik und Mechanismus weit weniger untersucht ist als der mit Radionukliden verfolgbare Austausch gleicher Halogene.

Wir haben für unsere Untersuchungen bevorzugt Verbindungen der Zusammensetzung SbCl_4F [4 - 6] und SbCl_2F_3 [3, 7, 8] angewandt, in denen das Antimon eine Koordinationszahl von sechs anstrebt, was in der Tendenz zur Aggregation der Molekeln über Fluorbrücken oder in der Bildung sechsfach koordinierter Ionen deutlich wird.

Diese Tendenz zur F-Brückenbildung ist nicht nur zwischen den Antimonverbindungen selbst vorhanden, sondern drückt sich auch in der Reaktion mit anderen Molekeln, sogar mit aliphatischen Kohlenstoff-Chlor-Verbindungen wie CCl_4 , aus. Als Folge der F-Brückenbildung mit Kohlenstoff-Chlor-Verbindungen tritt ein Halogenaustausch ein. Die Verbindungen SbCl_4F und SbCl_2F_3 werden von CCl_4 unter gleichzeitiger Reaktion angelagert. Es entsteht CCl_3F .

Die Reaktion von SbCl_4F mit CCl_4

Bei Siedetemperatur von CCl_4 (78 °C) erfolgt eine vollständige Umsetzung nach der Gleichung



Bei niedrigeren Temperaturen beträgt der Umsatz weniger als 100%, er sinkt mit der Temperatur (Abb. 1). Es handelt sich dabei aber nicht um die Einstellung eines Gleichgewichts, denn SbCl_5 und CCl_3F reagieren nicht miteinander unter Rückbildung von SbCl_4F und CCl_4 . Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nicht auf einfache Weise in kinetischen Gesetzen formulieren.

Zur weiteren Deutung des Reaktionsablaufs wurden dem System von vornherein die Reaktionsprodukte SbCl_5 und CCl_3F zugesetzt. Um auch niedrigere Konzentrationen an CCl_4 , also langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten, einstellen zu können, diente die Verbindung $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ als Verdünnungsmittel. Diese Verbindung reagiert bei den angewendeten Temperaturen nicht mit SbCl_4F .

Je grösser die relative Menge an zugesetztem SbCl_5 und je niedriger die Temperatur ist, umso mehr wird die Bildungsgeschwindigkeit von CCl_3F verlangsamt. Die Anfangsgeschwindigkeit wird besonders stark, der Endumsatz aber nicht beeinflusst bzw. sogar vergrößert (Abb. 2). Ein Zusatz von CCl_3F zum Reaktionsgemisch hat eine ähnliche Wirkung (Abb. 3) und ebenso der gleichzeitige Zusatz von SbCl_5 und CCl_3F .

Deutung des Reaktionsmechanismus

Der Schlüssel zur Klärung der Reaktion liegt in der Wechselwirkung zwischen SbCl_5 und SbCl_4F . In festem Zustand ist SbCl_4F tetramer, die

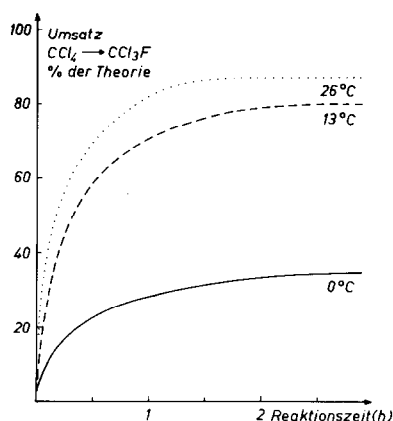


Abb. 1. Die Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F und reinem überschüssigen CCl_4 ($1\text{SbCl}_4\text{F} + 50\text{CCl}_4$) in Abhängigkeit von der Temperatur.

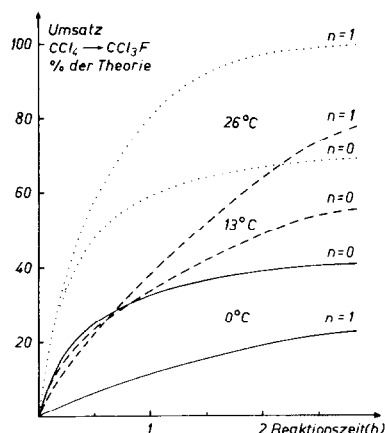


Abb. 2. Der Einfluss eines Zusatzes von SbCl_5 auf die Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F und überschüssigem CCl_4 ($1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{SbCl}_5 + 10\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$) in Abhängigkeit von der Temperatur.

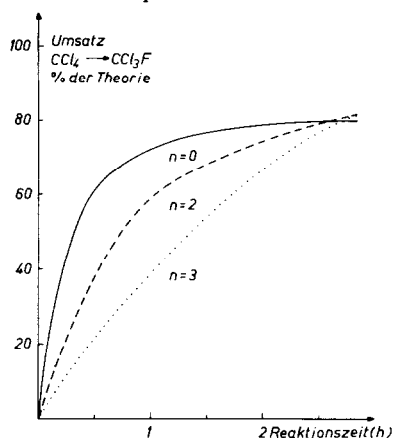
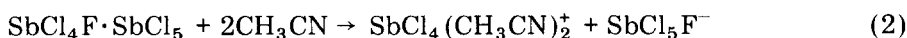


Abb. 3. Der Einfluss eines Zusatzes von CCl_3F auf die (Neu-)Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F und reinem überschüssigen CCl_4 ($1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_3\text{F} + 20\text{CCl}_4$).

Molekeln sind über Fluorbrücken miteinander verbunden. Bei Auflösung in SbCl_5 wird es zunächst depolymerisiert. Mit zunehmender Konzentration an SbCl_4F nimmt aber die kryoskopisch bestimmte Molmasse zu [9]. Es bildet sich die Verbindungsreihe $(\text{SbCl}_4\text{F})_n \cdot \text{SbCl}_5$ aus mit $n \geq 1$.

Die Gleichgewichtslage bei dieser Reaktion hängt ausser von den Konzentrations- und Temperaturbedingungen von der Art des angewendeten Lösungsmittels ab. Im Falle von Acetonitril als polarem Lösungsmittel entstehen Ionen, z.B. nach



wie Leitfähigkeitsmessungen im Verein mit Molmassebestimmungen zeigen.

Alle diese Verbindungen — sowohl die neutralen Moleküle als auch die sechsfach koordinierten Ionen — sind gegenüber CCl_4 nicht austauschaktiv. Dies wurde von uns durch direkten Einsatz entsprechend hergestellter Verbindungen nachgewiesen. Im Falle der Ionen verwendeten wir dazu das Natriumsalz $\text{Na}[\text{SbCl}_5\text{F}]$ [10]. Bei $\text{Na}[\text{SbCl}_4\text{F}_2]$ [11], $\text{Na}[\text{SbCl}_2\text{F}_4]$ [11 - 13] und NaSbF_6 erhielten wir das gleiche Ergebnis.

Es ist nun verständlich, warum bei niedrigen Temperaturen (experimentell untersucht bis zu 26°C) die Umsetzung (1) nicht vollständig verläuft. Das in der Reaktion entstehende SbCl_5 blockiert einen entsprechenden Teil des noch vorhandenen SbCl_4F .

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet

$$\frac{dc_{\text{CCl}_3\text{F}}}{dt} = k c_{\text{CCl}_4} c_{\text{SbCl}_4\text{F}} \quad (3)$$

wobei $c_{\text{SbCl}_4\text{F}}$ die Konzentration an freiem SbCl_4F bedeutet. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass n Mol SbCl_4F durch 1 Mol SbCl_5 unter Bildung der Verbindung $(\text{SbCl}_4\text{F})_n \cdot \text{SbCl}_5$ blockiert werden, beträgt

$$c_{\text{SbCl}_4\text{F}} = c_{0,\text{SbCl}_4\text{F}} - c_{\text{CCl}_3\text{F}} - n c_{\text{SbCl}_5} \quad (4)$$

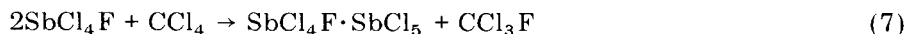
mit $c_{0,\text{SbCl}_4\text{F}}$ als Anfangskonzentration. Da

$$c_{\text{CCl}_3\text{F}} = c_{\text{SbCl}_5} \quad (5)$$

wird Gleichung (4) zu

$$c_{\text{SbCl}_4\text{F}} = c_{0,\text{SbCl}_4\text{F}} - (n + 1) c_{\text{CCl}_3\text{F}} \quad (6)$$

Bei der Betrachtung der Geschwindigkeit des Verbrauchs von SbCl_4F sind zwei Vorgänge zu unterscheiden, der Chlor-Fluor-Austausch mit der C-Cl-Bindung und die Bildung der Additionsverbindungen mit SbCl_5 . Beide sind irreversibel. Die Geschwindigkeiten dieser Teilreaktionen verändern sich unterschiedlich mit der Temperatur. Bei 0°C in CCl_4 und Konzentrationen $c_{\text{SbCl}_4\text{F}} \sim 0,17 \text{ Mol l}^{-1}$ reagiert entstandenes SbCl_5 schneller mit SbCl_4F als diese Verbindung mit CCl_4 . Es bildet sich $(\text{SbCl}_4\text{F})_n \cdot \text{SbCl}_5$ mit $n \sim 1$. Daher beträgt unter diesen Bedingungen der Umsatz nur etwa 50% bezogen auf eingesetztes SbCl_4F (Abb. 4). Es gilt die Gleichung



Übersteigt die Konzentration $c_{\text{SbCl}_4\text{F}}$ bei 0°C den Wert $0,17 \text{ Mol l}^{-1}$, so bewirkt die zunehmende Bildung von $(\text{SbCl}_4\text{F})_n \cdot \text{SbCl}_5$ mit $n > 1$ einen Umsatz von $< 50\%$ bezogen auf die Gesamtmenge von SbCl_4F . Niedrigere Konzentrationen als $0,17 \text{ Mol l}^{-1}$ an SbCl_4F führen aber zu Umsätzen von $> 50\%$, weil dann nicht mehr gilt, dass SbCl_4F und SbCl_5 schneller reagieren als SbCl_4F mit CCl_4 .

Bei höheren Temperaturen als 0°C reagiert SbCl_4F auf jeden Fall schneller mit überschüssigem CCl_4 als mit in der Reaktion entstandenem SbCl_5 . Die Umsätze übersteigen die 50%-Grenze und erreichen bei Siedetemperatur von CCl_4 (78°C) einen Wert von praktisch 100%.

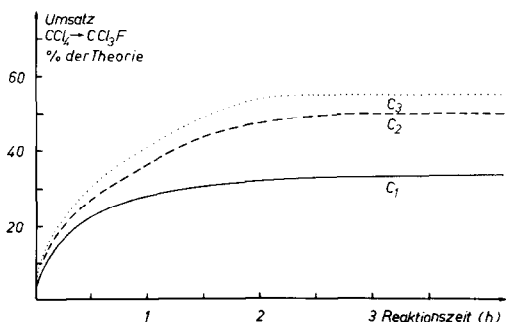


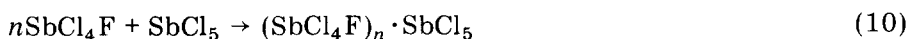
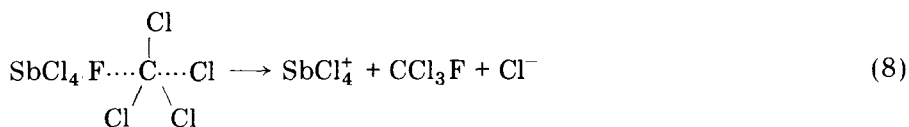
Abb. 4. Der Einfluss der Konzentration von SbCl_4F ($c_{\text{SbCl}_4\text{F}}$) auf die Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F und reinem überschüssigen CCl_4 ($1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4$) bei 0°C : $c_1 = 0,20 \text{ Mol l}^{-1}$, $n = 50$; $c_2 = 0,17 \text{ Mol l}^{-1}$, $n = 59$; $c_3 = 0,15 \text{ Mol l}^{-1}$, $n = 67$.

Wird die Verbindung $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (F 113) für die Reaktion zwischen SbCl_4F und CCl_4 als inertes Lösungsmittel verwendet, so ergibt durch die verminderte Konzentration an CCl_4 eine Verlangsamung der Entstehung von CCl_3F und eine Verringerung der Umsätze, umso mehr, je grosser die Verdünnung ist. Die Angangsgeschwindigkeiten der Entstehung von CCl_3F entsprechen einer Reaktion zweiter Ordnung bei Beachtung der Komplexbildung zwischen SbCl_4F und SbCl_5 (Tabelle 1).

In Tabelle 2 sind für die Reaktion im Temperaturbereich von $0 - 26^\circ\text{C}$ Geschwindigkeitskonstanten angegeben, aus denen eine Aktivierungsenergie von 10 kcal Mol^{-1} und eine Aktivierungsentropie von $43 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$ folgt.

Der Reaktionsmechanismus

Die Einzelschritte der Reaktion werden wie folgt formuliert:



Entstandenes CCl_3F lagert sich offensichtlich mit SbCl_4F in folgender Weise zusammen



Diese Reaktion kann nicht zu einem höher fluorierten Produkt führen,

TABELLE 1

Die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von SbCl_4F mit CCl_4 in unterschiedlich mit $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ verdünnter Lösung bei 26 °C.

$$k = \frac{1}{c_0 t} \times \frac{U(t)}{1 - U(t)}$$

$c_0 = c_{0,\text{SbCl}_4\text{F}} = c_{0,\text{CCl}_4}$ = Anfangskonzentration (Mol l^{-1});

U = Umsatz $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_3\text{F}$ (% der Theorie);

t = Reaktionszeit (h);

k = Geschwindigkeitskonstante ($\text{l Mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

c_0	$k (U = 10)$	$k (U = 20)$	$k (U = 33,3)$	$k (U = 50)$	\bar{k}
0,14	0,932	0,754	0,686		0,838
0,192	0,445	0,421			0,438
0,495	0,487	0,522	0,585	0,659	0,563
0,651	0,882	0,723	0,553	0,533	0,673
0,724	0,485	0,531	0,586	0,690	0,573
1,032	0,514	0,535	0,590	0,667	0,576
1,003	0,859	0,935	0,850	0,800	0,861
1,21	0,258	0,275	0,313	0,385	0,308
\bar{k}	0,608	0,587	0,580	0,622	

$$\bar{k} = 0,60 \pm 0,14 \text{ l Mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

TABELLE 2

Die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von SbCl_4F mit CCl_4 in Abhängigkeit von der Temperatur und die daraus berechnete Aktivierungsenergie.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

k = Geschwindigkeitskonstante ($\text{l Mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$);

E = Aktivierungsenergie (kcal Mol^{-1});

T = Absolute Temperatur (K) (= 273 + °C);

R = Gaskonstante ($1,99 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$).

Temperatur (°C)	k	E
0	0,12	8,78 (0 - 13 °C)
		9,83 (0 - 26 °C)
13	0,25	11,02 (13 - 26 °C)
26	0,60	

was mit der Beobachtung übereinstimmt, dass unterhalb Siedetemperatur die Verbindung CCl_2F_2 in der Reaktionsmischung praktisch nicht entsteht. Erst bei Siedetemperatur treten im direkten Umsatz zwischen SbCl_4F und

CCl_4 geringe Mengen an dieser Verbindung auf ($< 5\%$), also nur unter diesen Bedingungen erfolgt, wenn auch in untergeordnetem Masse, eine Anlagerung der Reaktionspartner nach



Dieser Mechanismus widerspricht der von Booth und Swineheart [1] geäusserten Ansicht, dass sich Doppelbrücken der Art



bei der Austauschreaktion ausbilden. Wir haben gefunden, dass die Bildung von F-Brücken stets vor der Bildung von Cl-Brücken bevorzugt ist und konnten auch in keinem Fall eine Koordinationszahl von sieben und Doppelhalogenbrücken bei Sb nachweisen.

Die Reaktion von SbCl_2F_3 mit CCl_4

Der Chlor-Fluor-Austausch an CCl_4 mit SbCl_2F_3 fügt sich prinzipiell in das für SbCl_4F entwickelte Schema ein. Beide Verbindungen sind umso mehr miteinander vergleichbar bzw. entsprechen sich SbCl_4F und " $1/x\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$ " hinsichtlich ihrer Chlor-Fluor-Austauschaktivität, je mehr durch entsprechende Wahl der Temperatur- und Konzentrationsbedingungen (Abb. 5, vgl. aber Abb. 6) die Komplexbildung $(\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x)_n \cdot \text{SbCl}_5$ gegenüber der Chlor-Fluor-Austauschreaktion zu vernachlässigen ist. Es ergeben sich aber die folgenden Unterschiede.

Die Blockierung von SbCl_2F_3 durch SbCl_5 ist nicht vollständig. Komplexe der Art $(\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x)_n \cdot \text{SbCl}_5$ ($n > 1$) sind noch austauschaktiv. Im allgemeinen reagiert also $1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3$ schneller und vollständiger mit CCl_4 als SbCl_4F . Der Unterschied zwischen beiden Verbindungen ist umso grösser, je niedriger die Temperatur und je höher die Konzentration ist (Abb. 6, vgl. auch Abb. 5), unter Bedingungen also, bei denen die Komplexbildung zu $(\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x)_n \cdot \text{SbCl}_5$ eine grössere Rolle spielt.

Die Reaktionsfähigkeit von SbCl_2F_3 hängt stärker vom Lösungsmittel ab, als es bei SbCl_4F der Fall ist. Besonders grosse Unterschiede ergeben sich bei Anwendung polarer Lösungsmittel. Polare Lösungsmittel wie CH_3NO_2 hemmen die Chlor-Fluor-Austauschaktivität von SbCl_2F_3 stärker als die von SbCl_4F , weil SbCl_2F_3 zum grösseren Prozentsatz in ionische Formen (nachgewiesen durch Leitfähigkeitsmessungen) etwa nach



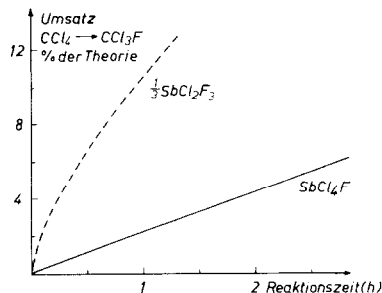
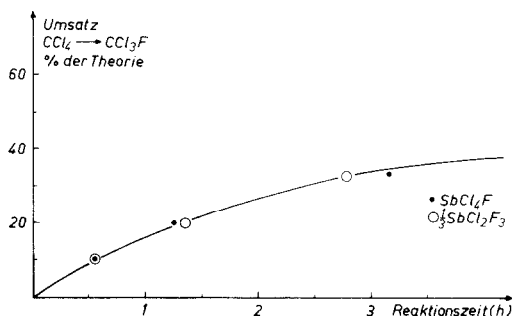


Abb. 5. Die Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F bzw. SbCl_2F_3 und CCl_4 bei relativ höherer Temperatur (13°C) und niedrigerer Konzentration ($1\text{SbCl}_4\text{F}$ ($1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3$) + 1CCl_4 + $9,9\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$).

Abb. 6. Die Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F bzw. SbCl_2F_3 und CCl_4 bei relativ niedrigerer Temperatur (0°C) und höherer Konzentration ($1\text{SbCl}_4\text{F}$ ($1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3$) + 1CCl_4 + $5,3\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$).

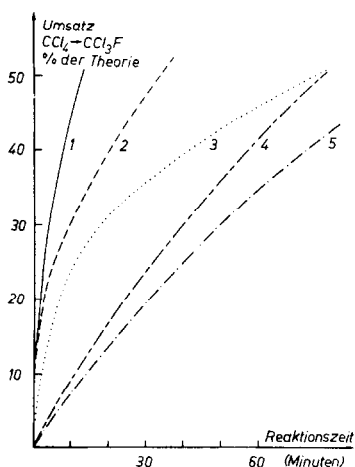


Abb. 7. Die Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F und überschüssigem CCl_4 in mit $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ bzw. CH_3NO_2 verdünnter Lösung bei 26°C :

1. $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4$;
2. $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4 + n\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$;
3. $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4 + 2n\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$;
4. $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4 + n\text{CH}_3\text{NO}_2$;
5. $1\text{SbCl}_4\text{F} + n\text{CCl}_4 + 2n\text{CH}_3\text{NO}_2$.

übergeht als SbCl_4F . Die Ionenform ist austauschinaktiv. Damit ist in der Hauptsache die Verzögerung der Reaktion bei Anwendung von polaren Lösungsmitteln zu erklären. Es gibt aber noch einen weiteren Grund. Polare Lösungsmittel bilden stärkere Donator-Acceptor-Komplexe von der Art $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x \cdot \text{L}$ mit den Sb-Cl-F-Verbindungen als unpolare Lösungsmittel. Diese im Gleichgewicht mit den Ionen vorhandenen molekularen Verbindungen

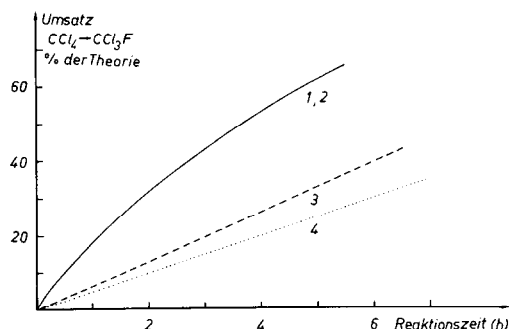


Abb. 8. Die Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F bzw. $1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3$ und CCl_4 in mit CH_3NO_2 verdünnter Lösung bei 26°C :

1. $1\text{SbCl}_4\text{F} + 1,75(\text{CCl}_4 + 9\text{CH}_3\text{NO}_2)$;
2. $1\text{SbCl}_4\text{F} + 3,5(\text{CCl}_4 + 9\text{CH}_3\text{NO}_2)$;
3. $1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3 + 1,75(\text{CCl}_4 + 9\text{CH}_3\text{NO}_2)$;
4. $1/3\text{SbCl}_2\text{F}_3 + 1,75(\text{CCl}_4 + 9\text{CH}_3\text{NO}_2)$.

dungen sind weniger austauschaktiv als Donator-Acceptor-Komplexe in schwach oder nicht polaren Lösungsmitteln. Dazu kommt, wie beschrieben, die partielle Blockierung von Sb-Cl-F-Verbindungen durch SbCl_5 , wobei diese Verbindung in ihrer Wirksamkeit den polaren Lösungsmitteln entspricht. In Abb. 7 wird ein Beispiel der Verzögerung der Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F und CCl_4 durch Verdünnung mit CH_3NO_2 statt mit $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ wiedergegeben, in Abb. 8 ein Vergleich der Chlor-Fluor-Austauschaktivität von SbCl_4F und SbCl_2F_3 in mit CH_3NO_2 verdünnter Lösung.

AsF_3 als Chlor-Fluor-austauschaktive Verbindung

CCl_4 wird von AsF_3 nicht angegriffen. Bei Gegenwart von SbCl_5 erfolgt aber eine Reaktion [14], weil dann zunächst durch Wechselwirkung zwischen AsF_3 und SbCl_5 Sb-Cl-F-Verbindungen gebildet werden [4]. Wird AsF_3 gemeinsam mit SbCl_5 , SbCl_4F oder SbCl_2F_3 eingesetzt, so kann ein vollständiger Verbrauch des an As gebundenen Fluor erfolgen, zusätzlich zu der Reaktion, die die Antimonverbindungen allein geben würden. AsF_3 ist offensichtlich in der Lage, die Komplexe $(\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x)_n \cdot \text{SbCl}_5$ zu fluorieren und für den Austausch wieder frei zu machen. Die Geschwindigkeit der Chlor-Fluor-Austauschreaktion zwischen $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$ ($x \geq 0$) und AsF_3 entspricht etwa der zwischen $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$ und CCl_4 (Abb. 9). Bei tieferen Temperaturen (0°C), in verdünnter Lösung und bei grösseren Mengen AsF_3 im Vergleich zu $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$ (Abb. 10) reagiert AsF_3 nicht vollständig nach der geschilderten Art, weil sich unter diesen Bedingungen Komplexe wie $\text{SbCl}_4\text{F} \cdot \text{AsF}_3$ bilden, die eine verminderte Austauschwirkung aufweisen. In AsF_3 als Lösungsmittel bildet sich das Gleichgewicht



aus [4].

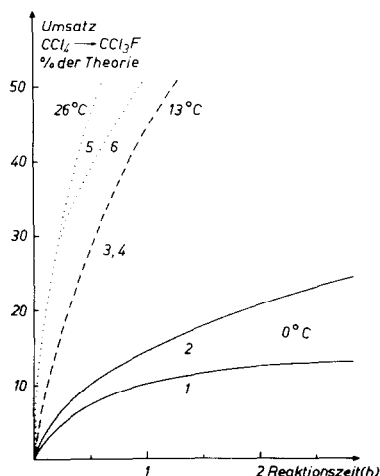


Abb. 9. Die Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F bzw. $(\text{SbCl}_5 + 1/5\text{AsF}_3)$ und überschüssigem CCl_4 in Abhängigkeit von der Temperatur:

1. $1\text{SbCl}_5 + 1/5\text{AsF}_3 + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (0 °C);
2. $1\text{SbCl}_4\text{F} + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (0 °C);
3. $1\text{SbCl}_5 + 1/5\text{AsF}_3 + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (13 °C);
4. $1\text{SbCl}_4\text{F} + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (13 °C);
5. $1\text{SbCl}_5 + 1/5\text{AsF}_3 + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (26 °C);
6. $1\text{SbCl}_4\text{F} + 10\text{CCl}_4 + 15\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (26 °C).

Abb. 10. Die Bildung von CCl_3F aus SbCl_4F bzw. $1/3(\text{SbCl}_5 + \text{AsF}_3)$ und CCl_4 in Abhängigkeit von der Temperatur:

1. $1/3(\text{SbCl}_5 + \text{AsF}_3) + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (0 °C);
2. $1\text{SbCl}_4\text{F} + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (0 °C);
3. $1/3(\text{SbCl}_5 + \text{AsF}_3) + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (13 °C);
4. $1\text{SbCl}_4\text{F} + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (13 °C);
5. $1/3(\text{SbCl}_5 + \text{AsF}_3) + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (26 °C);
6. $1\text{SbCl}_4\text{F} + 1\text{CCl}_4 + 10\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (26 °C).

Experimentelle Einzelheiten

Die Geschwindigkeit der Bildung von CCl_3F aus CCl_4 wurde gaschromatographisch bestimmt.

Wir haben mit einem GIEDE-Gaschromatographen gearbeitet. Zur quantitativen Bestimmung der Komponenten CCl_3F und CCl_4 in den Gemischen $\text{CCl}_3\text{F}/\text{CCl}_4$ und $\text{CCl}_3\text{F}/\text{FCl}_2\text{C}-\text{CClF}_2/\text{CCl}_4$ dienten NM 1 - 1000-Säulen (Methylsilikonöl, 10% NM 1 - 1000 auf Chromosorb P, 60/80 mesh). Längere, engere Säulen wurden auf 60 °C beheizt; kürzere, weitere (z. B. 2 m × 6 mm) auf 45 °C, noch kürzere bei Raumtemperatur verwendet. Für die Auftrennung der Gemische $\text{CCl}_3\text{F}/\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{NO}_2$ ist eine andere Säulenfüllung vorteilhafter (Nitrilsilikon gummi, 8% XE-60 auf 0,2 - 0,4 mm Chromosorb T, mit den Säulenabmessungen 1 m × 4 mm). Als Detektor diente in jedem Fall die Wärmeleitzelle.

Für jeden Versuch wurden genau eingewogene Mengen der Ausgangsstoffe zusammengegeben. Die Gesamtmenge an $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$ betrug jeweils etwa 1 - 2 mmol, das Gesamtreaktionsvolumen 3 - 5 cm³. Als Reaktionsgefäße dienten kleine Schlenkgefäße. Es wurde unter weitmöglichstem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet.

Die experimentellen Ergebnisse haben wir in dieser Arbeit wegen der Vielzahl der Messwerte nicht in Tabellen, sondern in Kurven dargestellt. Diese Kurven repräsentieren in der Regel mehrere (2 - 4) Messreihen mit jeweils etwa 10 - 15 Messpunkten. Der relative Fehler innerhalb der Messreihe betrug $\pm 5\%$, der absolute Fehler bei der Bestimmung des Endumsatzes $\pm 5\%$.

SbCl_4F wurde nach Kolditz [4] hergestellt, SbCl_2F_3 nach Kolditz und von der Lieth [7], CCl_4 sowie die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden bis zur gaschromatographischen Reinheit gereinigt und getrocknet.

Wegen weiterer experimenteller Einzelheiten sei auf die Dissertation von Schultz [15] verwiesen.

Literatur

- 1 H. S. Booth und O. F. Swineheart, J. Amer. Chem. Soc., 57 (1935) 1333.
- 2 F. Swarts, Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg., 24 (1892) 309; *ibid.*, 29 (1895) 874.
- 3 A. L. Henne, in R. Adams (Ed.), Organic Reactions, Wiley, New York, Vol. II, 1944, p. 49.
- 4 L. Kolditz, Z. Anorg. Allg. Chem., 289 (1957) 128.
- 5 K. Dehnicke und J. Weidlein, Chem. Ber., 98 (1965) 1087.
- 6 H. Preiss, Z. Chem., 6 (1966) 350.
- 7 L. Kolditz und W. von der Lieth, Z. Anorg. Allg. Chem., 310 (1961) 236.
- 8 H. Preiss, Z. Anorg. Allg. Chem., 389 (1972) 254.
- 9 L. Kolditz und S. Engels, Z. Anorg. Allg. Chem., 302 (1959) 88.
- 10 G. Rockstroh, F. Wolf und G. Schwachula, Z. Chem., 10 (1970) 194.
- 11 U. Müller, K. Dehnicke und K. S. Vorres, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 1719.
- 12 L. Kolditz, D. Weisz und U. Calov, Z. Anorg. Allg. Chem., 316 (1962) 261.
- 13 W. Schmidt, D. Steinborn und L. Kolditz, Z. Chem., 10 (1970) 440.
- 14 H. A. Pacini, E. G. Teach, F. H. Walker und A. E. Pavlath, Tetrahedron, 22 (1966) 1747.
- 15 S. Schultz, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1973.