

ÜBER DIE EIGENIONISATION DER HALOGENFLUORIDE

H. MEINERT UND U. GROSS

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 104-Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen am 10. Juni 1972)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Vorstellung für die Eigenionisation der Halogenfluoride am Beispiel des BrF_3 entwickelt. Daneben werden die Beweise für eine Eigenionisation dieser Verbindungen kritisch diskutiert. Aus den eigenen Arbeiten mit BrF_5 glauben wir, daß gemäß der ^{18}F -Austauschreaktionen, der elektrochemischen, spektroskopischen und chemischen Untersuchungen BrF_5 nur unwesentlich dissoziiert vorliegt, wobei das Ionengleichgewicht für chemische Reaktionen belanglos ist. Die Halogenfluoride reagieren mit Lewissäuren und -basen als molekulare Verbindungen im Sinne von Donator-Akzeptor-Reaktionen.

SUMMARY

A model is given for the self-ionization of halogen fluorides, in particular for bromine trifluoride, and the arguments for and against the self-ionization are critically discussed. From our work and based on ^{18}F tracer exchange studies and electrochemical, spectroscopic and chemical investigations, it appears as if the ionization of BrF_5 is very small and relatively unimportant. The halogen fluorides react with Lewis acids and bases as molecular compounds involving donor-acceptor mechanisms.

Jüngste Untersuchungen von Surles¹ haben für das Gleichgewicht



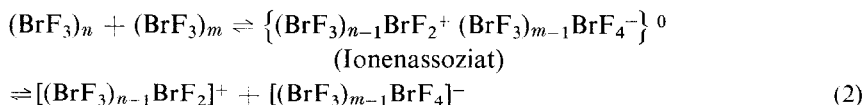
eine Gleichgewichtskonstante von $K \sim 8 \times 10^{-1} \text{ Mol}^2 \text{ l}^{-2}$ ergeben. Danach ist das Bromtrifluorid in bezug auf die Ionen BrF_2^+ bzw. BrF_4^- ca. 0,9 molar.

Die in dieser Weise im Gleichgewicht formulierten Ionen können nur als eine Abstraktion des eigentlichen Sachverhalts angesehen werden. Tatsächlich sind diese Teilchen durch elektrostatische Wechselwirkung und durch Bindungen über

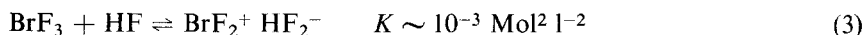
Fluor-Brücken mit dem Solvens zu größeren Einheiten aggregiert; wobei vermutlich in der primären Solvatationsphäre die BrF_3 -Molekeln durch Ionen-Dipol-Kräfte stärker gebunden sind. Die hohe elektrische Leitfähigkeit ergibt sich als Folge der besonderen Flüssigkeitsstruktur des BrF_3 .

So kann, analog den Verhältnissen im dreidimensional verbrückten Wasser, durch Verlagerung der Fluorbrückenbindungen im BrF_3 eine Ladungsverschiebung durch «quasi-Fluoridionentransport» angenommen werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Ladungstransportes sollte durch die Neuformierung der komplexen Ionen in der flüssigen Phase durch Abbau bzw. Neubildung der Fluorbrücken an der Peripherie des Solvatkomplexes bestimmt sein. Der mit steigender Temperatur fortschreitende Abbau der Assoziatstruktur, vor allem der lockerer gebundenen BrF_3 -Molekeln der sekundären Solvatationsphäre, erklärt die beobachtete negative Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des flüssigen BrF_3 .

Die Ionisation erfolgt vermutlich aus der Polymer-bzw. Dimerstruktur des BrF_3 in einer Donator-Akzeptor-Reaktion, wobei die Ionisation der kovalenten Brom-Fluor-Bindung als koordinationschemische Erscheinung unter Autokomplexbildung aufzufassen ist². Das Ausmaß der Dissoziation der durch Koordination entstandenen Ionenassoziate hängt von der DK des Mediums ab.



Durch stärkere Akzeptoren (Lewis-Säuren) kann das Ausmaß der Dissoziation verstärkt werden. Im System BrF_3 -HF erhöht sich beim Molenbruch 0,43 auf Grund der Donator-Akzeptor-Reaktion

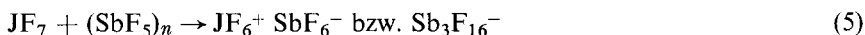


die Konzentration des BrF_2^+ -Ions auf $1,19 \text{ Mol l}^{-1}$.

Die Komplexreaktionen der Halogenfluoride BrF_3 , JF_5 , ClF_3 und BrF_5 mit bestimmten Lewissäuren und -basen führen zu Produkten, die die Ionen der vermuteten Eigenionisation in den gebildeten Komplexverbindungen enthalten. So werden bei der Reaktion mit starken Lewissäuren u.a. die Verbindungen BrF_2^+ - SbF_6^- , ClF_2^+ - AsF_6^- , JF_4^+ - SbF_6^- , BrF_4^+ - $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ gebildet, während durch Reaktion mit Lewisbasen die Salze KBrF_4 , KClF_4 , KJF_6 , CsBrF_6 dargestellt werden. Von verschiedenen Autoren, u.a. von Woolf³, werden diese Reaktionen als ein chemischer Beweis für die Eigenionisation der Halogenfluoride angesehen. Dieser Meinung können wir uns nicht anschließen. Die Bildung dieser und anderer Heterokationen und -anionen ist vielmehr das Ergebnis einer koordinationschemischen Reaktion der Halogenfluoride mit Lewissäuren und -basen, die unabhängig von der Eigenionisation des Halogenfluorids erfolgt; abhängig nur von den Donator- und Akzeptorstärken der Reaktionspartner. Der durch starke Akzeptoren bewirkte

Fluoridionentransfer kann ganz offensichtlich nicht als Beweis für die Fluoridionenübertragungen auf schwache Akzeptorsysteme dienen.

Das starke Fluoridionenakzeptorvermögen von SbF_5 führt bei den Reaktionen



ebenfalls zu ionogenen salzartigen Komplexen, ohne daß dadurch auf ein ionogenes Gleichgewicht von XeF_2 , JF_7 und N_2F_4 geschlußfolgert wird. Und so ist im Gegensatz zu Woolf³ gar nicht bemerkenswert, daß durch starke Lewissäuren die Ionisation unter Bildung des ClF_2^+ -Kations bewirkt wird, obgleich die Ionisation von ClF_3 unbedeutend ist.

So ist es zweifelhaft, ob die Akzeptorwirkung von SbF_5 gemäß



nur gegenüber dem BrF_4^- -Anion zur Wirkung kommt. Die relativ geringe Konzentration dieser Ionen und ihre starke Abschirmung durch F-verbrückte BrF_3 -Solvatmolekeln sprechen nicht dafür, zumal die ausgeprägte Akzeptorwirkung des SbF_5 nicht einen selektiven Fluoridionenentzug gewährleistet. Entsprechend der statistischen Wahrscheinlichkeit sollte die Reaktion



bevorzugt sein.

Als ein Kriterium für die Stärke der Solvation des BrF_2^+ -Ions sollen die Ramanbanden des Festkörpers $\text{BrF}_2^+\text{SbF}_6^-$ und dessen Lösung im Solvens BrF_3 miteinander verglichen werden¹. Durch die starke Solvation wird die Frequenz der symmetrischen Valenzschwingung von 705 cm^{-1} (Festkörper) auf 625 cm^{-1} (Lösung) erniedrigt. Im System $\text{BrF}_3\text{-HF}$ wird die Frequenz der Br-F-Schwingung infolge der hier geringeren Solvation durch Fluorwasserstoff nach 662 cm^{-1} verschoben. Im Gegensatz dazu sind für das BrF_4^- -Ion die Ramanbanden des Festkörpers und die der Lösung identisch und in Übereinstimmung mit der Punktgruppe D_{4h} .

Die für BrF_3 stark ausgeprägte Eigenleitfähigkeit nimmt für die Halogenfluoride JF_5 , BrF_5 und ClF_3 äußerst kleine Werte an. Aus Analogiegründen wurden aber auch für diese Interhalogenverbindungen Eigenionisationsgleichgewichte postuliert, die wie BrF_3 nach Gutmann *et al.*⁴ als fluoridotrope Säure-Base-Systeme aufgefaßt werden. Das Gleichgewicht dieser Ionisationsreaktionen liegt fast vollständig auf der Seite der undissoziierten Halogenfluoride. Der Mechanismus der Stromleitung sollte wie im Falle von BrF_3 als Fluoridionenwanderung angesehen werden.

Wesentlich ist in diesem Zusammenhang die Frage nach der Bedeutung der Eigenionisation für das chemische und physikalische Verhalten dieser Verbindungen. Wie bereits nachgewiesen, stellen die Säure-Basen- und Neutralisationsreaktionen mit diesen Halogenfluoriden keinen Beweis für die Eigenionisation dar. Die Meinungen der Autoren zum Problem der Ionisation dieser Verbindungen gehen weit auseinander. Während einige diese Ansicht vorbehaltlos akzeptieren, wird sie von anderen wiederum vollkommen negiert. Muetterties *et al.* führen die bei ^{19}F -NMR-Messungen in vielen Fällen feststellbaren Austauschvorgänge auf die Assoziatstruktur und nicht auf die Existenz von Ionen zurück. In der Tat ist es schwierig, die Ergebnisse physikalisch-chemischer Untersuchungen (^{18}F -Austauschreaktionen, Verlust der Feinstruktur im NMR-Experiment, nichtideales Verhalten, von JF_5 beim viskosen Fließen usw.) eindeutig in dieser Hinsicht zu interpretieren, da beide Vorgänge — Assoziation und Ionisation — ihren Beitrag liefern können. Außerdem konnten auf Grund der geringen Ionenkonzentrationen und ihrer kleinen Lebensdauern diese selbst mit empfindlichen spektroskopischen Methoden bisher nicht nachgewiesen werden.

In der Tabelle sind einige physikalische Größen aufgeführt, die Aufschluß geben über die z.T. starken intermolekularen Kräfte, die in der Flüssigkeit und auch in der Gasphase der Halogenfluoride wirken.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON HALOGENFLUORIDEN *

	BrF_3	BrF_5	ClF_3	ClF_5	JF_5
Spez. Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$8,02 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-3}$	6×10^{-9} (0°)	$1,3 \times 10^{-9}$ (-17°)	$5,4 \times 10^{-6}$
Trouton-Konstante [cal Mol $^{-1}$ grd $^{-1}$]	25,7	23,2	23,1	21,8	22,76
DK der Flüssigkeit		7,76	4,6 (12°)	3,1 (-17°)	36,14
Dipolmoment [D]					
Dampf:	1,19	1,51	0,65		2,18
Flüssigkeit:	1,0	1,68	1,03	1,5	3,65
Oberflächenspannung [dyn cm $^{-1}$]	35,6 ($27,1^\circ$)	22,4 ($27,0^\circ$)	22,8		29,7 ($25,2^\circ$)

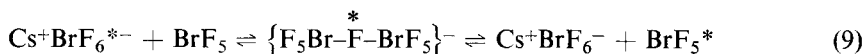
* Bei fehlenden Temperaturangaben wurden die Messungen bei 25° durchgeführt.

Wir haben unsere Versuche zur Eigenionisation am bisher wenig untersuchten BrF_5 vorgenommen. Zum Nachweis von Ionen in Lösungen sind gewöhnlich elektrochemische Untersuchungen am besten geeignet. Wir haben deshalb BrF_5 bei 25° an Platinelektroden elektrolysiert⁵. Die erwarteten Ionen waren durch eine definierte Zersetzungsspannung nicht nachzuweisen. Die Polarisa-

tionsprozesse und Redoxreaktionen an den Elektroden ergeben nichtohmsches Verhalten für BrF_5 . An der Katode läuft die stufenweise Reduktion zu BrF und Brom ab. Der Anodenprozeß ist noch ungeklärt.

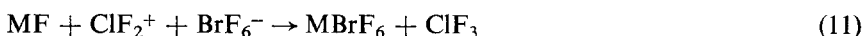
Weiterhin wurde versucht, durch Elektronenpaardonatoren wie Pyridin und Acetonitril das BrF_4^+ -Kation durch Koordination zu stabilisieren. Während der Komplex von BrF_5 mit Pyridin wegen seiner Unbeständigkeit nicht weiter untersucht werden konnte⁶, waren spezielle Untersuchungen im System BrF_5 -Acetonitril möglich⁷. Elektrochemische Untersuchungen wie Leitfähigkeitsmessungen und Messung der Zersetzungsspannung und spektroskopische Untersuchungen lassen darauf schließen, daß BrF_5 in CH_3CN im wesentlichen molekular gelöst ist und nicht merklich dissoziiert vorliegt.

Auf Grund der Reaktion von radioaktiv markiertem Cs^{18}F mit BrF_5 ⁸ nehmen wir an, daß diese Umsetzung als Tracerreaktion mit molekularem BrF_5 unter Bildung des Hexafluorobromates(V) abläuft. Austauschvorgänge führen aber in einer Folgereaktion zur Markierung des BrF_5 gemäß



Dieser Austausch ist über einen mehrkernigen assoziativen und hochsymmetrischen Übergangszustand zu formulieren. Dagegen ist aber für das System $\text{CsF}^*-\text{CsBrF}_6$ dieser Austausch auf Grund des Fehlens eines solchen symmetrischen Zwischenkomplexes auszuschließen.

Whitney *et al.*⁹ haben die Solvolysereaktionen in den Gemischen $\text{ClF}_3-\text{BrF}_5$ und ClF_3-JF_5 mit den folgenden Gleichgewichten zu erklären versucht:



Die Gleichung (10) ist theoretisch zweifellos richtig, da ClF_3 als Base reagieren wird, während BrF_5 in diesem System der stärkere Akzeptor ist. Ihre praktische Bedeutung, wie z.B. in Gleichung (11) muß jedoch noch bewiesen werden. Die Reaktion (11) ist fragwürdig, da hier die Hexafluorobromate(V) in einer Ionenreaktion gebildet werden müßten. In diesem Falle wäre nur das ClF_2^+ -Ion der Fluoridionenakzeptor gegenüber dem Alkalifluorid. Die Akzeptorwirkungen von molekularem BrF_5 und ClF_3 werden danach aber ausgeschlossen. Durch Reaktion mit molekularem BrF_5 kommt man dabei, ebenfalls wie in Gleichung (11), zur Darstellung der Hexafluorobromate. Mit überschüssigem Alkalifluorid sollte dann die Bildung der Tetrafluorochlorate durch Reaktion mit der schwächeren Lewis-Säure ClF_3 einsetzen.

Wir haben ähnliche Halogenfluoridgemische ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht um festzustellen, inwieweit Ionengleichgewichte und nachweisbare intermolekulare Wechselwirkungen infolge Assoziationsvorgängen in solchen Systemen auftreten.

Es wurden die Gemische $\text{BrF}_5\text{-BrF}_3$ (Molverhältnis 1:1), $\text{BrF}_5\text{-JF}_5$ (1:2) und $\text{BrF}_5\text{-ClF}_5$ (1:1) untersucht. Diese Mischungen unterscheiden sich in den Schmelz- und Siedepunkten von den Daten der reinen Komponenten.

Die ^{19}F -Kernresonanzspektren, aufgenommen bei Raumtemperatur, haben in allen Fällen die chemischen Verschiebungen der einzelnen Halogenfluoride ergeben. Austauschvorgänge, die sich durch Linienverbreiterung, Bandenverschiebung bzw. vollständig kollabierte Spektren auszeichnen, waren nicht festzustellen. Auch bei Anwesenheit von HF im System $\text{BrF}_5\text{-BrF}_3$ wurde die Bandenlage und chemische Verschiebung der Komponenten nicht verändert.

Das von uns verwendete Breitlinienspektrometer KRB 35/62 gestattete nicht den Nachweis der Feinstruktur der Halogenfluoride. Die unter den Bedingungen unseres relativ unempfindlichen Gerätes (± 3 bis 5 ppm) fehlenden Austauschvorgänge zeigen aber, daß die Aktivierungsenergie des F-Austauschprozesses, wie bereits von Muetterties¹⁰ nachgewiesen wurde, für BrF_5 wesentlich höher liegt als für die restlichen Halogenfluoride.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

Die Halogenfluoride sind assoziierte Verbindungen, die in unterschiedlichem Maße einer Eigenionisation in der vorstehend beschriebenen Weise unterliegen. Diese Tendenz nimmt in der Reihenfolge



ab. Für die Halogenfluoride, mit Ausnahme von BrF_3 , liegen als Beweis für die Eigenionisation nur ihre Leitfähigkeiten vor. Die Halogenfluoride, insbesondere BrF_3 , sind fluoridotrope Solvosysteme. Sie reagieren als molekulare Verbindungen mit Lewissäuren und -basen in Donator-Akzeptor-Reaktionen, wobei die so gebildeten Ionen das Ionisationsgleichgewicht des Halogenfluorids verändern. Die Neutralisationsreaktionen laufen ionisch ab. Für JF_5 aber vor allem für BrF_5 und ClF_3 sind diese Eigenschaften nur schwach ausgeprägt. Gemäß der geringen Leitfähigkeiten sind diese Verbindungen als äußerst schwache Solvosysteme anzusehen, wobei die postulierten Ionengleichgewichte das physikalische und chemische Verhalten dieser Halogenfluoride nicht merkbar beeinflussen.

LITERATUR

- 1 T. SURLS, *Ph. D. Thesis*, Michigan State University, 1970.
- 2 V. GUTMANN, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 858.
- 3 A. A. WOOLF, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 9 (1966) 217.
- 4 V. GUTMANN UND I. LINDQUIST, *Z. phys. Chem.*, 203 (1954) 250.
- 5 H. MEINERT UND U. GROSS, *Z. Chem.*, 12 (1972) 150.
- 6 H. MEINERT UND U. GROSS, *Z. Chem.*, 9 (1969) 190.
- 7 U. GROSS UND H. MEINERT, *Z. Chem.*, 11 (1971) 431.
- 8 U. GROSS UND H. MEINERT, *Z. Chem.*, 11 (1971) 349.
- 9 E. D. WHITNEY, R. O. MACLAREN, C. E. FOGLE UND T. J. HURLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2583.
- 10 E. L. MUETTERTIES UND W. D. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 322.