

NEUE UNTERSUCHUNGEN ZUR PRÄPARATIVEN DARSTELLUNG VON BROM-  
MONOFLUORID: DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DES BROMMONOFLUORID-  
PYRIDIN-KOMPLEXES.\*

D. NAUMANN und E. LEHMANN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund  
46 Dortmund-Hombruch, Postfach 500, (Bundesrepublik Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Umsetzungen von Brom mit Fluor, von Bromtrifluorid mit Brom und den Pyridinkomplexen von Bromtrifluorid und Brom beschrieben. In Gegenwart von Caesiumfluorid disproportioniert Bromtrifluorid unter Bildung von Brompentafluorid und Brommonofluorid. Brommonofluorid kann als Pyridinkomplex isoliert werden. Die Darstellung und die Eigenschaften des Brommonofluorid-Pyridin-Komplexes werden beschrieben. Außerdem wird über die Bildung eines Bromtrifluorid-Pyridin-Komplexes berichtet.

SUMMARY

New investigations on the preparation of bromine monofluoride: preparation and properties of the bromine monofluoridepyridine complex.

The reactions of bromine with fluorine, of bromine trifluoride

---

\* Über einen Teil der Arbeit wurde anlässlich des XXIV. IUPAC-Kongresses in Hamburg berichtet.

with bromine as well as of the pyridine complexes of bromine trifluoride and bromine will be described. In presence of cesium fluoride bromine trifluoride disproportionates to bromine pentafluoride and bromine monofluoride. Bromine monofluoride may be isolated as its pyridine complex. The preparation and the properties of the bromine monofluoride pyridine complex will be described. In addition, the preparation of a bromine trifluoride pyridine complex will be reported.

#### EINLEITUNG

Brommonofluorid wurde erstmals 1933 von O. Ruff und A. Braida<sup>1</sup> beschrieben. Danach entsteht Brommonofluorid bei der Fluorierung elementaren Broms bei +10°C. Hierbei wurden jedoch stets Gemische aus Brom, BrF, BrF<sub>3</sub> und BrF<sub>5</sub> erhalten. Eine anschließende fraktionierte Kondensation führte nicht zur Trennung der Reaktionsprodukte. Es wurde lediglich eine Anreicherung an BrF erhalten. Seither sind uns keine erfolgreichen Versuche zur Reindarstellung von BrF bekannt. Obwohl bisher BrF in reiner Form noch nicht erhalten werden konnte, sind bisher mehr als 50 meist theoretische Arbeiten mit Vorhersagen über seine physikalischen Eigenschaften erschienen; Messungen sind in den meisten Fällen an Brom-Bromtrifluorid-Gemischen in der Gasphase vorgenommen worden. Eine Zusammenfassung der Arbeiten bis 1965 gab L. Stein<sup>2</sup>.

Als Derivate des Brommonofluorids wurden bisher lediglich "Br(Py)<sub>2</sub>F"<sup>3</sup> sowie ein Caesiumsalz "CsBrF<sub>2</sub>"<sup>4</sup> beschrieben.

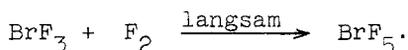
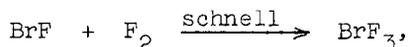
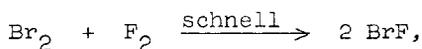
Unsere Arbeiten über die Jodfluoride JF und JF<sub>3</sub> und die dabei gesammelten Erfahrungen veranlaßten uns, die präparativen Untersuchungen über Brommonofluorid wieder aufzunehmen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Die Reaktion der Elemente Brom und Fluor

O. Ruff und A. Braida haben Brommonofluorid bei der Umsetzung der Elemente Brom und Fluor bei  $+10^{\circ}\text{C}$  neben Brom, Bromtrifluorid und Brompentafluorid erhalten. Bei der Wiederholung dieses Versuchs unter den angegebenen Bedingungen konnten wir die berichteten Beobachtungen weitgehend bestätigen.

Der Reaktionsablauf bei der Fluorierung läßt sich durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:

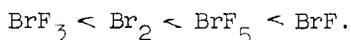


Die Reaktion führt also hauptsächlich zu Bromtrifluorid. Um Brommonofluorid zu erhalten, galt es, die zweite Reaktion möglichst zu unterdrücken. Da die Fluorierungsreaktionen exotherm verlaufen, sollte in möglichst großer Verdünnung und bei tiefer Temperatur gearbeitet werden. Hierfür bot sich die von uns schon mehrfach erfolgreich angewandte Methode der Tieftemperaturfluorierung in Trichlorfluormethan an<sup>5</sup>.

Ein vorgekühltes Gasgemisch aus Fluor und Stickstoff wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in eine Lösung von Brom in Trichlorfluormethan oder Dichlordifluormethan eingeleitet. Es entstand nach kurzer Zeit ein kristalliner orangeroter Festkörper, der dem Aussehen nach dem von O. Ruff beschriebenen Brommonofluorid entsprach. Versuche, den Festkörper durch Filtration bei tiefer Temperatur oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum zu isolieren, schei-

terten. Es trat selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  schnelle Zersetzung unter Bildung elementaren Broms ein. Als Rückstand blieb schließlich sehr reines Bromtrifluorid. Auch durch Variation der Aufarbeitungsbedingungen konnte das Reaktionsprodukt nicht unzersetzt isoliert werden.

Eine Aufarbeitung im Vakuum ist also bei den gewählten Bedingungen nicht sinnvoll. In einem Gemisch aus  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{BrF}_3$  und  $\text{BrF}_5$  steigen die Dampfdrücke in der Reihe



So wird z.B. der Partialdruck des Brommonofluorids bei  $-50^{\circ}\text{C}$  von O. Ruff mit ca. 21 mm Hg angegeben; eine Aufarbeitung müßte also bei einem höheren Druck erfolgen. Da jedoch der Dampfdruck des Frigens bei tiefer Temperatur relativ niedrig ist und daher zur Trocknung des Festkörpers bei niedrigerem Druck gearbeitet werden muß, wird als Rückstand stets Bromtrifluorid erhalten. Ein leichter flüchtiges Lösungs- und Suspensionsmittel, das gegen elementares Fluor und gegen Bromfluoride beständig und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  flüssig ist, konnten wir bisher noch nicht einsetzen.

Das Verfahren der Fluorierung von Brom in Trichlorfluormethan erwies sich dagegen als elegante Methode zur Darstellung von Bromtrifluorid<sup>5</sup>. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß das  $\text{BrF}_3$  in sehr reiner Form anfällt und nicht mehr durch langwierige und aufwendige Aufarbeitungsverfahren gereinigt werden muß, wie es bei den bisher üblichen Verfahren erforderlich war.

#### Die Reaktion von Bromtrifluorid mit Brom

Die Darstellung des Jodmonofluorids gelingt bei der Reaktion von Jodtrifluorid mit Jod in Gegenwart katalytischer Mengen einer organischen N-haltigen Base, wie z.B. Pyridin, Acetonitril<sup>6</sup>.

In Analogie zu dieser Reaktion untersuchten wir, ob das Gleichgewicht  $\text{BrF}_3 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 3 \text{BrF}$  bei tiefer Temperatur bzw. durch Zugabe von katalytischen Mengen Pyridin oder auch Caesiumfluorid nach rechts verschoben werden kann, obwohl aufgrund thermodynamischer Überlegungen Brommonofluorid erst bei hohen Temperaturen die thermodynamisch stabilste Brom-Fluor-Verbindung ist<sup>7</sup>.

In Analogie zum Jodmonofluorid sollte jedoch seine Bildung bei tieferen Temperaturen zu erwarten sein.

Die Umsetzungen wurden in Trichlorfluormethan bei Temperaturen zwischen  $-78$  und  $-40^\circ\text{C}$  durchgeführt. In allen Fällen war zwar eine Reaktion zu beobachten, und es mag sich auch etwas Brommonofluorid gebildet haben; jedoch blieben als Hauptbestandteile stets die Ausgangsstoffe Bromtrifluorid und Brom zurück.

Ebenso führten Umsetzungen des von uns erstmals dargestellten Bromtrifluorid-Pyridin-Komplexes mit dem Brom-Pyridin-Komplex unter analogen Bedingungen nicht zum Brommonofluorid-Derivat. Es gab zwar auch hierbei gewisse Anzeichen einer Reaktion, jedoch wurde Brommonofluorid nicht in nachweisbaren Mengen gebildet.

Alle diese Reaktionen, die bei den entsprechenden Jodverbindungen sehr glatt und meist quantitativ verlaufen, sind also für die Darstellung des Brommonofluorids ungeeignet.

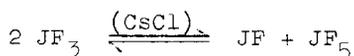
#### Darstellung des Bromtrifluorid-Pyridin-Komplexes

Über Komplexverbindungen des Bromtrifluorids mit organischen Komplexbildnern ist uns bisher nichts bekannt. Es wird lediglich von heftigen Reaktionen des Bromtrifluorids mit organischen Verbindungen berichtet<sup>2</sup>. Wird aber eine Suspension von Bromtrifluorid in Trichlorfluormethan bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Pyridin versetzt, so bildet

sich langsam ein farbloser, voluminöser Festkörper, der bei  $-78^{\circ}\text{C}$  im Vakuum durch Tieftemperaturfiltration isoliert werden kann. Seine Zusammensetzung entspricht einem  $\text{BrF}_3 \cdot \text{Py}$ -Addukt. Auch wenn ein größerer Überschuß an Pyridin eingesetzt wird, wird stets die 1:1-Verbindung erhalten. Der Komplex zersetzt sich bei sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß sichtbar ab etwa  $110^{\circ}\text{C}$ . An der Luft erfolgt augenblicklich eine explosionsartige Zersetzung. Weitere Untersuchungen des Komplexes waren bisher nicht möglich.

Disproportionierung des Bromtrifluorids in Gegenwart von Caesiumfluorid

Bei den Untersuchungen des Jodtrifluorids hatten wir beobachtet, daß Jodtrifluorid in Gegenwart von Alkalichloriden, insbesondere Caesiumchlorid, teilweise zu Jodmonofluorid und Jodpentafluorid disproportioniert<sup>8</sup>.



Weiterhin ist durch die Arbeiten von A.G. Sharpe und H.J. Emeleus bekannt, daß Caesiumchlorid und Rubidiumchlorid, im Gegensatz zu Kaliumchlorid, mit flüssigem Bromtrifluorid nicht die entsprechenden reinen Tetrafluorobromate bilden, sondern undefinierbare Produkte liefern. Dabei werden aber die Alkalichloride in die Fluoride umgewandelt. K.O. Christie und C.J. Schack<sup>10</sup> konnten Caesiumtetrafluorobromat erstmals bei der mehrtägigen Reaktion von Caesiumfluorid mit überschüssigem Bromtrifluorid bei  $80^{\circ}\text{C}$  in einem Monelzylinder gewinnen. Wir untersuchten daher den Einfluß von Caesiumfluorid auf Bromtrifluorid bei tiefer Temperatur. Eine Suspension von Bromtrifluorid in Trichlorfluormethan wurde bei  $-40^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart einer katalytischen Menge (wenige

mg) Caesiumfluorids mehrere Tage gut durchmischt. Schon nach wenigen Stunden war eine Veränderung des Festkörpers feststellbar. Das anfangs farblose Suspensionsmittel wurde langsam gelb und später orange gefärbt.

Durch Tieftemperaturfiltration und Trocknen im Vakuum konnte der Rückstand als bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nahezu weißer Festkörper isoliert werden. Analysen ergaben ein Molverhältnis Br:F wie etwa 1:4. Die Oxidationsstufe des Broms wurde zu etwa + 4 bestimmt. Der Festkörper zerfließt ab  $-40^{\circ}\text{C}$  langsam und wird dabei gelb, ein vollständiges Schmelzen zu einer gelben Flüssigkeit wird bei etwa  $+5^{\circ}\text{C}$  beobachtet. In Wasser oder Laugen erfolgt rasche Zersetzung. Analyse und Schmelzverhalten lassen auf das Vorliegen eines Bromtrifluorid-Brompentafluorid-Gemisches schließen. Dampfdruckmessungen bestätigten diese Annahme eindeutig. So wurde im Temperaturbereich zwischen  $-45$  und  $-4^{\circ}\text{C}$  exakt die Dampfdruckkurve des Brompentafluorids<sup>11</sup> erhalten.

Die orangefarbene Lösung enthielt neben Spuren von Chlor, das aus der Reaktion von Bromtrifluorid mit Trichlorfluormethan entstanden war, nur Brom und Fluor im Verhältnis 1:1. Die Oxidationsstufe des Broms wurde zu + 1 bestimmt. Bei tropfenweisem Zusatz von Pyridin zu der Lösung fiel ein weißer, voluminöser Festkörper aus, der mittels Tieftemperaturfiltration unzersetzt isoliert werden konnte. Seine analytische Zusammensetzung entsprach der Formel  $\text{BrF}\cdot\text{Py}$ , er enthielt kein Chlor.

Der gleiche Reaktionsablauf wurde auch in Gegenwart von Rubidiumfluorid beobachtet. Dies bedeutet, daß in Gegenwart der schwereren Alkalifluoride offensichtlich eine Disproportionierung des Bromtrifluorids zu Brommonofluorid und Brompentafluorid begünstigt wird. Schon früher wurde beobachtet, daß Spuren von Brom-

monofluorid und Brompentafluorid bei längerer Lagerung von Bromtrifluorid in Nickelgefäßen auftreten<sup>12</sup>. Dies wird mit einem spontanen Selbstzerfall des Bromtrifluorids erklärt, der anscheinend bei Raumtemperatur sehr langsam verläuft, mit steigender Temperatur aber wird das Gleichgewicht  $2 \text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF} + \text{BrF}_5$  nach rechts verschoben.

Wie unsere Versuche zeigen, wird diese Disproportionierung des Bromtrifluorids schon bei tiefer Temperatur durch ganz geringe Mengen Caesiumfluorid beschleunigt. Die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Disproportionierungsprodukte wird außerdem noch dadurch begünstigt, daß von allen im Gleichgewicht befindlichen Verbindungen Brommonofluorid offensichtlich die größte Löslichkeit in Trichlorfluormethan besitzt. Daher ist eine Trennung durch Filtration möglich.

#### Der Brommonofluorid-Pyridin-Komplex

Der Brommonofluorid-Pyridin-Komplex ist ein farbloser Festkörper der Zusammensetzung  $\text{BrF}\cdot\text{Py}$ . Im zugeschmolzenen Röhrchen erfolgt ab  $+60^\circ\text{C}$  sichtbare Zersetzung. Er ist sehr hydrolyseempfindlich und zersetzt sich an der Luft bei Raumtemperatur unter Gelbfärbung.  $\text{BrF}\cdot\text{Py}$  ist gut löslich in Pyridin und Acetonitril. In alkalischer Lösung erfolgt Hydrolyse unter Bildung von Bromid-, Bromat- und Fluoridionen. Die analytischen Werte stimmen mit den für  $\text{BrF}\cdot\text{Py}$  berechneten Werten sehr gut überein.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von  $\text{BrF}\cdot\text{Py}$  in Acetonitril oder Pyridin zeigt ein einziges Signal bei  $+162,9$  ppm zu höherem Feld. Als Standard wurde Trichlorfluormethan gewählt. Die chemische Verschiebung von Bromtrifluorid liegt bei  $+46,8$  ppm, die von Brompentafluorid bei  $-123,8$  und  $-261,4$  ppm<sup>13</sup>. Ein analoger

Gang wird auch bei den entsprechenden Chlorfluoriden<sup>2, 14</sup> und Xenonfluoriden<sup>15</sup> beobachtet.

Das IR-Spektrum von  $\text{BrF}\cdot\text{Py}$  wurde als Suspension in Nujol aufgenommen. Es zeigt die für eine Komplexbildung charakteristische Verschiebung der Pyridinbanden. Infrarotspektroskopisch läßt sich ebenfalls nachweisen, daß ein 1:2-Komplex unter den von uns gewählten Bedingungen nicht gebildet wird. Wird das Brommonofluorid aus der Trichlorfluormethan-Lösung mit einem Überschuß an Pyridin gefällt und der Festkörper nicht scharf getrocknet, so zeigt die Analyse ein Molverhältnis von Brommonofluorid zu Pyridin zwischen 1:1 und 1:2 an. Im IR-Spektrum erscheint dann aber neben dem Spektrum des  $\text{BrF}\cdot\text{Py}$  zusätzlich das Spektrum des freien Pyridins. Die Intensität der Banden des freien Pyridins ist abhängig von der überschüssigen Pyridinmenge.

Ein Komplex der Zusammensetzung  $\text{BrF}\cdot 2\text{Py}$  wurde von H. Schmidt und H. Meinert<sup>3</sup> beschrieben. Er soll aus der Umsetzung von Brom mit Silberfluorid in Acetonitril-Lösung in Gegenwart der entsprechenden Menge Pyridin bei 0°C entstanden sein. Wir haben diese Versuche wiederholt, konnten aber das berichtete Ergebnis nicht reproduzieren. Selbst durch mannigfaltige Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, einen  $\text{BrF}\cdot 2\text{Py}$ -Komplex zu erhalten.

Als weitere Variante untersuchten wir schließlich noch die Reaktion von Brommonochlorid mit Silberfluorid. Aber auch hierbei entstand nicht das Brommonofluorid.

#### Versuche zur Reaktion von Brommonofluorid mit Caesiumfluorid

T. Surles et al.<sup>4</sup> berichteten über die Darstellung und das Raman-Spektrum von Caesiumdifluorobromat(I), das in einem Festkörper-

gemisch zu 31% neben Caesiumfluorid enthalten sein sollte. Wir haben nun versucht, das bei der Disproportionierung von Bromtrifluorid erhaltene Brommonofluorid in  $\text{CCl}_3\text{F}$ -Lösung mit Caesiumfluorid umzusetzen. Es gelang uns jedoch bisher nicht, ein  $\text{CsBrF}_2$  nachzuweisen. Auch die Reaktion des isolierten Brommonofluorid-Pyridin-Komplexes mit Caesiumfluorid in Acetonitril-Lösung führte erwartungsgemäß nicht zur Bildung von nachweisbaren Mengen des Difluorobromats.

Im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen von Bromtrifluorid mit Brom versuchten wir ebenfalls, aus der mehrtägigen Umsetzung von Bromtrifluorid mit Brom und der für ein  $\text{CsBrF}_2$  stöchiometrischen Menge Caesiumfluorid in Trichlorfluormethan bei  $-40^\circ\text{C}$  das Difluorobromat zu erhalten. Als Rückstand wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  ein farbloser Festkörper erhalten, der Caesium, Brom und Fluor enthielt; die Oxidationsstufe des Broms lag jedoch stets zwischen +3 und +5, das Verhältnis von Brom zu Fluor war 1:4.

Die Umsetzung von Bromtrifluorid mit Caesiumfluorid im Molverhältnis 2:1 bei  $-78^\circ\text{C}$  in Trichlorfluormethan bestätigte ebenfalls die schon früher gemachten Beobachtungen von A.G. Sharpe und H.J. Emeleus<sup>9</sup>; wir erhielten hierbei einen farblosen Festkörper, dessen Zusammensetzung einem Gemisch aus Br(III)- und Br(V)-Verbindungen entsprach.

Hieraus schließen wir, daß in den Fällen, in denen Bromtrifluorid mit Brommonofluorid und Brompentafluorid im Gleichgewicht steht und genügend Caesiumfluorid anwesend ist, dieses bevorzugt mit Brompentafluorid und nicht mit Brommonofluorid zu dem entsprechenden Fluorobromat reagiert. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der zitierten Arbeit<sup>4</sup>. Eingehende Untersuchungen hierüber stehen noch aus.

## EXPERIMENTELLES

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit dem 90-MHz-Gerät HFX 10 der Fa. Bruker mit  $\text{CCl}_3\text{F}$  als innerem Standard aufgenommen. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde der Gitterspektrograph 457 der Firma Perkin Elmer benutzt. Die Proben wurden als Suspension in Nujol zwischen KBr-Platten gemessen. Alle Lösungsmittel und Ausgangssubstanzen wurden vor Gebrauch sorgfältig gereinigt. Es wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet.

Tieftemperaturfluorierung von Brom

Die Fluorierung wurde in der schon mehrfach beschriebenen Apparatur durchgeführt<sup>5</sup>. Dazu wurde elementares Brom bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CCl}_3\text{F}$  suspendiert und mit einem vorgekühlten Gasgemisch aus Fluor und Stickstoff im ungefähren Verhältnis 1:10 fluoriert. Nach kurzer Zeit setzte sich ein orange-roter kristalliner Festkörper ab. Eine Isolierung ohne Zersetzung gelang nicht.

Bromtrifluorid  $\text{BrF}_3$ 

Bromtrifluorid wurde nach dem von uns beschriebenen Verfahren hergestellt<sup>5</sup>.

Brom-Pyridin-Komplex  $\text{Br}_2 \cdot \text{Py}$ 

Das von D.M. Williams<sup>16</sup> beschriebene Darstellungsverfahren wurde modifiziert. Eine Suspension von 3,11 g Brom (19,5 mmol) in ca. 50 ml  $\text{CCl}_3\text{F}$  wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1,7 g Pyridin (21,5 mmol) versetzt und 24 Stunden intensiv gerührt. Es bildete sich ein in  $\text{CCl}_3\text{F}$  schwerlöslicher, kanariengelber, voluminöser Festkörper, der durch Tieftemperaturfiltration isoliert und bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet wurde. Beim langsamen Erwärmen erfolgt oberhalb  $0^\circ\text{C}$  eine allmähliche Umwandlung in einen orangefarbenen Festkörper.

per, dessen IR-Spektrum auf das Vorliegen eines Brompyridiniumbromids hinweist.

Beim schnellen Erwärmen zersetzt sich  $\text{Br}_2 \cdot \text{Py}$  im verschlossenen Röhrchen zwischen 58 und 66°C.  $\text{Br}_2 \cdot \text{Py}$  ist licht- und hydrolyseempfindlich und gut löslich in Acetonitril und Pyridin.

Auch wenn zur Darstellung ein Überschuß an Pyridin eingesetzt wurde, bildete sich stets der 1:1-Komplex.

Analyse: gefunden: 66,7 % Br, 33,3 % Pyridin, Verhältnis  $\text{Br}_2 : \text{Py} = 1:1$ ;  
 berechnet: 66,90 % Br, 33,10 % Pyridin, Verhältnis  $\text{Br}_2 : \text{Py} = 1:1$

#### Bromtrifluorid-Pyridin-Komplex $\text{BrF}_3 \cdot \text{Py}$

Eine Suspension von 3,5 g  $\text{BrF}_3$  (25,6 mMol) in ca. 50 ml  $\text{CCl}_3\text{F}$  wurde bei -78°C mit 2,5 g Pyridin (31,6 mMol) versetzt und 24 Stunden intensiv gerührt. Es bildete sich ein weißer, voluminöser Festkörper, der durch Tieftemperaturfiltration isoliert und bei -78°C im Vakuum getrocknet wurde.  $\text{BrF}_3 \cdot \text{Py}$  zersetzt sich im verschlossenen Röhrchen beim schnellen Erwärmen sichtbar bei etwa 110°C und ist außerordentlich luftempfindlich. An der Luft erfolgt augenblicklich eine explosionsartige Zersetzung.

Analyse: gefunden: 36,1 % Br, 27,8 % F, 36,2 % Pyridin,  
 Ox.-stufe des Broms + 3,2, Verhältnis  $\text{Br:F:Py} = 1:3,2:1$ ,  
 berechnet: 37,00 % Br, 26,39 % F, 36,61 % Pyridin,  
 Ox.-stufe des Broms + 3,0, Verhältnis  $\text{Br:F:Py} = 1:3,0:1,0$

#### Disproportionierung von Bromtrifluorid in Gegenwart von Caesiumfluorid

Eine Suspension von 1,8 g  $\text{BrF}_3$  (13,1 mMol) in ca. 70 ml  $\text{CCl}_3\text{F}$  wurde bei -40°C mit sehr wenig  $\text{CsF}$  versetzt und 5 Tage intensiv gerührt. Die anfangs farblose Lösung färbte sich allmählich orange.

$\text{CCl}_3\text{F}$  wurde abdekantiert, der Rückstand erneut in ca. 70 ml kaltem  $\text{CCl}_3\text{F}$  suspendiert und wiederum etwa 5 Tage gerührt. Dieser Vorgang wurde 3 Mal wiederholt. Anschließend wurde der Rückstand durch Tieftemperaturfiltration isoliert und bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

a) Untersuchung des Rückstands: Der bei  $-78^\circ\text{C}$  farblose Festkörper zerfließt langsam ab etwa  $-40^\circ\text{C}$  unter Gelbfärbung, bei etwa  $+5^\circ\text{C}$  schmilzt er vollständig zu einer gelben Flüssigkeit. Dampfdruckmessungen zwischen  $-45$  und  $-4^\circ\text{C}$  ergaben exakt die Dampfdruckkurve des Brompentafluorids<sup>11</sup>.

Analyse: gefunden: 48,8 % Br, 47,7 % F, Verhältnis Br:F = 1:4,1,  
Ox.-stufe des Broms + 3,9.

berechnet: für  $\text{BrF}_3$ : 58,37 % Br, 41,63 % F;

für  $\text{BrF}_5$ : 41,21 % Br, 58,79 % F.

Aufgrund des Schmelzverhaltens, der Dampfdruckmessungen und der Analysenergebnisse lag also ein Gemisch von  $\text{BrF}_5$  und  $\text{BrF}_3$  vor.

b) Analyse des Filtrats: In der Lösung wurden qualitativ Brom, Chlor und Fluor nachgewiesen, wobei Chlor in geringen Mengen enthalten war und aus der Reaktion von  $\text{CCl}_3\text{F}$  mit  $\text{BrF}_3$  entstanden sein konnte. Das Verhältnis von Br:F wurde zu 1:1 bestimmt.

#### Brommonofluorid-Pyridin-Komplex $\text{BrF}\cdot\text{Py}$

Zu dem oben erhaltenen Filtrat wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  langsam so lange Pyridin zugetropft, bis an der Eintropfstelle kein Niederschlag mehr gebildet wurde. Anschließend wurde die Suspension noch 5 Stunden intensiv gerührt. Der Festkörper wurde durch Tieftemperaturfiltration isoliert und bei  $-40^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.  $\text{BrF}\cdot\text{Py}$  wurde als weißer Festkörper erhalten. Im zugeschmolzenen

Röhrchen erfolgte ab etwa 60°C Zersetzung, bei etwa 80°C setzte eine Gasentwicklung ein, es entstand eine klare gelb- bis orange-farbene Schmelze. BrF·Py ist sehr hydrolyseempfindlich. Es ist gut löslich in Pyridin und Acetonitril. In alkalischer Lösung erfolgt Hydrolyse unter Bildung von Bromid-, Bromat- und Fluorid-  
ionen.

Analyse: gefunden: 44,0 % Br, 10,5 % F, 45,5 % Pyridin,

Ox.-stufe des Broms + 1,1;

berechnet: 44,90 % Br, 10,67 % F, 44,43 % Pyridin,

Ox.-stufe des Broms + 1,0.

#### DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. M. Schmeißer danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Der Stiftung Volkswagenwerk und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung.

#### REFERENCES

1. O. Ruff und A. Braida, Z. anorg. allg. Chem. 214, 81 (1933).
2. L. Stein in V. Gutmann, Halogen Chemistry, Vol. 1, Academic Press London and New York, 1967, sowie dort zitierte Original-literatur.
3. H. Schmidt, H. Meinert, Angew. Chem. 71, 126 (1959).
4. T. Surles, L.A. Quarterman, H.H. Hyman, J. inorg. nucl. Chem. 35, 668 (1973).
5. E. Lehmann, D. Naumann, M. Schmeißer, Z. anorg. allg. Chem. 388, 1 (1972).
6. M. Schmeißer, P. Sartori, D. Naumann, Chem. Ber. 103, 590 (1970).

7. R.K. Steunenberg, R.C. Vogel, J. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 79, 1320 (1957).
8. M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, Chem. Ber. 101, 4214 (1968).
9. A.G. Sharpe, H.J. Emeleus, J. Chem. Soc. (London) 1948, 2135.
10. K.O. Christe, C.J. Schack, Inorg. Chem. 9, 1852 (1970).
11. R.D. Long, J.J. Martin, R.C. Vogel, Chem. Engng. Data Ser. 3, 28 (1958).
12. L. Stein, J. Amer. chem. Soc. 81, 1273 (1959).
13. H.S. Gutowsky, C.J. Hoffmann, J. Chem. Phys. 19, 1259 (1951).
14. D. Pilipovich et al., Inorg. Chem. 6, 1918 (1967).
15. H. Selig in V. Gutmann, Halogen Chemistry, Vol. 1, Academic Press London and New York, 1967.
16. D.M. Williams, J. Chem. Soc. (London) 1951, 2783.