

Zur Kenntnis der Fluoro- und Fluorhydroxoborate

Von

E. Hayek und K. Kleboth

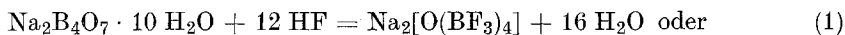
Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 1. Juli 1959)

Umsetzungen von Borax mit Flußsäure und von Ammoniumhydrogenfluorid mit Borsäure wurden auf die Bildung der angeblich existierenden Salze des komplexen Anions $[\text{O}(\text{BF}_3)_4]^{2-}$ überprüft. Es entstehen jedoch nur Fluoro- und Fluorhydroxoborate, die Existenz der „Fluoxyborate“ kann nicht bestätigt werden.

In die chemische Literatur ist aus Patentschriften¹ eine Verbindungsgruppe aufgenommen worden^{2, 3}, welche hohes theoretisches Interesse beanspruchen könnte. Es handelt sich um die Salze des Anions $[\text{O}(\text{BF}_3)_4]^{2-}$, welche zur Darstellung von BF_3 verwendet werden sollen. In diesem Anion würde Sauerstoff mit vier koordinativen Bindungen die BF_3 -Molekel angelagert haben, also einen Bindungszustand aufweisen, welcher sonst nur entfernt ähnlich im basischen Berylliumacetat Be_4OAc_6 vorliegt und eine extreme Beanspruchung seiner Elektronen bewirken müßte.

Als Darstellungsweise für solche Verbindungen wird z. B. angegeben:



Es erschien wünschenswert, diese Reaktionen zu überprüfen, von welchen

¹ C. F. Swinehart und The Harshaw Chem. Co., US-Patent Nr. 2 148 514 (1936) und US-Patent Nr. 2 196 907 (1938).

² J. H. Simons, Fluorine Chemistry, Vol I. New York 1950.

³ H. S. Booth and D. R. Martin, Boron trifluoride and Its Derivatives, New York 1949.

man erwarten müßte, daß Fluoroborat und evtl. Fluorohydroxoborat gebildet werden. Als Untersuchungsmethoden wurden von uns neben den Ausbeutebestimmungen vor allem konduktometrische Titrations und die röntgenographische Charakterisierung verwendet.

Nach *Swinehart*¹ kann nach Gl. (1) $\text{Na}_2[\text{O}(\text{BF}_3)_4]$ zur Trockne eingedampft oder auskristallisiert gewonnen werden. Schon die Überprüfung der Ausbeute an Trockensubstanz ergab nach unseren Versuchen jedoch 220 g pro Mol Borax an Stelle von 333 g bei Umsetzung nach Gl. (1). Die Ausbeute entspricht genau der Bildung von 2 NaBF_4 aus dem $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bei Verlust der überschüssigen Borsäure; dies wird auch durch das Röntgenogramm bestätigt.

Zur näheren Untersuchung, und um den Einwand zu begegnen, daß wenigstens als Zwischenprodukt $\text{Na}_2[\text{O}(\text{BF}_3)_4]$ entsteht, wurden die Reaktionsprodukte in drei hintereinander ausfallende Fraktionen getrennt. Die erste erwies sich als Borsäure, welche nur Spuren von Na und F enthielt. Beim Eindampfen zur Gewinnung der dritten Fraktion entwichen weiße Nebel. Ein Versuch, ausgehend von Borsäure und HF im Molverhältnis 1:2, zeigte, daß aus einer solchen Lösung beim Eindampfen zuerst H_3BO_3 ausfällt, diese sich aber dann wieder löst und die entstehende ölige Flüssigkeit sich bei weiterem Eindampfen unter Bildung weißer Nebel mit wechselndem B:F-Verhältnis verflüchtigt. Die Umsetzung der Ausgangsprodukte nach Gl. (1) kann daher etwa wie folgt formuliert werden:



wobei jedoch über eine Kombination zu Hydroxofluoroborsäuren und die zeitliche Verschiebung des B/F-Verhältnisses nichts ausgesagt wird.

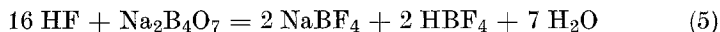
Zur Ergänzung dieses Befundes wurde eine konduktometrische Titration von Boraxlösung (0,02 m) mit n-Flußsäure durchgeführt. Die Leitfähigkeit steigt nach Zusatz von 6 Molen HF pro Mol Borax rasch an, dies ist nur mit folgender Gleichung (4) vereinbar:



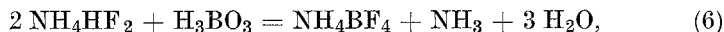
Die Bildung von $\text{Na}[\text{BF}_3\text{OH}]$ ist offensichtlich in der zunächst schwach alkalischen Boraxlösung gegenüber der Bildung von NaBF_4 , welche 8 Mole HF erfordern würde, bevorzugt. $\text{Na}_2[\text{O}(\text{BF}_3)_4]$ würde 12 HF verlangen.

Die umgekehrte Titration von Flußsäure (40proz.) mit Borax müßte bei Entstehung von $\text{Na}_2[\text{O}(\text{BF}_3)_4]$ nach Gl. (1) eine ständige Abnahme der Leitfähigkeit bis zur Erreichung eines Molverhältnisses $\text{HF}/\text{Borax} = 12$ ergeben. Anstatt dessen zeigt sich eine Konstanz nur bis zum Molverhält-

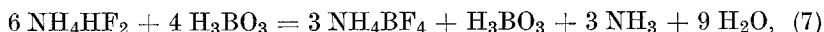
nis 16:1, welche von einem steilen Abfall gefolgt wird. Dies stimmt nur überein mit einer Reaktion nach



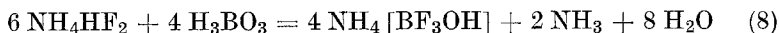
Die Umsetzung von Borsäure mit NH_4HF_2 ergibt nach *Booth* und *Rehmar*⁴



wobei die zunächst überraschende NH_3 -Entwicklung beim Vermischen der sauren Substanzen mit der starken Komplexbildung des BF_4 -Ions begründet ist. Durch Änderung des Ausgangsverhältnisses von 2:1 auf 3:2 will *Swinehart* das BF_3 -Komplexsalz nach Gl. (2) erhalten haben. Ein solches trockenes Gemisch reagiert auch nach unseren Versuchen unter Verflüssigung und NH_3 -Entwicklung. Nach Eindampfen, Trocknen bei 150° bis zur Gewichtskonstanz und Aufhören der NH_3 -Entwicklung ergibt sich ein Präparat der Zusammensetzung 12,9% N, 12,2% B, 64,4% F gegenüber den für „Ammonium-fluoxyborat“ verlangten Werten 8,7% N, 13,4% B, 70,6% F. Das Röntgenogramm zeigt die Linien des NH_4BF_4 , welches sich vorwiegend durch folgende Umsetzung bilden müßte:



wobei Ammonborate auftreten können. Die Ausbeute von 359 g pro 4 Mol = 247 g eingesetzte Borsäure würde der Bildung eines Gemenges von 3 NH_4BF_4 und HBO_2 entsprechen, sie ist um 11% höher als nach Gl. (2) zu erwarten wäre. Da sich das Röntgenogramm des $\text{NH}_4[\text{BF}_3\text{OH}]$ von dem des NH_4BF_4 wahrscheinlich ebenso wenig wie das der Na- und der K-Salze voneinander unterscheidet⁵, wäre auch folgende Umsetzung möglich:



Dies sollte jedoch eine Ausbeute von 411 g ergeben und eine Analyse von 13,6% N, 10,5% B, 55,4% F.

Somit ergab die Überprüfung der von *Swinehart* angegebenen Umsetzungen, welche zur Bildung der Salze des Komplexes $[\text{O}(\text{BF}_3)_4]^{2-}$ führen sollen, daß nicht diese, sondern Fluorborate oder Fluorhydroxoborate entstehen. Die Borfluorid-Sauerstoffkomplexsalze, insbesondere der „Natrium-Fluoxyborax“, und das entsprechende Ammoniumsalz sind daher aus der Literatur zu streichen.

⁴ H. S. Booth und S. Rehmar, *Inorganic Synthesis*, Vol. II, New York 1939.

⁵ L. J. Klinkenberg, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 56, (1937) 36.

Experimenteller Teil

Es wurden Präparate p. A. (Merck) verwendet. Das Fluor wurde als PbClF bestimmt. Im Filtrat dieser Fällung wurde nach Ausfällung des überschüssigen Pb mit H_2S dieser durch Luft verdrängt und nach Neutralisation gegen Methylorange und Zusatz von Mannit die Borsäure gegen Phenolphthalein titriert. Die Röntgenaufnahmen wurden mit $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung in einer Kamera mit 57,3 mm Durchmesser gemacht.

Die Reaktionen wurden, soweit nötig, in Platinschalen, bzw. einer Kupfer-Destillationsapparatur ausgeführt. Für die Titrationsen wurden Polyäthylenbecher und eine Plexiglasbürette verwendet, sowie eine Polyäthylen-Meßzelle.

Die Titration der 40proz. Flußsäure mit Borax erfolgte mittels Einwaagen von festem Borax (Differenzwägung), um die Konzentrationen hoch zu halten.