

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 310

Mai 1961

Heft 1-2, S. 1-120

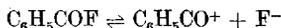
## Benzoylfluorid als ionisierendes Lösungsmittel. I

VON GERHART JANDER und LOTHAR SCHWIEGK

Mit 6 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

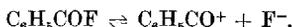
Im Rahmen von Untersuchungen an ionisierenden Lösungsmitteln wird Benzoylfluorid unter diesem Gesichtspunkt als Lösungsmittel untersucht. Die physikalischen Daten des Benzoylfluorides werden soweit bekannt zusammengestellt und teilweise erstmalig bzw. erneut bestimmt. Es wird ein Überblick über das Lösevermögen des Benzoylfluorides für anorganische und organische Stoffe gegeben. Zahlreiche Substanzen erhöhen beim Lösen in Benzoylfluorid die sehr geringe spezifische Eigenleitfähigkeit des reinen Lösungsmittels von  $\kappa_{20^\circ} = 1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bedeutend. Die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten einiger dieser Verbindungen werden bestimmt. Als Ursache der geringen Eigenleitfähigkeit des reinen Benzoylfluorides muß eine sehr geringe Eigendissoziation des Benzoylfluorides nach



angenommen werden. Entsprechend diesem Dissoziationsschema werden die in Benzoylfluorid löslichen Verbindungen in säuren-, basen- und salzanaloge Stoffe sowie in Substanzen, die in das Solvosystem des Benzoylfluorides nicht eingreifen, eingeteilt.

### Summary

The physical and solvent properties of benzoyl fluoride, acting as an ionizing solvent for many inorganic and organic compounds, have been investigated. Numerous compounds increase the poor specific self-conductivity of the pure solvent ( $\kappa_{20^\circ} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mho cm}^{-1}$ ). From the assumed small self-dissociation of pure benzoyl fluoride according to



a classification of the soluble compounds is given on the basis of their acid-base-reactions.

### I. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten wurden neben dem Lösungsmittel Wasser auch zahlreiche andere Stoffe auf ihre Eigenschaften als ionisierende Lösungsmittel untersucht<sup>1)</sup>. Besonders eingehend wurde der flüssige wasserfreie Fluorwasserstoff unter diesem Gesichtspunkt bearbeitet<sup>1)2)</sup>.

<sup>1)</sup> G. JANDER, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Berlin 1949.

<sup>2)</sup> A. F. CLIFFORD u. Mitarb., J. inorg. nucl. Chem. **5**, 57,71 76 (1958); J. Amer. chem. Soc. **79**, 4041 (1957); M. KILPATRICK u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **75**, 577 (1953); **76**, 5863, 5865 (1954); **78**, 5183, 5186 (1956).

Nachdem nun in den letzten Jahren auch begonnen wurde, die Lösungsmittleigenschaften von Benzoylchlorid<sup>3)4)</sup> und Benzoylbromid<sup>5)6)</sup> zu erforschen, war es von besonderem Interesse, Genaueres über das Bindeglied Benzoylfluorid  $C_6H_5COF$  zwischen dem Fluorwasserstoff und den bisher untersuchten Benzoylverbindungen zu erfahren.

Die Angaben in der Literatur über Benzoylfluorid beschränkten sich auf die Methoden zur Darstellung, ferner waren einige der physikalischen Daten des Benzoylfluorides veröffentlicht. Da Aussagen über das Verhalten des Benzoylfluorides als Lösungsmittel im allgemeinen und als ionisierendes Lösungsmittel im besonderen noch nicht vorlagen, war es das Ziel, diese Lücke zu schließen. Mit Hilfe konduktometrischer, potentiometrischer und präparativ-analytischer Methoden wurde das Verhalten des Benzoylfluorides als ionisierendes Lösungsmittel untersucht.

## II. Darstellung und Reinigung von Benzoylfluorid

Die Darstellung des Benzoylfluorides erfolgte nach einer Vorschrift von MASCHENTSEW<sup>7)</sup> aus Kaliumfluorid und Benzoesäureanhydrid durch thermische Zersetzung. Das so erhaltene Rohprodukt sowie bereits verwendetes Benzoylfluorid wurde durch mehrfache fraktionierte Vakuumdestillation, teilweise ausgeführt über Lithiumhydrid, gereinigt. Dabei wurde ein farbloses wasserklares Produkt erhalten, das sich in Glasgefäßen aufbewahren ließ.

Wenn man die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Benzoylfluorides als Kriterium für seine Reinheit ansieht, so ist der Reinheitsunterschied zwischen dem Durchschnittswert des Reinproduktes aus der Synthese mit  $\kappa_{20^\circ} = 1 - 2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und dem aufgearbeiteten Produkt mit  $\kappa_{20^\circ} < 6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  nicht sehr erheblich. Bei den durchgeführten konduktometrischen Titrationsen liegen spezifische Leitfähigkeiten von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  vor. Es war also möglich, aufgearbeitetes Benzoylfluorid erneut als Lösungsmittel zu verwenden; dagegen wurde bei Bestimmungen von spezifischen Leitfähigkeiten frisch durch Synthese gewonnenes Benzoylfluorid als Lösungsmittel eingesetzt.

Der kleinste gemessene Wert der spezifischen Eigenleitfähigkeit des Benzoylfluorides,  $\kappa_{20^\circ} = 1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , wurde dadurch erhalten, daß zu dem im Leitfähigkeitsgefäß befindlichen Benzoylfluorid Lithiumhydrid zugesetzt wurde. Ohne äußerlich erkennbare Reaktion nahm die Leitfähigkeit innerhalb von 24 Stunden von  $1 \cdot 10^{-7}$  auf  $1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

3) V. GUTMANN u. Mitarb., Mh. Chem. 88, 216, 292, 404 (1957).

4) RAM CHAND PAUL u. GURDEV SINGH, Curent Sci. 26, 391 (1957).

5) V. GUTMANN u. K. UTVARY, Mh. Chem. 89, 186 (1958).

6) K. UTVARY, IUPAC-Kongreß München, Vortrag A 614 (1959).

7) A. I. MASCHENTSEW, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15, 915 (1945).

ab und blieb dann konstant. Vermutlich waren in dem Benzoylfluorid trotz vorhergegangener Destillation über Lithiumhydrid noch ganz geringe Spuren von Fluorwasserstoff gelöst, die mit dem Lithiumhydrid zu unlöslichen Produkten reagierten. Diese Ansicht steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß beim Aufbewahren des Lösungsmittels in Glasgefäßen die spezifische Leitfähigkeit im Laufe von Monaten geringfügig aber merkbar abnahm.

### III. Physikalische Eigenschaften von Benzoylfluorid

In Tab. 1 sind die physikalischen Daten des Benzoylfluorides zusammengestellt:

Tabelle 1  
Physikalische Eigenschaften von  $C_6H_5COF$

Zur experimentellen Bestimmung der einzelnen Größen: Der Schmelzpunkt wurde durch die Aufnahme der Abkühlungs- und Erwärmungskurve bestimmt; die Temperaturmessung erfolgte mit einem in  $1/10^\circ$  geteilten Hg-Thermometer. Die Dielektrizitätskonstante wurde mit einem Dipolmeter DM 01 nach Dr. SLEVOGT der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten Wessobrunn/Oberbayern und der dazugehörigen Meßzelle MFL 3/s bestimmt; die Meßfrequenz betrug 1,8 MHz.

Molekulargewicht . . . . .	124,11
Schmelzpunkt . . . . .	$-28,5^\circ C^*)$
Siedepunkt . . . . .	$155^\circ C^8), 155-156^\circ C^7)$ $155-157^\circ C^9)$ $Kp_{12} = 46^\circ C^*)$
Dichte . . . . .	$d_{18}^{18} = 1,155^7)$ $D_4^{20} = 1,1490^*)$ $n_D^{15} = 1,4988^7)$
Brechungsindex . . . . .	$\epsilon_{20^\circ} = 22,7^*)$
Dielektrizitätskonstante . . . . .	
Spezifische Leitfähigkeit (kleinster gemessener Wert) . . . . .	$\approx_{20^\circ} = 1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Molvolumen ( $20^\circ$ ) . . . . .	$108,0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$
RAMAN-Spektrum . . . . .	siehe <sup>10)11)</sup>

\*) Eigene Messung.

### IV. Löslichkeit in Benzoylfluorid

In der folgenden Zusammenstellung wird eine Übersicht über die Löslichkeit verschiedener anorganischer und organischer Verbindungen in Benzoylfluorid gegeben. Wegen der besonderen Bedeutung der Fluoride und der Benzoylverbindungen im Solvosystem Benzoylfluorid wurden besonders die zu diesen beiden Gruppen gehörenden Verbindungen auf ihre Löslichkeit untersucht.

Keine sichtbare Löslichkeit zeigen:

LiF, NaF, KF, CsF,  $NH_4F$ , NaF·HF,  $AgF$ , TlF,  $CaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $SnF_4$ ,  $ZrF_4$ ,  $SbF_3$ , NaCl, KCl,  $NH_4Cl$ , KBr, LiOH, MgO,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_3PO_4$ , LiH.

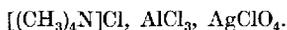
<sup>8)</sup> Kinetic Chemicals Inc., A. P. 2062743 u. A. P. 2005710.

<sup>9)</sup> C. G. SWAIN u. C. B. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. **75**, 246 (1953).

<sup>10)</sup> H. SEEWANN-ALBERT u. L. KAHOVEC, Acta physica austriaca **1**, 352 (1948).

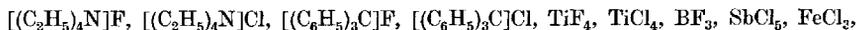
<sup>11)</sup> E. HERZ, L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **74**, 253 (1943).

Folgende Verbindungen sind schwer löslich, jedoch erhöhen sie die elektrische Leitfähigkeit des Benzoylfluorides:



In Benzoylfluorid sind löslich:

a) die Lösungen zeigen eine mehr oder minder gute elektrische Leitfähigkeit:



b) die Lösungen besitzen keine elektrische Leitfähigkeit:



Die meisten flüssigen organischen Verbindungen sind mit Benzoylfluorid mischbar. Die Lösungen von:

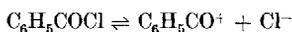
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  zeigen keine gegenüber der Eigenleitfähigkeit gesteigerte Leitfähigkeit; dagegen verursachen Triäthylamin und Pyridin eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit des Benzoylfluorides.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Benzoylfluorid nur ein sehr begrenztes Lösevermögen für heteropolar aufgebaute Verbindungen besitzt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem hohen Wert des Molvolumens des Benzoylfluorides von  $108 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  ( $20^\circ$ ). Bekanntlich gilt die Regel, daß ein Stoff ein um so besseres Lösevermögen für Ionenverbindungen besitzt, je kleiner sein Molvolumen ist (z. B. Wasser  $18 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ). Dagegen löst Benzoylfluorid anorganische homöopolare Verbindungen recht gut, desgleichen organische Substanzen. Die beim Wasser und vielen anderen ionisierenden Lösungsmitteln gemachten Beobachtungen, daß die Löslichkeit von den Kaliumsalzen zu den Tetraalkylammoniumsalzen zunimmt und innerhalb der Tetraalkylammoniumsalze sich mit wachsender Größe der Alkylreste weiter steigert, gilt auch für Benzoylfluorid. So sind die Kaliumhalogenide unlöslich, die Tetramethylammoniumsalze sind noch schwer löslich, doch zeigen ihre Lösungen bereits eine elektrische Leitfähigkeit, während die Tetraäthylammoniumverbindungen gut löslich sind und die Lösungen eine bedeutende Leitfähigkeit besitzen.

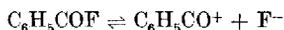
## V. Die Eigenleitfähigkeit des Benzoylfluorides und sein Ionisationsvermögen als Solvens

Benzoylfluorid besitzt bei  $20^\circ\text{C}$  eine spezifische Eigenleitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Diese Restleitfähigkeit, die sich durch weitere Reinigung nicht vermindern ließ, dürfte ebenso wie die Eigenleitfähigkeit des Wassers und der anderen ionisierenden Lösungsmittel durch

eine sehr geringe Eigendissoziation zu erklären sein. In Analogie zu dem Verhalten des Benzoylchlorides, in dem nach GUTMANN und TANNENBERGER<sup>3, S. 216</sup>) eine Eigendissoziation entsprechend der Gleichung



stattfindet, dürfte die Eigendissoziation des Benzoylfluorides nach



erfolgen. Allerdings ist es durchaus möglich, daß die Benzoyl- und Fluoridionen durch Anlagerung von Lösungsmittelmolekeln solvatisiert sind.

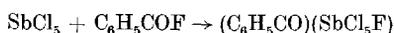
Für ein ionisierendes Lösungsmittel ist es charakteristisch, daß in ihm gelöste Stoffe in Ionen dissoziieren und dadurch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit weit über die Eigenleitfähigkeit des reinen Lösungsmittels hinaus verursachen. Unter diesem Gesichtspunkt ist von besonderem Interesse das Verhalten der säuren- und basenanalogen Verbindungen sowie der salzanaloge Stoffe. Entsprechend dem postulierten Eigendissoziationsschema des Benzoylfluorides sind alle Stoffe, die beim Lösen die Benzoylionenkonzentration erhöhen als säurenanaloge Verbindungen und alle Substanzen, die die Fluoridionenkonzentration erhöhen als Basenanaloge anzusprechen. Bei der Reaktion von Stoffen dieser beiden Verbindungsgruppen miteinander bilden sich in einer neutralisationsanalogen Umsetzung die salzanaloge Stoffe.

### A. Säurenanaloge Verbindungen

Die Gruppe der einfachen organischen Benzoylverbindungen — Benzoesäure, Benzoylchlorid und -bromid —, die entsprechend ihrer Konstitution möglicherweise als echte säurenanaloge Verbindungen in Benzoylfluorid fungieren könnten, erhöhen, wie schon erwähnt, die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels nicht. Durch konduktometrische Titrations mit basenanalogen Stoffen ließ sich zeigen, daß diese Verbindungen keine säurenanalogen Eigenschaften besitzen. Im Solvens Benzoylfluorid verhalten sich also diese Substanzen analog den Alkoholen im Solvosystem Wasser. Dagegen ist Benzoylperchlorat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{ClO}_4)$  eine säurenanaloge Verbindung in Benzoylfluorid. Weiterhin konnten unter den Halogenverbindungen der Elemente der III. bis V. Gruppe des Periodensystems und ihren Addukten mit Benzoylfluorid und Benzoylchlorid einige Stoffe mit säurenanalogen Eigenschaften aufgefunden werden; so Antimonpentachlorid und die beiden sich von ihm ableitenden echten Säurenanalogen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{SbCl}_5\text{F})$  und ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{SbCl}_6)$  sowie Titanetrafluorid und Titanetrachlorid, das jedoch stets in Form des leichter zu handhabenden ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{TiCl}_5)$  verwendet wurde, und

Bortrifluorid. Die spezifischen Leitfähigkeiten dieser Verbindungen mit Ausnahme des Bortrifluorides sind in Abb. 1 dargestellt.

Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit des Antimonpentachlorides traten Schwierigkeiten dadurch auf, daß die Leitfähigkeit sich als stark zeitabhängig erwies und Parallelmessungen dadurch nur schlecht reproduzierbare Werte ergaben. Es wurde eine Kurvenschar erhalten, in die sich die ebenfalls zeitabhängigen Leitfähigkeitswerte der echten säureanalogen Verbindungen  $(C_6H_5CO)(SbCl_5F)$  und  $(C_6H_5CO)(SbCl_6)$  zwanglos einordnen ließen. Die Beobachtung, daß die spezifischen Leitfähigkeiten dieser drei Verbindungen identisch sind, ist durchaus verständlich, denn der potentielle Elektrolyt  $SbCl_5$  reagiert mit dem Lösungsmittel nach



wobei das gebildete echte Säureanaloge primär als Niederschlag ausfällt und sich dann allmählich im Lösungsmittel wieder löst. Weiterhin werden, wie in einer folgenden Veröffentlichung durch präparativ-

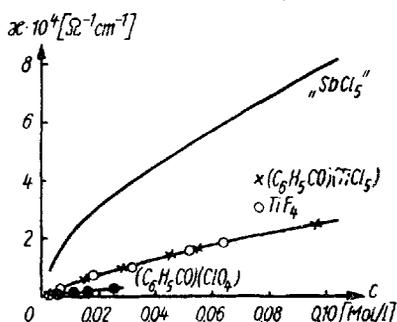


Abb. 1. Spezifische Leitfähigkeit säureanaloger Verbindungen in Benzoylfluorid bei 20 °C

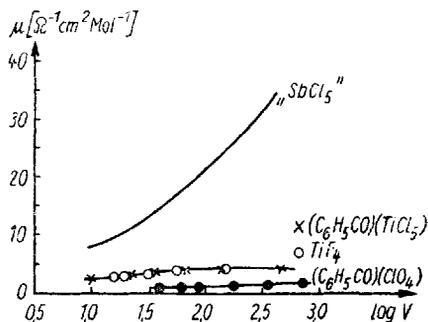


Abb. 2. Molare Leitfähigkeit säureanaloger Verbindungen in Benzoylfluorid bei 20 °C

analytische Untersuchungen im Anschluß an konduktometrische Titrationsen gezeigt werden wird, die Anionen  $(SbCl_6)^-$  und  $(SbCl_5F)^-$  durch das Lösungsmittel Benzoylfluorid partiell solvolysiert, so daß alle drei untersuchten Sb-Verbindungen in weitgehend gleicher Form im Lösungsmittel gelöst vorliegen dürften. Aus diesem Grunde wurden in Abb. 1 als spezifische Leitfähigkeit des „ $SbCl_5$ “ die größten gemessenen Leitfähigkeiten der drei untersuchten Sb-Verbindungen eingetragen.

Wie man aus Abb. 1 ersieht, sind die spezifischen Leitfähigkeiten von  $TiF_4$  und  $(C_6H_5CO)(TiCl_5)$  identisch. Diese Beobachtung ist nicht erstaunlich, denn bei analytischen Untersuchungen ergab sich, daß die mit  $(C_6H_5CO)(TiCl_5)$  gebildeten salzanaloge Verbindungen nur noch

spurenweise Chlor enthalten, d. h. sie wurden also durch Reaktion mit dem Lösungsmittel quantitativ in das Fluorid überführt.

Nachdem sich Titantetrafluorid als säurenanaloge Substanz erwiesen hatte, wurde unter diesem Gesichtspunkt auch das Zirkontetrafluorid untersucht. Es zeigte sich jedoch, daß Zirkontetrafluorid unlöslich ist und keine säurenanalogen Eigenschaften im Solvosystem Benzoylfluorid hat. Diese Veränderung vom  $\text{TiF}_4$  zum  $\text{ZrF}_4$  entspricht dem Verhalten dieser Verbindungen in der Chemie des Wassers, wo das  $\text{TiF}_4$  ebenfalls bedeutend reaktionsfähiger ist als das  $\text{ZrF}_4$ .

Weiterhin ergibt sich aus Abb. 1, daß das Antimonpentachlorid die bei weitem größte spezifische Leitfähigkeit der untersuchten säurenanalogen Stoffe besitzt. Noch klarer kommt dies zum Ausdruck, wenn man die molaren Leitfähigkeiten  $\mu$  ( $= \kappa \cdot 1000/c$ ) gegen den Logarithmus der Verdünnung ( $V = 1/c$ ) aufträgt. Dies ist in Abb. 2 erfolgt.

Die molare Leitfähigkeit einer Substanz wird durch die Wanderungsgeschwindigkeit der gebildeten Ionen, die Größe der Solvatation und viele andere Einflüsse bestimmt; die Größenordnung der molaren Leitfähigkeit dürfte jedoch im allgemeinen durch den Dissoziationsgrad gegeben sein. So läßt sich aus der Größe der  $\mu$ -Werte die relative Säurestärke grob abschätzen. Es ergibt sich, daß das Antimonpentachlorid die stärkste der untersuchten Säuren im Solvosystem Benzoylfluorid darstellt; während die anderen untersuchten säurenanalogen Verbindungen bedeutend schwächer sein dürften.

Die Leitfähigkeiten von Bortrifluorid wurden in Abb. 1 und 2 nicht aufgenommen. Bortrifluorid löst sich in Benzoylfluorid, jedoch raucht die Lösung an der Luft sehr stark, d. h. das Bortrifluorid wird von der Lösung relativ leicht wieder abgegeben. Es kann also angenommen werden, daß Bortrifluorid weitgehend nur physikalisch gelöst im Benzoylfluorid vorliegt; jedoch erhöht es die Eigenleitfähigkeit des Benzoylfluorides. Die spezifische Leitfähigkeit einer 0,042 molaren Lösung wurde zu  $7,5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bestimmt, woraus sich  $\mu = 1,8$  ergibt. Diese geringe Leitfähigkeit dürfte auf eine teilweise Bildung der echten säurenanalogen Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{BF}_4)$  aus dem potentiellen Elektrolyten  $\text{BF}_3$  zurückzuführen sein. Versuche, aus derartigen Lösungen das gebildete Benzoyltetrafluoroborat durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum zu isolieren, schlugen fehl; es muß angenommen werden, daß sich das Gleichgewicht zwischen  $\text{BF}_3$  (physikalisch gelöst) und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{BF}_4)$  dabei quantitativ zum  $\text{BF}_3$  verschiebt. Die Existenz derartiger Acylfluoroborate wurde bereits von SEEL<sup>12)</sup> am Beispiel des  $(\text{CH}_3\text{CO})(\text{BF}_4)$  aufgezeigt.

<sup>12)</sup> F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 331 (1943).

### B. Basenanaloge Verbindungen

Für die beiden untersuchten löslichen echten basenanalogen Verbindungen Tetraäthylammoniumfluorid und Triphenylfluormethan sind die spezifischen und molaren elektrischen Leitfähigkeiten in Abb. 3 und 4 dargestellt.

Wie man sieht, verhalten sich die beiden Substanzen in ihrer Leitfähigkeit vollkommen unterschiedlich. Während die Lösung des Tetraäthylammoniumfluorides eine recht bedeutende Leitfähigkeit besitzt, ist die Leitfähigkeit des Triphenylfluormethans außerordentlich gering. Zieht man daraus Rückschlüsse auf die Basenstärke, so muß das Tri-

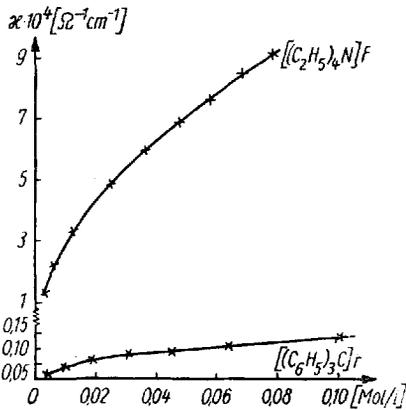


Abb. 3. Spezifische Leitfähigkeit basenanaloger Verbindungen in Benzoylfluorid bei 20 °C

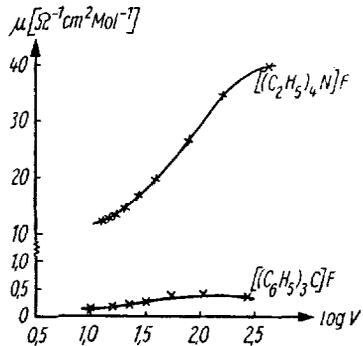


Abb. 4. Molare Leitfähigkeit basenanaloger Verbindungen in Benzoylfluorid bei 20 °C

phenylfluormethan als extrem schwache und das Tetraäthylammoniumfluorid als verhältnismäßig starke basenanaloge Verbindung bezeichnet werden.

In vielen ionisierenden Lösungsmitteln verhalten sich Amine als potentielle Basenanalogue. Wie in einer folgenden Veröffentlichung durch neutralisationsanaloge Umsetzungen am Beispiel des Triäthylamins und Pyridins gezeigt werden wird, gilt das auch für das Solvens Benzoylfluorid. Da jedoch die spezifischen Leitfähigkeiten beider Amine in Benzoylfluorid recht gering sind (etwa 1–2 Zehnerpotenzen größer als die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels) und sich die Leitfähigkeiten nur sehr langsam einstellen, wurde auf eine Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit der Amine verzichtet.

### C. Salzanaloge Verbindungen

In den Abb. 5 und 6 sind die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten einiger salzanaloger Verbindungen dargestellt. Wie man sieht, besitzen diese Verbindungen recht bedeutende Leitfähigkeiten, die teilweise weit über den Leitfähigkeitswerten der säuren- und basenanalogen Substanzen liegen.

Aus den Leitfähigkeitsuntersuchungen ergibt sich, daß zahlreiche Verbindungen beim Lösen in Benzoylfluorid die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels stark erhöhen, also beim Lösen in Ionen dissoziieren. Demgemäß muß das Benzoylfluorid der Gruppe der ionisierenden Lösungs-

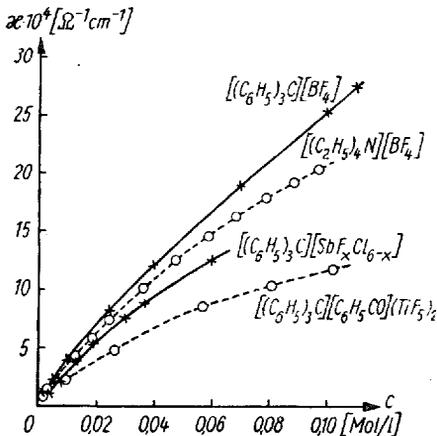


Abb. 5. Spezifische Leitfähigkeit salzanaloger Verbindungen in Benzoylfluorid bei 20 °C

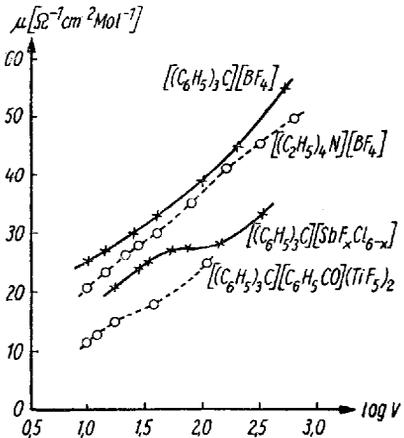


Abb. 6. Molare Leitfähigkeit salzanaloger Verbindungen in Benzoylfluorid bei 20 °C

mittel zugerechnet werden. Über das Auftreten von neutralisationsanalogen Umsetzungen in Benzoylfluorid, einem weiteren Charakteristikum für ein ionisierendes Solvens, wird in einer folgenden Veröffentlichung berichtet werden.

### VI. Experimentelles Leitfähigkeitsmessungen

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde ein Gefäß aus Jenaer Glas mit einem inneren Durchmesser von 25 mm verwendet, das mit drei Schliffhülsen (2 NS 29, 1 NS 14,5) versehen war. Als Elektroden dienten zwei blanke Platinplatten der Größe 10 × 20 mm, die fest in das Gefäß eingeschmolzen waren. Sämtliche Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt. Die Temperaturkonstanz wurde durch Eintauchen des Leitfähigkeitsgefäßes in einen Ultrathermostaten gewährleistet. Die Widerstandsmessung erfolgte mit einer PHILIPS-Meßbrücke GM 4249 bei einer Wechselstromfrequenz von 1000 Hz. In der Regel wurden die Messungen mit 20 ml Lösungsmittel durchgeführt. Für diese Bedingungen

wurde die Zellkonstante (Widerstandskapazität) des Gefäßes mit 0,1 n und 0,01 n wäßriger  $\text{KCl}$  sowie mit gesättigter  $\text{CaSO}_4$ -Lösung zu  $0,144 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

Die Untersuchungen gingen so vor sich, daß Benzoylfluorid (20 ml) in das Leitfähigkeitsgefäß eingefüllt und zur Reinheitskontrolle die spezifische Leitfähigkeit bestimmt wurde. Anschließend wurden die bei der Untersuchung beteiligten Stoffe, im allgemeinen in fester Form, in einigen Fällen jedoch auch als Lösungen in Benzoylfluorid, durch die Schliffhülsen in das Gefäß eingebracht. Um den Lösevorgang zu beschleunigen, wurde das Meßgefäß häufig geschüttelt. Die Leitfähigkeiten stellten sich in der Regel innerhalb von maximal 30 Minuten nach jeder Zugabe konstant ein.

### Präparative Darstellungen

**Triphenylfluormethan:** Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von BLICKE<sup>13)</sup> aus Triphenylcarbinol und Acetylfluorid, F.  $103-4^\circ$  (aus Petroläther), Analyse: gefunden C: 86,9%, H: 6,1, F: 7,2, berechnet für  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]\text{F}$ : C: 87,0, H: 5,8, F: 7,2. Das als Ausgangsprodukt erforderliche Acetylfluorid (Кр.  $20-22^\circ$ ) wurde nach Angaben von MASCHENTSEV<sup>14)</sup> aus Essigsäureanhydrid und Kaliumfluorid erhalten und sofort zur Synthese des Triphenylfluormethans eingesetzt.

**Tetraäthylammoniumfluorid:** Die Darstellung wurde durch Zusammengeben äquivalenter Teile der wäßrigen Lösungen der Komponenten Flußsäure und Tetraäthylammoniumhydroxyd versucht. Die so erhaltene konzentrierte wäßrige Lösung von Tetraäthylammoniumfluorid wurde eingeengt und dann über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei  $100^\circ$  getrocknet. Dabei wurde ein festes Produkt der Zusammensetzung  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{F} \cdot \text{HF}$  erhalten. Bei dem scharfen Trocknungsprozeß scheint sich also Tetraäthylammoniumfluorid unter partieller Zersetzung zu einem HF-Solvat umzulagern. Wurde das Einengen der konzentrierten Lösung nicht bei  $100^\circ$ , sondern unter sonst gleichen Bedingungen bei  $20^\circ$  genügend lange durchgeführt, so wurde das Dihydrat der gesuchten Verbindung erhalten. Die Darstellung von reinem Tetraäthylammoniumfluorid gelang nicht. Das erhaltene Dihydrat war in Benzoylfluorid gut löslich. Zur Darstellung einer Lösung von Tetraäthylammoniumfluorid in Benzoylfluorid wurde das Dihydrat in Benzoylfluorid gelöst unter gleichzeitigem Zusatz von Lithiumhydrid. Dieses sollte das frei werdende Hydratwasser entweder direkt unter Bildung von Wasserstoff und Lithiumhydroxyd abfangen, oder aber mit dem bei der Hydrolyse von Benzoylfluorid entstehenden Fluorwasserstoff reagieren ( $\text{LiH}$ ,  $\text{LiOH}$  und  $\text{LiF}$  sind in Benzoylfluorid praktisch unlöslich). Bei dem Lösevorgang erfolgte eine starke Wasserstoffentwicklung; nach deren Beendigung wurde von dem Niederschlag abgesaugt. Es ergab sich eine ziemlich viskose klare Lösung. Die analytische Untersuchung dieser Lösung zeigte, daß 1 ml der Lösung 1,65 mMol (= 246 mg) Tetraäthylammoniumfluorid und daneben Benzoesäure gelöst enthielt. Da, wie erwähnt, die Benzoesäure nicht in das Solvosystem des Benzoylfluorides eingreift, konnte die erhaltene Lösung ohne weiteres zu Titrationen verwendet werden. Schwierigkeiten traten nur bei der präparativen Darstellung von Reaktionsprodukten mit Tetraäthylammoniumfluorid auf.

**Benzoylhexachloroantimonat (V):** Die Verbindung wurde durch Vereinigung äquivalenter Mengen der beiden in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Komponenten Antimonpentachlorid und Benzoylchlorid erhalten; dabei bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der nach einiger Zeit abgesaugt und mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen

<sup>13)</sup> F. F. BLICKE, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1515 (1924).

<sup>14)</sup> A. I. MASCHENTSEV, Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] **14**, 816 (1941).

wurde. Nach Trocknung im Vakuum bei Raumtemperatur wurde ein fast reinweißes Produkt erhalten, F. 107°, Analyse: gefunden C: 18,8%, Sb: 27,5, Cl: 48,7; berechnet für  $(C_6H_5CO)(SbCl_6)$ : C: 19,1, Sb: 27,7, Cl: 48,4.

Benzoylmonofluoropentachloroantimonat(V): Die Darstellung erfolgte durch direkte Vereinigung der Komponenten. Antimonpentachlorid wurde in überschüssiges Benzoylfluorid eingebracht, es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der umgehend abgesaugt, mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und dann getrocknet wurde. Analyse: gefunden C: 21,0%, Sb: 29,4, F: 4,6, Cl: 42,8; berechnet für  $(C_6H_5CO)(SbCl_5F)$ : C: 19,9%, Sb: 28,8, F: 4,5, Cl: 41,9.

$TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ : Diese Verbindung wurde bereits von BERTRAND<sup>15)</sup> beschrieben (F. 65°) und von ihm als reines Addukt formuliert. Nach unserer Auffassung muß der Verbindung eine bimolekulare Struktur zugeschrieben werden; die Gründe für diese Annahme werden in einer folgenden Veröffentlichung mitgeteilt. Die Darstellung erfolgte durch Vereinigung der beiden in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Komponenten. Während die Ausgangslösungen farblos waren, färbte sich die Mischung sofort gelb; nach einiger Zeit erfolgte plötzliche Auskristallisation der gesuchten Komponenten unter Abgabe einer recht bedeutenden Kristallisationswärme. Das Produkt wurde scharf abgesaugt und im Vakuum getrocknet. F. 65–66°, Analyse: gefunden Ti: 15,3%, Cl: 53,5 berechnet für  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ : Ti: 14,5, Cl: 53,6.

Benzoylperchlorat: wurde nicht in Substanz isoliert, sondern nur als benzolische Lösung dargestellt. Dazu wurde eine Lösung von Silberperchlorat in Benzol mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid versetzt; es bildete sich sofort quantitativ ein Niederschlag von Silberchlorid, der sich nach kurzem Schütteln sehr gut absetzte. Die überstehende gelbrote Lösung von Benzoylperchlorat in Benzol wurde für die Untersuchungen verwendet. Bei den Untersuchungen mit Benzoylperchlorat mußten infolgedessen dem Lösungsmittel Benzoylfluorid geringe Mengen Benzol (maximal 10 Vol.-%) zugesetzt werden. Es konnte gezeigt werden, daß dieser Benzolzusatz keinen Einfluß auf das Solvosystem des Benzoylfluorides besitzt.

Bei der Durchführung dieser Arbeit wurden wir großzügig durch ERP-Mittel sowie durch Mittel der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

<sup>15)</sup> A. BERTRAND, Bull. Soc. chim. France [2] **34**, 631 (1880).

*Berlin-Charlottenburg, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1960.