

EINE NEUE METHODE ZUR BESTIMMUNG VON BORTRIFLUORID IN KOMPLEXEN UND REAKTIONSGEMISCHEN

Von

Z. CSÚRÖS, GY. DEÁK, L. FENICHEL und A. KALMÁR-TÖRÖK

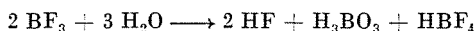
Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 30. Juni, 1963)

Die aus Bortrifluorid und organischen Verbindungen gebildeten Komplexe werden immer häufiger als Katalysatoren benützt, weshalb die Ausarbeitung einer Methode interessieren dürfte, mit deren Hilfe der Bortrifluoridgehalt der Komplexe bzw. Reaktionsgemische schnell und relativ genau ermittelt werden kann. Die aus der Literatur bekannten Methoden können nicht als geeignet betrachtet werden, weil sie kompliziert und nur auf einige Komplexe anwendbar sind. Die meisten haben elementaranalytischen Charakter und bestimmen die in den Komplexen anwesenden Fluor- und Bormengen. WHERRY und CHAPIN [1] ermittelten das Bor als Borsäure titrimetrisch mit Lauge in Gegenwart von Glycerin, indem sie das störende Fluor als Bleifluorid eliminierten. BOWLUS und NIEWLAND [2] erwärmten eine Probe mit rauchender Salpetersäure in einem geschlossenen Rohr und titrierten die Borsäure dann in Gegenwart von Mannit. PFLAUM und WENZKE [3] führten das Aufschließen in einer Parr-Bombe mit Hilfe eines oxidierenden Gemisches (Natriumperoxyd, Kaliumchlorid und Zucker) durch. Die Schmelze bzw. die wäßrige Lösung der zersetzten Probe enthielt große Mengen von Alkalihydroxid und Carbonat, die das Abscheiden des Fluorids in Form von Calciumfluorid verhinderten. Die Hydroxyde und Carbonate wurden deshalb durch Kochen mit Ammoniumchlorid zersetzt, die Fluoridionen danach gefällt, der Ammoniumionüberschuß durch Kochen mit Alkali entfernt, die Lösung neutralisiert und der Borsäuregehalt mit Hilfe der Mannittitration ermittelt. Nach dieser Methode wurden die Komplexe des Methylacetats und Äthylacetats untersucht.

Die Methode WALTERS und MILLER [4] beruht auf der Neigung des Bortrifluorids zur Komplexbildung. Durch Einwirkung von Natriumfluorid auf den Bortrifluoridkomplex einer organischen Verbindung entsteht Natriumtetrafluorborat. Dies kann bis 200–300° C ohne wahrnehmbare Zersetzung erhitzt werden, und wenn sich die organische Komponente bei der genannten Temperatur vollkommen entfernen läßt, kann die Menge des Bortrifluorids aus der Gewichtszunahme berechnet werden. Die Autoren bestimmten den Bortrifluoridgehalt des Bortrifluoridätherats nach dieser Methode mit einer Genauigkeit von 5%. Andere Komplexe wurden nicht untersucht, bzw. Daten nicht publiziert.

Da sich das Bortrifluorid in Wasser zersetzt — vermutlich nach der



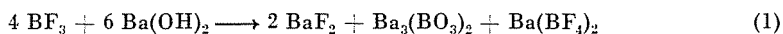
Gleichung, können in Gegenwart von Mannit wahrscheinlich alle sauren Zeretzungsprodukte mit Lauge titriert werden. WICHTERLE [5] — führte solche Bestimmungen durch, teilte aber Einzelheiten nicht mit.

Nach Durchsicht der in der Literatur auffindbaren Daten wollten wir zuerst die Natriumfluorid- bzw. die direkte Titriermethode eingehender untersuchen, um festzustellen, ob sich diese Methoden zur Analyse von Komplexen verschiedener Typen eignen.

Direkte Titration des Bortrifluorids

Der erste Teil unserer Arbeit befaßte sich mit der Darstellung von Komplexen mit verschiedenen Funktionsgruppen (alkoholische Hydroxyl-, aromatische Aldehyd-, aliphatische Carboxyl-, aliphatische Äther-, hydroaromatische Äther-, Säureanhydrid-, aliphatische und aromatische Ester- und aliphatische Nitril-Gruppen). Die Komplexe wurden durch Destillation bzw. Kristallisation gereinigt und in kurzer Zeit verbraucht.

Im weiteren wünschten wir festzustellen, ob die Gleichung



für den Laugenverbrauch bei der Titrierung der Komplexe mit Lauge in Gegenwart von Mannit gültig ist, bzw. ob Unterschiede zwischen den Komplexen bestehen? Die Titrierungen wurden in Gegenwart von Phenolphthalein mit 0,1 n $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung durchgeführt, wobei wir feststellten, daß zum Erreichen eines scharfen Farbumschlags von der 10%igen neutralisierten Mannitlösung Mengen zu nehmen sind, die ein Mannit: Komplex-Verhältnis von mindestens 5 : 1 erzielen lassen.

Da die Komplexe mit Wasser sehr heftig reagieren und sich dabei Bortrifluorid ausscheiden kann, mußten die Einwagen anders als üblich durchgeführt werden. Nach längeren Versuchen bewährte sich die Methode, den Komplex in ein Glasgefäß mit Glasverschluß einzuwiegen und dann auf Wasser zu setzen, das sich in einem Erlenmeyer Kolben befand. Der verschlossene Kolben wurde danach gut geschüttelt und der Inhalt mit Natriumhydroxyd titriert. Zunächst wurde untersucht, ob die Reaktion (1) bzw. die Zersetzung des Bortrifluorids eine Momentanreaktion ist. Es wurde festgestellt, daß eine aus derselben Stammlösung genommene Probe nach 24 Stunden weniger Lauge verbraucht. Zur Klärung dieser Frage wurden zwei Meßserien durchgeführt.

In der ersten Serie wurden aliquote Teile aus der wäßrigen Stammlösung des ätherischen Komplexes verschieden lange Zeit unter dem Rückflußkühler

gekocht und nach Abkühlen in der üblichen Weise titriert. Bei der zweiten Meßserie wurde nicht erwärmt, dagegen wurde die Gestaltung des Laugenverbrauches längere Zeit — 200 Stunden lang — verfolgt. Die Resultate der Titrationen ergaben, daß sich die Menge der verbrauchten Lauge zunächst in beiden Fällen vermindert, bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen aber schneller zunimmt (s. Abb. 1 und 2); der Laugenverbrauch hat demnach in beiden Fällen ein Minimum. Im weiteren wurden die Titrationen — unter Berücksichtigung der obigen Erscheinungen — unmittelbar nach Zubereiten der Lösung durchgeführt.

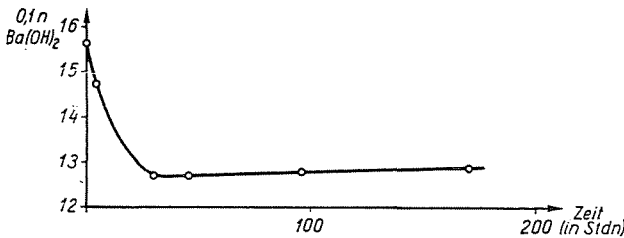


Abb. 1. Die zeitabhängige Änderung der zur Neutralisation der wäßrigen Lösung des Bortrifluoridätherats notwendigen Laugenmenge

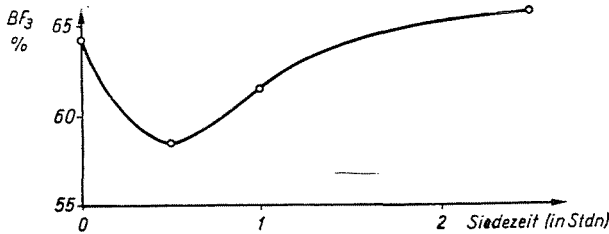


Abb. 2. Die Abhängigkeit des gemessenen Bortrifluoridätherats von der Siedezeit der wäßrigen Komplexlösung

Bei der beschriebenen Untersuchung der verschiedenen Komplexe wurde festgestellt, daß die anhand der Versuchsdaten aus Gleichung (1) berechneten Daten stets größer waren als die aus der Zusammensetzung der Komplexe berechneten. Die Ursache hierfür ist — unserer Meinung nach — darin zu suchen, daß die Reaktion nicht der Gleichung (1) folgt, oder daß sie nicht vollkommen abspielt. Wenn man den Durchschnitt der gefundenen Prozentwerte mit dem berechneten Wert dividiert, bekommt man unterschiedliche Faktoren für die verschiedenen Komplexe (s. Tabelle I).

Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen die Werte der Faktoren ausnahmslos zwischen 1,37 und 1,72. Es ist bemerkenswert, daß die Faktoren des Äthyläthers und Tetrahydrofurans nahezu gleich sind (1,72 bzw. 1,67), und es ist erdenklich, daß die Faktoren der einzelnen Verbindungsgruppen die gleichen Werte haben. Bei der Analyse des essigsäuren Komplexes bereitete es Schwierigkeiten, daß zusammen mit dem Bortrifluorid auch die Säurekomponente

titriert wurde. Aus diesem Grunde wurde an einer Extraprobe der Acetylgehalt ermittelt und der aus diesem berechnete Essigsäuregehalt bei der Berechnung des Bortrifluoridgehaltes berücksichtigt. Mit Säureanhydrid wurde genau so gearbeitet, doch wurde das Anhydrid zuvor hydrolysiert. Gewisse Schwierigkeiten ergaben sich auch bei der Analyse der Esterkomplexe. Es kann nämlich angenommen werden, daß das Bortrifluorid bzw. seine sauren

Tabelle I

Werte des Faktors $\frac{\text{BF}_3 \text{ gefunden}}{\text{BF}_3 \text{ berechnet}}$ für verschiedene Komplexe beim Titrieren mit Ba(OH).

| Komplex | Faktor |
|--|--------|
| BF ₃ · Äthyläther | 1,72 |
| BF ₃ · Tetrahydrofuran | 1,67 |
| BF ₃ · Anisol | 1,17 |
| BF ₃ · Äthylalkohol | 1,63 |
| BF ₃ · Phenol | 1,08 |
| BF ₃ · Benzaldehyd | 1,70 |
| BF ₃ · Essigsäure | 1,54 |
| BF ₃ · Essigsäureanhydrid | 1,46 |
| BF ₃ · Äthylacetat | 1,64 |
| BF ₃ · Methylbenzoat | 1,37 |
| BF ₃ · Acetonitril | 1,46 |

Zersetzungsprodukte die Hydrolyse des Esters katalysieren und daß die so entstehende Säure dann Fehler verursacht. Wenn aber die Bestimmung unmittelbar nach dem Mischen mit Wasser durchgeführt wird, kann dieser Fehler außer acht gelassen werden.

Zusammenfassend ist die Feststellung begründet, daß die direkte Titrieremethode zur Bestimmung der Zusammensetzung der aus nicht sauren Elektronenpaar-Donor Molekülen entstandenen Komplexe bzw. zur Ermittlung des Bortrifluoridgehalts geeignet ist. Die zur Berechnung nötigen Faktoren müssen aber zuvor für jede einzelne Verbindung bestimmt werden, da die Zersetzung kein einheitliches, gut definiertes Produkt ergibt.

Bestimmung in Form von NaBF₄

Im weiteren wurde die schon erwähnte Natriumfluoridmethode gründlicher untersucht, um festzustellen, welche der von uns hergestellten Komplexe auf diese Weise untersucht werden können. Die Einwage der Proben wurde wie oben beschrieben durchgeführt, mit dem Unterschied, daß statt des Was-

sers festes Natriumfluorid bekannten Gewichtes in den Kolben eingewogen wurde. Der Kolben wurde nach der Einwage verschlossen, gut geschüttelt, dann eine halbe Stunde lang unter dem Rückflußkühler erwärmt. Die organische Komponente wurde zum Schluß abdestilliert, der Kolben bei 200° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und die Gewichtszunahme gemessen. Auf Grund der Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich diese Methode nur zur Analyse der Komplexe aus Bortrifluorid und den niedrig siedenden Äthern und Estern eignet (s. Tabelle II).

Tabelle II

Analyse der Bortrifluoridkomplexe mit der Natriumfluoridmethode

| Zusammensetzung der Komplexe | Bortrifluoridgehalt % | |
|---|-----------------------|----------|
| | berechnet | gefunden |
| Diäthyläther · BF ₃ | 47,8 | 47,6 |
| Tetrahydrofuran · BF ₃ | 48,5 | 48,4 |
| Anisol · BF ₃ | 38,5 | 38,2 |
| Benzaldehyd · BF ₃ | 39,0 | 62,1 |
| Äthylalkohol ₂ · BF ₃ | 42,4 | 51,2 |
| Phenol · BF ₃ | 26,5 | 18,0 |
| Essigsäure ₂ · BF ₃ | 36,1 | 39,6 |
| Äthylacetat · BF ₃ | 43,5 | 43,3 |
| Methylbenzoat · BF ₃ | 33,2 | 30,3 |
| Acetonitril · BF ₃ | 62,3 | 62,4 |

Die Ätherkomplexe ergeben nach dieser Methode Resultate, die voneinander um weniger als 0,5% abweichen, und ähnliche Resultate ergaben sich für die Äthylacetatkomplexe. Für die anderen Komplexe waren die gefundenen Werte zu hoch oder streuten zu sehr. Die Brauchbarkeit der Methode wird dadurch begrenzt, daß die zu hoch siedenden organischen Komponenten nicht restlos entfernt werden können.

Es ist anzunehmen, daß sich bei den alkoholischen und essigsäuren Komplexen zwischen der organischen Komponente und dem Natriumfluorid Nebenreaktionen abspielen; aus dem Benzaldehyd wurde aber — durch Einwirkung von Bortrifluorid — bei Trocknungstemperatur ein festes Produkt.

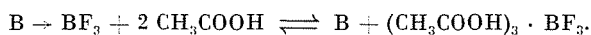
Titration in nichtwäßrigem Medium

Da sich keine der soeben beschriebenen zwei Methoden als allgemein für alle Komplexe geeignet erwiesen hatte, wurde die Aufgabe im weiteren auf Grund des Prinzips der in nichtwäßrigem Medium sich abspielenden Säure-

Lauge-Titration gelöst. Bekanntlich ergibt nämlich [6] das Bortrifluorid mit Verbindungen, die tertiäres Stickstoffatom enthalten, die stabilsten Komplexe. In dieser Hinsicht zeichnet sich besonders das Pyridin aus, dessen Bortrifluoridkomplex überaus stabil ist und sich nicht einmal unter der Einwirkung von Feuchtigkeit zersetzt. Da zur Bestimmung von Säuren absolut essigsäures Pyridin in Form einer essigsäuren Titrierlösung angewendet wird, untersuchten auch wir, ob sich dieses Verfahren auch zur Ermittlung des Bortrifluorids eignet. Bei den Versuchen wurde der Komplex aus Essigsäure und sorgfältig gereinigtem Bortrifluorid verwendet und in absoluter essigsäurer Lösung in Gegenwart von Methylviolett mit 0,1 n essigsäurer Pyridinlösung titriert. Es wurde gefunden, daß die Farbe in der Nähe des Äquivalenzpunktes — gut wahrnehmbar — von gelb über blaugrün und blau in violett umschlägt. Der relative Fehler der Methode ist 0,2%, die »standard Deviation« $\pm 0,017$.

Gleiche Resultate ergaben auch Tropeolin- bzw. Malachitgrün-Indikatoren.

Im weiteren wünschten wir festzustellen, ob sich die Methode zur Bestimmung von anderen Komplexen des Bortrifluorids eignet. Da es aber schon aus den obigen Versuchen klar geworden war, daß es sehr schwierig ist, Komplexe analytischer Reinheit zu erhalten, wurde auf Grund theoretischer Erwägungen ein Umweg gewählt. Es kann nämlich angenommen werden, daß sich bei jedem Bortrifluoridkomplex — $B \rightarrow BF_3$ —, der in Essigsäure gelöst wird, folgendes Gleichgewicht einstellt:



Dieses Gleichgewicht ist wegen des großen Essigsäureüberschusses beinahe ganz nach rechts verschoben. Da sich indes, wie schon erwähnt, der Essigsäurekomplex nach dieser Methode genau bestimmen läßt, kann nur die sich ausscheidende Lewis-Base B (Alkohol, Äther, Ester, Aldehyd, Nitril usw.) eine störende Wirkung ausüben. Deshalb wurden im weiteren zur 0,1 n essigsäuren Lösung des Eisessigkomplexes der Reihe nach — in stöchiometrischer Menge — Äthanol, Äthylacetat, Äther, Tetrahydrofuran, Methylbenzoat, Acetonitril, Benzaldehyd bzw. Acetophenon zugegeben und in Gegenwart der erwähnten Verbindungen titriert. Hierbei ergab sich, daß die aufgezählten Substanzen die Bestimmung nicht störten und daß der Bortrifluoridgehalt in allen Fällen — innerhalb der Fehlergrenze — gleich war. Zum Schluß wurde der Bortrifluoridgehalt eines Reaktionsgemisches nach der beschriebenen Methode untersucht. Aus Benzaldehyd und Acetophenon entsteht in Eisessig in Gegenwart von Bortrifluorid Chalkon [7], und die am Anfang bzw. nach Abspielden der Reaktion durchgeführten Bestimmungen haben bewiesen, daß sich die Methode auch zu solchen Zwecken anwenden läßt.

Beschreibung der Versuche. Bestimmung mit der Pyridintitration

Aus dem zu bestimmenden Komplex oder Reaktionsgemisch wurde mit absoluter Essigsäure eine — auf Bortrifluorid berechnet — ungefähr 0,1 molare Lösung bereitet. 5 ml aus dieser Lösung wurden in Gegenwart von 3 Tropfen Indikator mit 0,1 molarer absoluter essigsaurer Pyridinlösung — bei Anwendung von Methylviolett bis zur violetten, bei Tropeolin oder Malachitgrün bis zur gelben Farbe — titriert. Die Wahrnehmung des Endpunktes wird erleichtert, wenn der Essigsäure, die gleichen Volumens ist wie die titrierte Lösung, in Gegenwart von 3 Tropfen Indikator 1 Tropfen Pyridintitrierlösung zugegeben wird.

1 ml Titrierlösung = 6,782 mg BF_3 .

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur schnellen und genauen Bestimmung des Bortrifluoridgehalts von Bortrifluoridkomplexen und Bortrifluorid enthaltenden Reaktionsgemischen ausgearbeitet. Dem Wesen nach besteht die Bestimmung in Folgendem: Die in absoluter Essigsäure gelöste Probe wird in Gegenwart eines Methylviolett-, Tropeolin- oder Malachitgrün-Indikators mit einer essigsaurer Pyridinlösung titriert. Da die Lewis-Basen (Alkohol, Ester, Äther, Aldehyd, Nitril) die Bestimmung nicht stören, eignet sich die Methode auch zur Analyse ihrer Komplexe.

Literatur

1. WHERRY, E. T., CHAPIN, W. H.: J. Am. Chem. Soc. **30**, 1961 (1908).
2. BOWLUS, H., NIEUWLAND, J. A.: J. Am. Chem. Soc. **53**, 3834 (1931).
3. PFLAUM, D. J., WENZKE, H. H.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **4**, 392 (1932).
4. WALTERS, S. L., MILLER, R. R.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 658 (1946).
5. WICHTERLE, O., LAITA, Z., PAZLAR, M.: Chem. Listy **49**, 1612 (1955).
6. VAN DER MEULEN, P. A., HELLER, H. A.: J. Am. Chem. Soc. **54**, 4404 (1932).
7. CSÜRÖS, Z., DEÁK, GY.: Acta Chim. **17**, 439 (1958).

Prof. Dr. Zoltán Csűrös,
Dr. Gyula DEÁK,
László FENICHEL,
Anna KALMÁR-TÖRÖK,

} Budapest, XI., Műegyetem rkp. 3. Ungarn