

Assistent: O.Schön

PRAKTIKUM ANORGANISCHE CHEMIE II

HAUPTGRUPPENELEMENTANORGANIK: AgBF₄

1. Theorie

Im Jahre 1923 verallgemeinerte Lewis das Säure-Base-Konzept von Brönsted. Demnach sind Lewis-Säuren Teilchen mit unbesetzten Orbitalen, die ein Elektronenpaar aufnehmen können und dadurch eine Bindung eingehen (Elektronenpaarakzeptoren). Lewisbasen besitzen ein freies Elektronenpaar, das zur Bildung einer solchen Bindung herangezogen werden kann (Elektronenpaardonatoren). Die Stärke von Lewissäuren kann im Gegensatz zu Brönsted-Säuren nicht durch eine Säurekonstante bzw. Basenkonstante quantitativ ermittelt werden. Pearson führte 1963 ein qualitatives System ein, bei dem die Lewis-Säuren und -Basen in hart und weich eingeteilt wurden. Dieses wird HSAB genannt (hard-soft acid-base). Die Härte einer Säure wächst mit abnehmender Größe, kleinerer Polarisierbarkeit und größer werdender Ladung an. Demnach sinkt die Härte bei gleichgeladenen Kationen von oben nach unten im Periodensystem. Mit wachsender Ladung isoelektronischer Teilchen innerhalb einer Periode von links nach rechts bzw. mit steigender Oxidationszahl eines Elements steigt die Härte an. Daneben bestimmen auch die Liganden die Härte. So wirkt BF₃ als harte Lewissäure während BH₃ eine weiche Lewissäure ist, da die Ladung des Bor durch die Hydridliganden, die Ladungen auf das Zentralatom übertragen, verringert wird (synergetischer Effekt). Außerdem besitzen harte Säuren im Gegensatz zu weichen keine nichtbindenden Elektronen in der Valenzschale.

Hart	Grenzbereich	Weich
H ⁺ ; Li ⁺ ; Na ⁺ ; K ⁺ ; Be ²⁺ ; Mg ²⁺ ; B ³⁺ ; Al ³⁺ ; C ⁴⁺ ; Fe ³⁺ ; BF ₃ ; SO ₃ ; Mn ⁷⁺ ; Pb ⁴⁺ ; I ⁷⁺	Rb ⁺ ; Cs ⁺ ; Fe ²⁺ ; Co ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Sn ²⁺ ; SO ₂	M ⁰ ; Pt ²⁺ ; Cu ⁺ ; Ag ⁺ ; Au ⁺ ; Hg ⁺ ; Tl ⁺ ; BH ₃ ...

Die Härte von Basen ist umso größer, je größer die Elektronegativität, je schwerer polarisierbar und oxidierbar sie ist. Die Ladung der Teilchen hat keinen großen Einfluss.

Hart	Grenzbereich	Weich
F ⁻ ; OH ⁻ ; O ²⁻ ; H ₂ O; N ³⁻ ; NH ₃ ; SO ₄ ²⁻ ; ClO ₄ ²⁻ ; NO ₃ ⁻ ; Cl ⁻	Br ⁻ ; NO ₂ ⁻ ; SO ₃ ²⁻ ; N ₃ ⁻ ; N ₂	H ⁻ ; I ⁻ ; CN ⁻ ; RS ⁻ ; S ²⁻ ; S ₂ O ₃ ²⁻ ; SCN ⁻ ; CO; C ₆ H ₆

Nach dem HSAB-Konzept führen sowohl Reaktionen von harten Basen mit harten Säuren als auch zwischen weichen Basen und weichen Säuren zu stabileren Verbindungen als bei einer Kombination hart-weich.

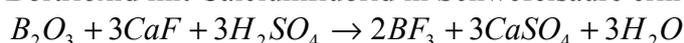
Pearson und Parr erweiterten 1983 das Konzept und ordneten die Härten quantitativ nach der chemischen Härte η , die definiert ist als

$$\eta = \frac{I - E_a}{2}$$

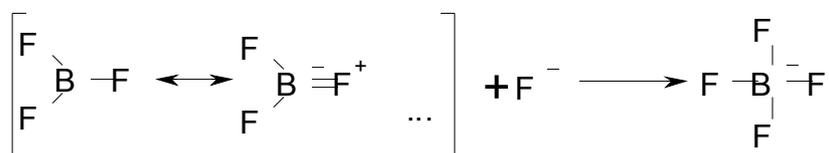
Harte Teilchen haben somit eine hohe Ionisierungsenergie I und eine kleine Elektronenaffinität E_a .

Allerdings kann allein mit der Härte keine Aussage getroffen werden, ob eine Reaktion abläuft. Stattdessen muss ebenfalls die Stärke der Säuren und Basen berücksichtigt werden. So reagiert z.B. die weiche Base H^- und die harte Säure H^+ zu einem stabilen Addukt. Die Stärke der Säuren nimmt mit der Anzahl der positiven Ladungen und mit abnehmender Größe zu, die Basenstärke mit der Größe der Anzahl der negativen Ladungen.

BF_3 , ein farbloses Gas, ist trigonal-planar gebaut. Da das Bor nur ein Elektronensextett aufweist wird es durch Bildung von π -Bindungen stabilisiert. Die Darstellung erfolgt, indem Bortrioxid mit Calciumfluorid in Schwefelsäure erhitzt wird.

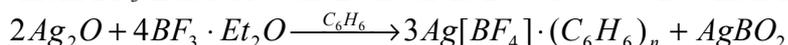


Verwendung findet es z.B. als Friedel-Crafts-Katalysator, wobei es als Lewisäure wirkt. Als Flüssigkeit kann es verwendet werden, wenn ein Komplex aus BF_3 und Ether verwendet wird. Es reagiert als harte Lewisäure mit der harten Lewisbase F^- zu einem Tetrafluoroborat.

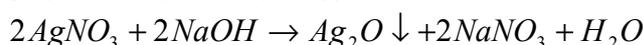


Die Salze sind isoelektronisch zu den Perchloraten. Verwendet werden sie bei der Schiemann-Reaktion zur Herstellung von Aromaten, die mit Fluor substituiert sind. Ein wichtiges Salz bei der Herstellung von metallorganischen Komplexen ist Silberterafluoroborat. Zur Herstellung könnte man in eine Suspension von Silberfluorid in Benzol Bortrifluorid einleiten. Allerdings ist dies unpraktisch, da einerseits Silberfluorid schwer darstellbar ist und andererseits BF_3 ein giftiges Gas ist. Dabei bildet sich ein doppelter Lewis-Säure-Base-Komplex. Einerseits bildet sich das BF_4^- , andererseits kann das Benzol mit der π -Elektronenwolke, die als weiche Lewisbase wirkt, einen Komplex mit den weichen Silberionen bilden.

Eine bessere Darstellungsmöglichkeit besteht darin, eine Silberoxidsuspension in Benzol mit einem BF_3 -Ether-Addukt zu kochen. Dabei beobachtet man folgende Reaktion:



Das in Wasser schwerlösliche Silberoxid wird hergestellt, indem man Natronlauge auf Silbernitrat einwirken lässt.



Das entstehende Produkt $Ag[BF_4] \cdot (C_6H_6)_n$, das in der Hitze in Benzol löslich ist, lässt sich leicht von dem $AgBO_2$ abfiltrieren. Zur Kristallisation wird es gebracht, indem es auf $0^\circ C$ gekühlt wird. Um das komplexierte Benzol zu vertreiben, kann das weiße Salz mehrere Stunden auf etwa $90^\circ C$ erhitzt werden.

Andere Lösemittel wie Nitromethan, die früher für die Reaktion verwendet wurden, sind ungeeignet, da es dabei durch Bildung von Silbercyanat zu Explosionen kommen kann.

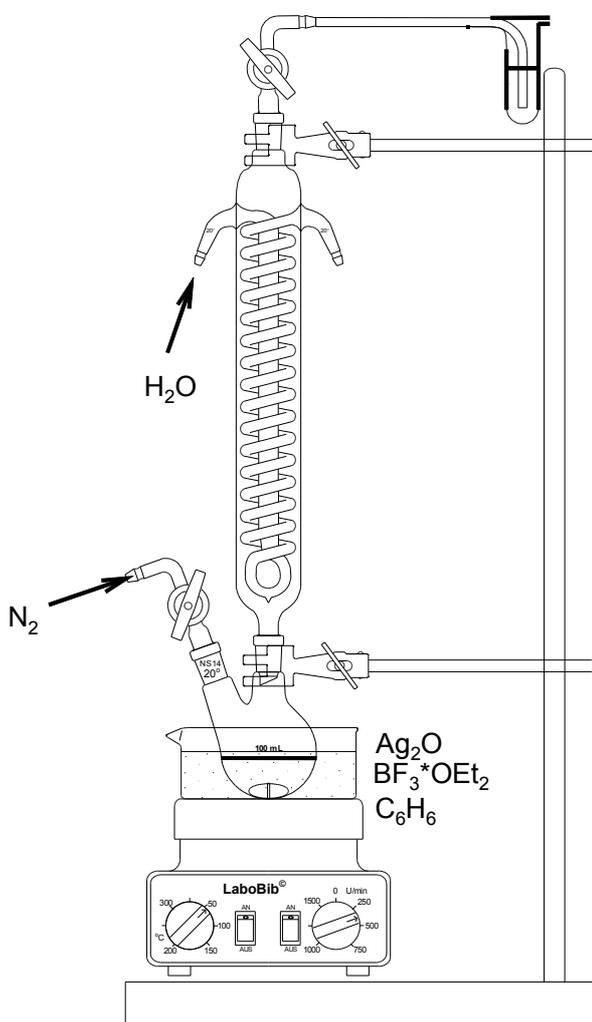
Da das $Ag[BF_4]$ eine stark hygroskopische Substanz ist, muss die Herstellung unter Schutzgas erfolgen und das erhaltene Produkt unter Pentan gelagert werden.

2. Versuchsdurchführung

Das benötigte Ag_2O wird bereits am Vortag aus 4g AgNO_3 und 24,7ml 1 molarer NaOH hergestellt und ca.10h bei 80-100°C getrocknet. Ebenso werden möglichst alle verwendeten Geräte wie Schlenkfritte, Schlenkkolben und Rückflusskühler über Nacht im Trockenschrank gelagert. Aus zwei Gründen sind diese Trocknungsmaßnahmen nötig. Erstens das hergestellte Produkt ist stark hygroskopisch, zweitens soll durch den Kontakt von BF_3 mit Wasser die Entstehung von Fluorwasserstoffsäure verhindert werden. Daher wird bei diesem Versuch auch ständig unter Schutzgas N_2 gearbeitet.

Nach dem Mörsen des trockenen, dunkelbraunen Ag_2O (2,65g) wird es zusammen mit einem kleinen Überschuss an 3ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in 20ml Benzol in einem Schlenkkolben unter Rückflusskühlung bei 90-100°C ca. 1h 30min gekocht, wobei die Substanzen stets gut gerührt werden sollten. Anschließend wird das in Benzol gelöste Gemisch, welches festes AgBO_2 und gelöstes $\text{AgBF}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ enthält, heiß filtriert, indem man den Schlenkkolben auf eine Schlenkfritte setzt, die vorher aufgeheizt wurde. Dabei ist darauf zu achten, dass durch Anlegen eines N_2 -Gegenstroms die Schutzgasatmosphäre

ständig aufrechterhalten wird. Durch Umschwenken sollte das gelöste $\text{AgBF}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in einen zweiten Schlenkkolben gelangen, während das feste AgBO_2 durch den Filter abgetrennt wird. Dies gelang jedoch nicht gut, da der Filter der zu kleinen Schwenkfritte bald durch eine dicke Schicht AgBO_2 undurchlässig wurde. Die kleine Menge an gelöstem $\text{AgBF}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in Benzol, die abfiltriert werden konnte, wurde durch Einengen im Vakuum vom Lösemittel befreit, woraufhin weiße Kristalle erhalten wurden. Alle weiteren Versuche, mehr Endsubstanz zu gewinnen, blieben erfolglos, da es nicht gelang dieses unter gegebenen Bedingungen von AgBO_2 abzutrennen.



3. Produkt

- Weißes kristallines Pulver

Die Ausbeutebestimmung des $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ist nicht direkt möglich, da es nicht gewogen werden kann. Alternativ kann die Bestimmung auch über das entstehende AgBO_2 erfolgen. Dies ist aber ebenfalls nicht möglich, da der größte Teil des $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ nicht vom AgBO_2 getrennt werden konnte. Zur Untersuchung des Produkts wurde je ein NMR-Spektrum von Bor und Fluor aufgenommen. Das von Bor zeigt nur einen einzigen Peak bei 1,69 ppm. Das des Fluors zeigt einen Peak bei -148 ppm und einen kleineren bei -150 ppm. Der erste schmalere Peak

stammt wahrscheinlich vom Produkt, der breitere von Resten des BF_3 . Des Weiteren sind noch 3 weitere kleine Peaks zu erkennen, die von Verunreinigungen stammen.

4. Toxikologie

AgBF_4 :



R 34
S 26-36/37/39-45

Ag_2O :



Giftklasse: 4 – nicht unbedenkliche Stoffe

R 8-41-44
S 26-39

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$:



Giftklasse: 2 – sehr starke Gifte

R 20/22-34-48/23-52
S 6.3-26-36/37/39-45-61

C_6H_6 :



Giftklasse: 1* - sehr starke Gifte, (cancerogen, mutagen, teratogen)

R 45-11-E48/23/24/25
S 53-45

NaOH :



Giftklasse: 3 –starke Gifte

R 34
S 26-36/37/39-45

H_2SO_4 :



Giftklasse: 2 – sehr starke Gifte

R 35
S 26-30-45

AgNO_3 :



Giftklasse: 3 –starke Gifte

R 34-50/53
S 26-45-60-61

5. Literatur

Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3.Auflage, Enke-Verlag, Stuttgart, **1981**, S249-250

Russian Journal of General Chemistry, Vol. 64, No. 5, Part 1, **1994**, S648

Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, New York, **1995**, S.245-248;1029-1033

Riedel, *Anorganische Chemie*, 5.Auflage, Walter de Gruyter, New York, **2002**, S.339-341;579f.