

DIE SYNTHESE VON BROMTRIFLUORID IN EINER GLASAPPARATUR

J. SLIVNIK und A. ZEMLJIC

Nuklearinstitut »Jožef Stefan«, Ljubljana

Eingegangen am 17. Dezember 1962

Die Synthese von BrF_3 verläuft in einer Pyrex-Glas-Apparatur ohne Schwierigkeiten, wenn die Apparatur sorgfältig vorgetrocknet ist und die Temperatur während der Synthese 30°C nicht übersteigt. In der beschriebenen Apparatur ist es möglich 100 g BrF_3 in 4 Stunden zu synthetisieren. Das Produkt ist 99,5 %-iges BrF_3 und ist für magnetochemische Untersuchungen in Hinsicht auf ferromagnetische Verunreinigungen günstiger, als die Produkte, die in Eisen- oder Stahlapparaturen synthetisiert werden.

Bromtrifluorid findet wegen seiner physikalischen Eigenschaften immer grössere Verwendung sowohl in der Forschung, wie auch in der Technologie. Vor allem wird das BrF_3 als Fluorierungsmittel und Lösungsmittel für Fluoride angewandt. Die Elementarsynthese in Stahl- oder Eisenapparaturen ist in der Literatur beschrieben (1, 2). Da aber bei magnetochemischen Untersuchungen schon Spuren von ferromagnetischen Verunreinigungen stören, ist es wünschenswert, wenn die Synthese in Apparaturen, die keine ferromagnetischen Konstruktionsmaterialien enthalten, ausgeführt wird. Bei der Synthese kleinerer BrF_3 -Mengen hat sich eine Apparatur aus Pyrex-Glas vorzüglich bewährt.

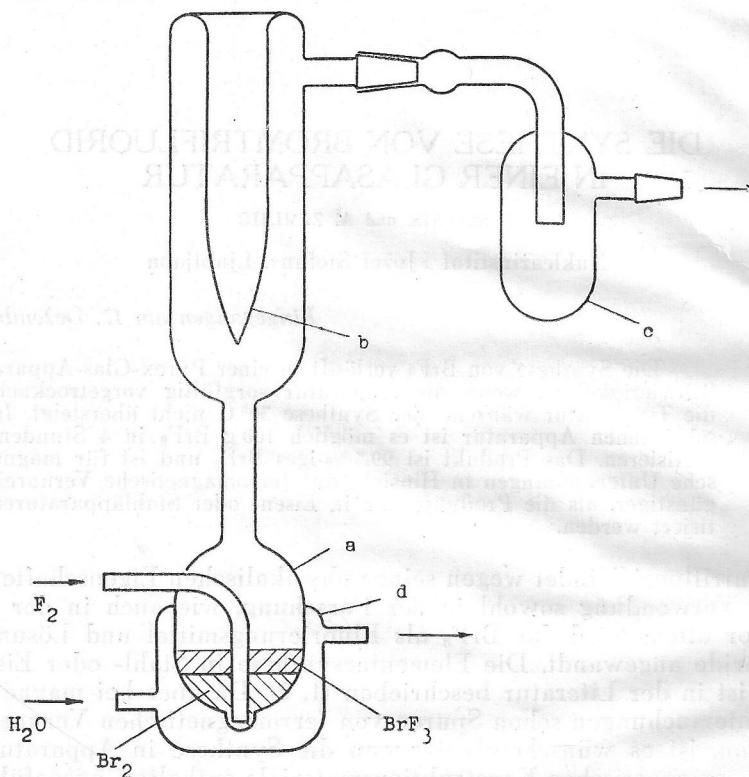
Experimentelles

Die Elementarsynthese verläuft schon bei 10°C (3) nach der Gleichung:



Erst bildet sich bei diesen Reaktionsbedingungen auch etwas Brommonofluorid, das aber später mit überschüssigem Fluor weiter zum Bromtrifluorid fluoriert wird.

Reines Brom (E. Merck, Darmstadt) haben wir 24 Stunden über Calciumchlorid getrocknet, anschliessend im Vakuum destilliert und in das Reaktionsgefäss (a) eingefüllt (Abb. 1). Das elektrolytisch in einer 20 A Elektrolysenzelle (4) gewonnene Fluor wurde durch zwei mit einem Trockeneis-Trichloräthylen-Gemisch (-78°C) gekühlte Kupferfallen und durch ein Rohr mit Natriumfluorid auf Nickelspänen geleitet um Spuren von HF zu entfernen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Fluors wurde mit dem Betriebsstrom der Elektrolysenzelle reguliert. Es muss darauf geachtet werden, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Fluors nicht zu gross ist, da es sonst zu lokalen Überhitzungen kommt, bei denen sich Brompentafluorid bildet. Das Reaktionsgefäss ist mit einem Wasserkühlmantel (d)

Abb. 1: Glasappatur für BrF_3 -Synthese

versehen und auf ca 15°C gekühlt. Gegen die Luftfeuchtigkeit ist das Reaktionsgefäß mit der Kühlfalle (c), die auf -78°C gekühlt ist, geschützt. Da Brom bei 14°C noch einen beträchtlichen Dampfdruck hat (130 mm Hg) ist die Appatur oben mit einem auf -78°C gekühlten Kühlfinger (b) versehen, um Bromverluste zu vermeiden. Jede 30 Minuten wurde der Kühlfinger aufgetaut, so dass das kondensierte Brom zurück in das Reaktionsgefäß fließen konnte. Ein Rührer im Reaktionsgefäß erübrigt sich, da das Reaktionsgemisch vom durchströmenden Fluor gemischt wird. Es ist günstig da die Dichten von Brom und Bromtrifluorid ziemlich verschieden sind, so dass sich zwei Schichten bilden. Das Bromtrifluorid über dem Brom ist zwar noch bräunlich gefärbt, da es noch gelöstes Brom enthält. Den Verlauf der Synthese kann man also gut beobachten, gegen das Ende der Synthese verschwindet die Bromschicht und der Farbenumschlag von rotbraun auf gelb zeigt an, dass die Synthese beendet ist.

Nach Bedarf kann das Reaktionsprodukt noch in einer Glasappatur im Vakuum destilliert werden. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass nur Pyrex-Glas verwendet wird, und dass die Temperatur bei Arbeiten im Glas 30°C nicht übersteigt.

Povzetek

SINTEZA BROMOVEGA TRIFLUORIDA V STEKLENI APARATURI

J. SLIVNIK in A. ZEMLJIČ

Nuklearni inštitut »Jožef Stefan«, Ljubljana

Sprejeto 17. decembra 1962

Sinteza bromovega trifluorida v stekleni aparaturi poteka brez večjih težav. Aparatura mora biti skrbno osušena, temperatura med sintezo pa ne sme biti višja od 50° C. V opisani aparaturi lahko v štirih urah pripravimo 100 g čistega bromovega trifluorida. Produkt vsebuje 99,5% BrF_3 in je za magnetokemične meritve glede na vsebnost feromagnetnih primesi primernejši od produktov, dobljenih v železnih ali jeklenih aparaturah.

Literatur

- (1) *Simons, J. H.*, Inorganic Syntheses Vol. III, McGraw-Hill, New York 1950, S. 184.
- (2) *Brauer, G.*, Handbuch der Präparativen Anorg. Chemie, Enke, Stuttgart 1954, S. 130.
- (3) *Simons, J. H.*, Fluorine Chemistry Vol. 1, Acad. Press, New York 1950, S. 191.
- (4) *Slivnik, J.*, *Zemljč, A.*, Repts J. Stefan Inst. 5 (1958) 49.