

Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents  
Volume II, Part 1

A Series of Monographs  
Edited by G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison

---

Anorganische Chemie in  
flüssigem Cyanwasserstoff

B. Grüttner

---

Inorganic Chemistry in  
Liquid Hydrogen Fluoride

M. F. A. Dove, A. F. Clifford

---

**Chemie in nichtwäßrigen  
ionisierenden Lösungsmitteln**

Band II – Teilband 1

**Chemistry in  
Nonaqueous Ionizing Solvents**

Volume II – Part 1

**Chemie  
in nichtwäßrigen  
ionisierenden  
Lösungsmitteln**

**Eine Monographienreihe**

**Chemistry  
in Nonaqueous  
Ionizing Solvents**

**A Series of Monographs**

Herausgegeben von / Edited by

Prof. Dr. GERHART JANDER †  
Berlin

Prof. Dr. HANS SPANDAU  
Braunschweig

Prof. Dr. C. C. ADDISON  
Nottingham

**Band II**  
**Chemie in wasser-**  
**freien, anorganischen**  
**prototropen Solventien**

**Teilband 1**  
**Anorganische**  
**Chemie in**  
**flüssigem**  
**Cyanwasserstoff**  
**und in flüssigem**  
**Fluorwasserstoff**

Mit 74 Abbildungen und 104 Tabellen

Verfasser / Authors

BARBARA GRÜTTNER    MICHAEL F. A. DOVE    ALAN F. CLIFFORD



FRIEDR. VIEWEG+SOHN  
BRAUNSCHWEIG

**Volume II**  
**Chemistry in**  
**Anhydrous,**  
**Prototropic**  
**Inorganic Solvents**

**Part 1**  
**Inorganic**  
**Chemistry**  
**in Liquid**  
**Hydrogen**  
**Cyanide**  
**and Liquid**  
**Hydrogen**  
**Fluoride**

With 74 Figures and 104 Tables



PERGAMON PRESS  
OXFORD · LONDON  
EDINBURGH · NEW YORK  
TORONTO · SYDNEY

Vieweg + Sohn GmbH, Burgplatz 1, Braunschweig  
Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford  
4 & 5 Fitzroy Square, London W. 1  
Pergamon Press (Scotland) Ltd., 2 & 3 Teviot Place, Edinburgh 1  
Pergamon Press Inc., Maxwell House, Fairview Park, Elmsford, New York 10523  
Pergamon of Canada Ltd., 207 Queen's Quay West, Toronto 1  
Pergamon Press (Aust.) Pty. Ltd., 19a Boundary Street, Rushcutters Bay,  
N. S. W. 2011 Australia

**ISBN 03 528 08127 9** Vieweg

**08 017570 8** Pergamon

**1971**

Alle Rechte vorbehalten

Copyright © 1971 by Friedr. Vieweg + Sohn GmbH, Verlag, Braunschweig

Library of Congress Catalog Card No. 65-2550

Satz: Friedr. Vieweg + Sohn GmbH, Braunschweig

Druck: E. Hunold, Braunschweig

Buchbinder: W. Langelüdecke, Braunschweig

Printed in Germany

## Foreword by the Editors

The number, and in particular the significance, of investigations into the chemical and physico-chemical properties of substances dissolved or suspended in non-aqueous ionising solvents (often also referred to as water-like solvents) has increased to a marked extent in recent decades. As far as theory is concerned, much of the experimental work has contributed to our appreciation of the fundamental nature of chemical substances in solution. For practical purposes, non-aqueous solvents have acquired an importance in preparative chemistry in the laboratory and in chemical industry which cannot be overestimated; one has only to think of the numerous preparations and reactions which are being carried out at the present time in anhydrous liquid ammonia, in anhydrous hydrofluoric acid or in liquid sulphur dioxide. Accounts of this work are scattered throughout the chemical journals of all civilised countries, so that it has become very difficult to obtain a unified picture of all that is known at the present time concerning the chemistry in any given non-aqueous ionising solvent. A few monographs do exist which review the chemical and physical properties of substances dissolved in some of the more important non-aqueous ionising solvents; however, as already mentioned, the field has developed to such an extent in the meantime that it is no longer possible in a single monograph to treat the subject as a whole, (or even to deal with the most important solvents,) in such detail as to provide a basis for the further development of chemical knowledge. It was for this reason that in 1956 Professor Dr. Gerhart Jander and Professor Dr. Hans Spandau, after discussion with some American and English colleagues, evolved a plan to publish a group of individual monographs in English or in German. Each volume was to deal with a single non-aqueous ionising solvent, or with a group of related solvents, depending on their importance.

Unfortunately, Professor Dr. G. Jander died in December 1961, while the first volume of this series of monographs was being printed. As editor, he played a large part in the overall organisation of the work in planning the subdivision of the series into the different volumes, in the choice of authors for Volumes 1–5, and in the editing of the manuscripts completed before his death. We owe him sincere gratitude for his help, advice and guidance in the publication of this work. His place as Joint Editor was taken by Professor Dr. C. C. Addison at the beginning of 1962.

We hope that the considerable efforts on the part of all the Contributors to this series will be considered worth-while, and that the Volumes of the series will be found to be of real value by chemists in all countries in their research work in the laboratory, and in practice.

*H. Spandau    C. C. Addison*

This page intentionally left blank

## Vorwort der Herausgeber

Die Anzahl und vor allen Dingen die Bedeutung der Untersuchungen über das chemische und physikochemische Verhalten von Stoffen, die in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln (oft auch als „wasserähnliche“ Solventien bezeichnet) gelöst oder suspendiert sind, haben im Laufe der letzten Jahrzehnte einen immer größeren Umfang angenommen. In theoretischer Hinsicht haben uns viele dieser Experimentalarbeiten tiefe Einblicke gegeben in das Wesen des gelösten Zustandes chemischer Stoffe überhaupt. In praktischer Beziehung sind sie von kaum zu überschätzender Wichtigkeit für die präparative Chemie im Laboratorium und in der chemischen Industrie geworden. Man denke nur an die zahlreichen Umsetzungen, welche heutzutage im wasserfreien verflüssigten Ammoniak, in wasserfreier Essigsäure, in Flußsäure oder in verflüssigtem Schwefeldioxid vorgenommen werden.

Die einschlägigen Abhandlungen sind in der chemischen Fachliteratur aller Kulturländer weit verbreitet, so daß es recht schwierig ist, sich von dem, was man bisher über die Chemie in einem bestimmten nichtwäßrigen, ionisierenden Lösungsmittel weiß, ein mehr oder weniger geschlossenes Bild zu verschaffen. Zwar gibt es einige monographische Darstellungen, welche das chemische und physikochemische Verhalten der in einigen wichtigen nichtwäßrigen, ionisierenden Solventien gelösten Stoffe zusammenfassend beschreiben, aber, wie bereits eingangs erwähnt wurde, hat sich inzwischen das Arbeitsgebiet so sehr entfaltet, daß eine einzige Monographie kaum noch in der Lage ist, das Gesamtgebiet oder auch nur die bedeutungsvollsten Solventien genügend erschöpfend zu behandeln, so wie es für ein wissenschaftlich-chemisches Weiterarbeiten notwendig ist. Aus diesem Grunde faßten Professor Dr. Gerhart Jander und Professor Dr. Hans Spandau nach Fühlungnahme mit einigen amerikanischen und englischen Fachkollegen im Jahre 1956 den Plan, als Gemeinschaftsarbeit eine Reihe von Einzeldarstellungen in englischer oder in deutscher Sprache erscheinen zu lassen, bei der in einem Band ein einzelnes nichtwäßriges, ionisierendes Solvens oder eine Gruppe zusammengehörender Lösungsmittel – je nach ihrer Bedeutung – besprochen werden sollte.

Während der Drucklegung des ersten Bandes dieser Monographienreihe ist leider Professor Dr. G. Jander im Dezember 1961 verstorben, nachdem er mit großer Initiative als Herausgeber bei der Gesamtplanung des Werkes, bei der stofflichen Aufgliederung für die einzelnen Bände, bei der Auswahl der Autoren für die Bände I bis V und bei der Durchsicht der vor seinem Tode bereits abgelieferten Manuskripte mitgewirkt hatte. Für all seine Hilfe, Beratung und Betreuung bei der Herausgabe des Werkes gebührt ihm unser herzlichster Dank. An seine Stelle als Mitherausgeber ist zu Beginn des Jahres 1962 Professor Dr. C. C. Addison getreten.

Wir möchten der Hoffnung Ausdruck geben, daß die große Arbeit, die alle Mitarbeiter dieses Werkes geleistet haben, insofern sinnvoll und erfolgreich war, als die Bände dieser Reihe für Chemiker aller Länder für ihre Forschungsarbeiten im Labor und in der Praxis von echtem Nutzen sein können.

*H. Spandau    C. C. Addison*



This page intentionally left blank

## Introduction

A solvent is termed an ionising solvent (similar to the solvent water) when the pure liquid possesses a low specific electrical conductivity, and when real or potential electrolytes dissolved in the solvent are partially or fully dissociated. Accordingly, it is possible to carry out in non-aqueous ionising solvents (which are grouped into proton-containing and proton-free solvents) ionic reactions which are typical of those known from the chemistry of aqueous solutions, such as solvoneutralisations, solvolysis reactions, displacement reactions, precipitation reactions, redox reactions and electrolyses. To explain, solvoneutralisation and solvolysis reactions it has become necessary to modify, and to amplify, the theory of acids and bases originally proposed for chemistry in aqueous solutions. For this purpose, three theories have been proposed which are known in the literature by the following names:

1. The proton theory of acids and bases
2. The electron theory of acids and bases
3. The solvent theory of acids and bases.

The proton theory is restricted in its application to proton-containing solvents whereas the last two theories are applicable to all ionising solvents and are therefore of greatest use. According to the solvent theory, the definition of acids and bases in a given ionising solvent is intimately connected with its self-ionisation. Solvo-acids, and ansolvo-acids, are those electrolytes which in solution increase the concentration of the cations characteristic of the solvent. Similarly, solvo-bases and ansolvo-bases are those electrolytes which in solution increase the concentration of the anions characteristic of the solvent.

The number of non-aqueous ionising solvents is now so great that it is necessary to subdivide them into several groups. Because self-dissociation plays a very important role in any particular system, especially in the definition of solvo-acids, solvo-bases, solvo-neutralisation and solvolysis, it is appropriate to subdivide solvents according to their self-dissociation, with particular reference to the ion which governs the chemistry in each medium. Thus one distinguishes, for example, between prototropic (proton-containing), oxidotropic, fluorotropic and chlorotropic solvents.

In addition to water, the group of prototropic solvents includes liquid ammonia, liquid hydrogen fluoride, liquid hydrogen chloride, liquid hydrogen sulphide, liquid hydrogen cyanide, anhydrous nitric acid, anhydrous sulphuric acid, anhydrous acetic acid and many others. All of these solvents have the solvated proton in common as the solvent cation. The solvated proton governs to a considerable extent the chemistry of these prototropic solvent systems, in that most of the reactions involve proton transfer, e. g. in the self-dissociation of the solvent, in the formation of solvo-acids or solvo-bases from ansolvo-acids or ansolvo-bases, and in solvo-neutralisations, solvolyses and displacement reactions.

Liquid sulphur dioxide and liquid dinitrogen tetroxide are examples of oxidotropic solvents, and it is the transfer of oxygen ions which is important in the chemistry of these solvents. With fluorotropic solvents, fluoride ions are the anions of the solvent,

and the chemistry is governed by the transfer of fluoride ions. Representatives of this group are bromine trifluoride, iodine pentafluoride, selenium tetrafluoride, arsenic trifluoride and many other compounds.

A further group, the chlorotropic solvents, contains a particularly large number of compounds. As representative examples the following should be mentioned: iodine monochloride, disulphur dichloride, arsenic trichloride, antimony trichloride, antimony pentachloride, tin tetrachloride, and the oxychlorides carbonyl chloride, nitrosyl chloride, phosphorus oxychloride, thionyl chloride, sulphuryl chloride and selenyl chloride. The behaviour of soluble electrolytes in chlorotropic solvents is determined by whether the ions produced by dissociation are indifferent to the solvent, or whether they are chloride ion donors or acceptors. The chloride ion donors are solvo-bases in these solvosystems, and the chloride ion acceptors are the solvo-acids or ansolvo-acids.

The series of monographs "Chemistry in Non-aqueous Ionising Solvents" is arranged on the whole, according to the above classification of ionising solvents. The prototropic inorganic solvents are treated in the first two volumes of this series. Because of the special importance of liquid ammonia as a solvent, and the exceptionally large number of publications on reactions in liquid ammonia, Volume I "Chemistry in Liquid Ammonia" is further divided into two parts; one part is concerned with inorganic reactions and the other with organic reactions. Volume II is also to be subdivided. Part 1 is concerned with chemistry in anhydrous hydrogen cyanide and also inorganic chemistry in liquid hydrogen fluoride, whereas part 2 deals with organic chemistry in hydrogen fluoride; chemistry in anhydrous sulphuric acid and in some of its derivatives will be discussed in part 3. Oxidotropic solvents are discussed in Volume III, and the fluorotropic, chlorotropic, and bromotropic solvents are treated together in Volume V. Many molten salts have become of increasing importance as reaction media in recent years, and chemistry in molten salts will therefore form the subject of Volume VI.

For the organic ionising solvents, two volumes are envisaged in this series of monographs. Of these, Volume IV is concerned with chemistry in the lower fatty acids and their derivatives, e.g. acetic anhydride, and amides of carboxylic acid and their derivatives. The other monograph, planned as Volume VII, is concerned with further organic ionising solvents, and will deal with alcohols, ethers, ketones, esters, nitriles, acid halides, organic nitrogen bases, nitrocompounds and sulphoxides.

## Einleitung

Wie bekannt, versteht man unter einem ionisierenden Solvens ein solches, das in reinem Zustand – analog dem Lösungsmittel Wasser – nur eine geringe spezifische elektrische Leitfähigkeit besitzt und in dem lösliche, echte oder potentielle Elektrolyte vollständig bzw. teilweise dissoziiert vorliegen. Demzufolge sind in den nicht-wäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln, wobei zwischen protonenhaltigen und protonenfreien Lösungsmitteln unterschieden wird, Ionen-Reaktionen der von der Wasser-Chemie her bekannten Reaktionstypen durchführbar: Solvoneutralisationen („neutralisationsanalogue“ Umsetzungen), Solvolysen, Verdrängungs-Reaktionen, Fällungs-Reaktionen, Redox-Reaktionen und Elektrolysen.

Zur Definition der Solvoneutralisationen und der Solvolysen wurde es erforderlich, die ursprünglich für die Chemie in wäßrigen Lösungen aufgestellte Theorie der Säuren und Basen zu modifizieren bzw. weiter zu fassen. Hierzu sind im wesentlichen 3 Vorschläge gemacht worden, die in der Literatur unter folgenden Bezeichnungen bekannt sind:

1. Protonen-Theorie der Säuren und Basen,
2. Elektronen-Theorie der Säuren und Basen,
3. Solvens-Theorie der Säuren und Basen.

Von diesen ist die Protonen-Theorie in ihrer Anwendung beschränkt auf die protonenhaltigen Lösungsmittel, während die beiden letzteren Theorien auf sämtliche ionisierenden Lösungsmittel anwendbar und daher am gebräuchlichsten sind. Nach der Solvens-Theorie ist die Definition der Säuren und Basen in einem bestimmten ionisierenden Lösungsmittel eng verknüpft mit dessen Eigendissoziation. Und zwar sind Solvosäuren („säureanalogue“ Verbindungen) bzw. Ansolvosäuren diejenigen Elektrolyte, die in Lösung die Konzentration der lösungsmittel-eigenen Kationen erhöhen, während andererseits als Solvobasen („basenanalogue“ Verbindungen) bzw. Ansolvobasen diejenigen Elektrolyte fungieren, welche in Lösung die Konzentration der lösungsmittel-eigenen Anionen erhöhen.

Die Anzahl der nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmittel ist derart groß, daß man sie zweckmäßig in mehrere Gruppen unterteilt. Wegen der zentralen Bedeutung, welche die Eigendissoziation für das betreffende Solvosystem, d.h. für die Definition der Solvosäuren und Solvobasen, der Solvoneutralisationen und Solvolysen besitzt, ist es sinnvoll, die Einteilung vorzunehmen nach der Eigendissoziation, und zwar nach demjenigen lösungsmittel-eigenen Ion, das die Chemie in diesem Solvens bestimmt. So unterscheidet man u.a. die protonenhaltigen oder prototropen, die oxidotropen, die fluorotropen und die chlorotropen Lösungsmittel.

Zur Gruppe der prototropen Lösungsmittel gehören außer dem Wasser das fl. Ammoniak, fl. Fluorwasserstoff, fl. Chlorwasserstoff, fl. Schwefelwasserstoff, fl. Cyanwasserstoff, wasserfreie Salpetersäure, wasserfreie Essigsäure u.a.m. Ihnen allen gemeinsam ist das solvatisierte Proton als lösungsmittelleigenes Kation. Das solvatisierte Proton beherrscht sehr wesentlich den Chemismus in diesen prototropen Solvosystemen insofern, als es sich bei den meisten Reaktionen in diesen Medien um einen Protonen-Übergang handelt, z. B. bei der Eigendissoziation des Lösungsmittels,

bei der Bildung von Solvosäuren bzw. Solvobasen aus Ansolvosäuren bzw. Ansolvobasen, bei den Solvoneutralisationen, den Solvolysen und den Verdrängungs-Reaktionen.

Zu den oxidotropen Lösungsmitteln gehören in erster Linie das fl. Schwefeldioxid und das fl. Distickstofftetroxid. Wesentlich für die Chemie dieser Lösungsmittel ist die Übertragung von Sauerstoffionen. Bei den fluorotropen Lösungsmitteln wird die Chemie beherrscht durch die lösungsmittel-eigenen Anionen, die Fluoridionen, und durch den Übergang von Fluoridionen. Vertreter dieser Gruppe sind Bromtrifluorid, Jodpentafluorid, Selentetrafluorid, Arsen-trifluorid u.a.m.

Eine weitere Gruppe, die der chlorotropen Lösungsmittel, weist eine besonders große Zahl von Vertretern auf. Genannt seien hier als Beispiele Jodmonochlorid, Dischwefeldichlorid, Arsen-trichlorid, Antimon-trichlorid, Antimon-pentachlorid, Zinn-tetrachlorid und die Oxidchloride Carbonylchlorid, Nitrosylchlorid, Phosphor-oxidchlorid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Selenylchlorid. Allen Vertretern der chlorotropen Lösungsmittel gemeinsam ist das solvatisierte Chloridion als lösungsmittel-eigenes Anion. Für das Verhalten löslicher Elektrolyte in den chlorotropen Lösungsmitteln ist entscheidend, ob sie lösungsmittelfremde Ionen abdissoziieren oder ob sie Chloridionen-Donatoren oder Chloridionen-Akzeptoren sind. Die Chloridionen-Donatoren sind die Solvobasen in diesen Solvosystemen, die Chloridionen-Akzeptoren sind die Solvosäuren bzw. Ansolvosäuren.

Der aufgezeigten Unterteilung der ionisierenden Lösungsmittel schließt sich die Gliederung der Monographienreihe „Die Chemie in nichtwäßrigen, ionisierenden Lösungsmitteln“ im wesentlichen an. In den beiden ersten Bänden der Reihe werden protonenhaltige anorganische Lösungsmittel behandelt. Wegen der besonders großen Bedeutung, welche dem fl. Ammoniak als Lösungsmittel zukommt, und wegen der außerordentlich großen Zahl von Veröffentlichungen über Umsetzungen in fl. Ammoniak ist der Band I „Die Chemie in fl. Ammoniak“ in 2 Teilbände aufgeteilt, von denen der eine die anorganischen Reaktionen, der andere die organischen Reaktionen enthält. Auch Band II wird in mehrere Teilbände aufgeteilt: Teilband II, 1 behandelt die Chemie in wasserfreiem Cyanwasserstoff und die anorganische Chemie in fl. Fluorwasserstoff, während in Teilband II, 2 die organische Chemie in fl. Fluorwasserstoff und in Teilband II, 3 die Chemie in wasserfreier Schwefelsäure und einigen ihrer Derivate besprochen werden. Die oxidotropen Lösungsmittel werden in Band III, die fluorotropen, chlorotropen und bromotropen Lösungsmittel zusammen in Band V behandelt. Wegen der zunehmenden Bedeutung, welche viele geschmolzene Salze als Reaktionsmedien in den letzten Jahren erlangt haben, wird in Band VI die Chemie in Salzschnmelzen zusammengefaßt dargestellt.

Für die organischen ionisierenden Lösungsmittel sind 2 Bände der Monographienreihe vorgesehen. Davon enthält Band IV die Chemie in niederen Fettsäuren und ihren Derivaten – Essigsäureanhydrid, Carbonsäureamide und deren Derivate. Die als Band VII geplante 2. Monographie über weitere organische, ionisierende Lösungsmittel wird sich befassen mit den Solventien: Alkohole, Äther, Ketone, Säureester, Säurenitrile, Säurehalogenide, organische Stickstoffbasen, Nitroverbindungen und Sulfoxide.

# Inhaltsverzeichnis – Contents

Teil 1 – Part 1

Anorganische Chemie in flüssigem Cyanwasserstoff

Verfasser / Author: Dr. Barbara Grüttner

<b>1. Das Lösungsmittel flüssiger Cyanwasserstoff</b>	<b>3</b>
1.1. Physikalische Daten des reinen Solvens	3
1.1.1. Reinigung von Cyanwasserstoff	8
1.2. Struktur des Solvens HCN	8
<b>2. Das Verhalten anorganischer Verbindungen im Lösungsmittel Cyanwasserstoff</b>	<b>15</b>
2.1. Additionsverbindungen mit Cyanwasserstoff (Solvate)	15
2.2. Die Löslichkeit von anorganischen Substanzen und Salzen organischer Ionen in flüssigem Cyanwasserstoff	23
2.3. Lösungszustand	27
2.3.1. Leitfähigkeitsmessungen	27
2.3.1.1. Übersicht über orientierende Messungen	27
2.3.1.2. Präzisionsleitfähigkeitsmessungen nach COATES und TAYLOR	33
2.3.1.3. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen von COATES und TAYLOR	41
2.3.1.4. Präzisionsleitfähigkeitsmessungen nach LANGE und Mitarbeitern	46
2.3.1.5. Folgerungen von LANGE und Mitarbeitern aus ihren Messungen	50
2.3.1.6. Präzisionsleitfähigkeitsmessungen von KORTUM und REBER	51
2.3.1.7. Solvatationszahlen einiger Ionen	53
2.3.2. Kryoskopische Messungen	54
2.3.2.1. Molekulargewichtsbestimmungen an anorganischen und organischen Substanzen nach PILOTY und STEINBOCK, LESPIEAU und JANDER und SCHOLZ	54
2.3.2.2. Präzisionsgefrierpunktmessungen in HCN nach LANGE und BERGA	59
2.4. Das Solvosystem des flüssigen Cyanwasserstoffs	62
2.4.1. Die Solvosäuren	63
2.4.2. Die Solvobasen	66
2.4.3. Solvosalze	67
2.5. Das Verhalten von „Säure-Basen“ – Indikatoren in flüssigem wasserfreiem Cyanwasserstoff	69
2.6. Neutralisationenanaloge Reaktionen in flüssigem Cyanwasserstoff	70
2.6.1. Kurze Bemerkungen über Reinigung und Darstellung einiger häufiger benutzter Säuren- und Basenanalogen	70
2.6.2. Präparative Salzdarstellungen aus Säureanalogen und Basenanalogen	70
2.6.3. Untersuchung von neutralisationenanalogen Reaktionen mit Hilfe von konduktometrischen oder potentiometrischen Titrationen	72
2.6.3.1. Titrationen unter Verwendung von Schwefelsäure	73
2.6.3.2. Titrationen unter Verwendung von Dichloressigsäure	78
2.6.3.3. Das Verhalten von Chlorwasserstoff und Phosphorsäure bei Neutralisationstitrationen	80
2.6.3.4. Potentiometrische Titration der Salpetersäure und Perchlorsäure	83
2.6.4. Das Verhalten von Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid in Cyanwasserstoff als „potentielle Elektrolyte saurer Natur“	84

2.7.	Solvolyse-Reaktionen in wasserfreiem Cyanwasserstoff	87
2.7.1.	Die Solvolyse von Salzen	87
2.7.2.	Die Solvolyse von anorganischen Säurechloriden, insbesondere von Thionylchlorid	93
2.8.	Die Erscheinung der Amphoterie in flüssigem Cyanwasserstoff	95
2.9.	Weitere Reaktionen in flüssigem Cyanwasserstoff	99
<b>3.</b>	<b>Das Verhalten organischer Verbindungen im Lösungsmittel Cyanwasserstoff</b>	<b>104</b>
3.1.	Additionsverbindungen mit Cyanwasserstoff (Solvate)	104
3.2.	Die Löslichkeit von organischen Verbindungen in wasserfreiem Cyanwasserstoff	108
3.3.	Lösungszustand	110
3.3.1.	Leitfähigkeitsmessungen	110
3.4.	Solvolysereaktionen organischer Verbindungen in wasserfreiem Cyanwasserstoff	112
3.4.1.	Die Solvolyse von Säurechloriden	112
3.4.2.	Die Solvolyse von Trimethylaluminium	113
3.5.	Bemerkung über weitere Reaktionen organischer Verbindungen in und mit Cyanwasserstoff	115
<b>4.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>
	<b>Sachwortverzeichnis</b>	<b>301</b>

Teil 2 – Part 2

**Inorganic Chemistry in Liquid Hydrogen Fluoride**

Authors / Verfasser: Dr. Michael F. A. Dove, Prof. Dr. Alan F. Clifford

<b>1.</b>	<b>Commercial Preparation of Hydrogen Fluoride</b>	<b>121</b>
<b>2.</b>	<b>Laboratory Preparation of Pure Hydrogen Fluoride</b>	<b>122</b>
<b>3.</b>	<b>Laboratory Preparation of Deuterium and Tritium Fluorides</b>	<b>123</b>
<b>4.</b>	<b>Preparation of <sup>18</sup>F-Labelled Hydrogen Fluoride</b>	<b>124</b>
<b>5.</b>	<b>Experimental Techniques</b>	<b>124</b>
5.1.	Constructional Materials	124
5.2.	Apparatus	125
5.2.1.	Vacuum system	125
5.2.2.	Fractionation column	125
5.2.3.	Conductivity cells	126
5.2.4.	Transference cell	126
5.2.5.	Cells for UV/visible spectroscopy	126
5.2.6.	Cells for infrared spectroscopy	126
5.2.7.	Cells for Raman spectroscopy	126
5.2.8.	Techniques for E. S. R. and N. M. R. spectroscopy	127
5.2.9.	Ebullioscopic measurements	127
5.2.10.	Calorimetry	127
5.2.11.	Polarography	127
<b>6.</b>	<b>Health Risks and First Aid</b>	<b>127</b>
<b>7.</b>	<b>Physical Properties of the Pure Solvent</b>	<b>128</b>
<b>8.</b>	<b>Structure of the Solvent</b>	<b>134</b>
8.1.	Solid Hydrogen Fluoride	134
8.2.	Gaseous Hydrogen Fluoride	135

## Inhaltsverzeichnis – Contents

8.3.	Liquid Hydrogen Fluoride	141
8.3.1.	Introduction	141
8.3.2.	Spectroscopic evidence	142
8.3.3.	Conductivity measurements	145
8.3.4.	Ebullioscopy and solvent activities	148
9.	Inorganic Solvates	151
10.	Solubilities and Reactions of Inorganic Compounds	154
10.1.	Introductory remarks	154
10.2.	Elements	154
10.3.	Halides	155
10.4.	Oxides, Hydroxides, and Salts of Oxyacids	160
10.5.	Azides, Cyanides and Sulphides	164
10.6.	Miscellaneous	166
11.	Acids and Bases	168
11.1.	Formal Definitions	168
11.2.	Quantitative Measurements	168
11.3.	Basic Solutes	170
11.4.	Acidic Solutes	173
11.5.	Neutral Solutes	177
12.	Acid-Base Reactions	177
12.1.	Conductimetric and Tensimetric Titrations	177
12.2.	Preparative Reactions	180
12.3.	Solvolysis of Fluoro Anions	184
12.4.	Amphoteric Behaviour	185
13.	Redox Reactions	185
13.1.	Electrode Potentials	185
13.2.	Polarography	188
13.3.	Electrolytic Reactions	189
13.3.1.	Electrode materials	189
13.3.2.	Preparation of fluorine	189
13.3.3.	Formation of oxygen difluoride	190
13.3.4.	Electrolysis of N-containing compounds	191
13.3.5.	Electrolysis of S-containing compounds	193
13.3.6.	Miscellaneous electrolytic reactions	194
13.4.	Chemical Agents	195
13.4.1.	Introduction	195
13.4.2.	Reactions of electropositive metals	196
13.4.2.	Reactions involving O <sub>2</sub>	196
13.4.4.	Reactions involving SO <sub>2</sub>	196
13.4.5.	Reactions involving fluorine	196
13.4.6.	Reactions involving halogen fluorides	197
13.4.7.	Reactions involving nitrogen oxyfluorides	198
13.4.8.	Reactions of some other fluorides	199
13.4.9.	Reactions of hydrazine and hydroxylamine	200
13.4.10.	Disproportionation reactions	201
14.	Complex Ions	201
14.1.	Fluoro Anions	201
14.2.	Complex Cations	202



<b>15. H<sub>2</sub>O-HF System</b>	206
15.1. Hydrofluoric acid	206
15.2. Wet Hydrogen Fluoride	207
15.3. Hammett Acidity Function	207
15.4. Phase Diagram	208
15.5. Vapour Pressures and Boiling Points	209
15.6. Density Measurements	212
15.7. Conductivity Measurements	212
15.8. Infrared Spectroscopy	214
15.9. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	215
15.9.1. <sup>19</sup> F measurements	215
15.9.2. <sup>1</sup> H measurements	217
15.10. Solvent Extraction	218
<b>16. SO<sub>2</sub>-HF System</b>	219
<b>17. Alkali Metal Fluorides in HF</b>	220
17.1. Lithium Fluoride	220
17.1.1. Solubility	220
17.1.2. Ebullioscopic measurements	221
17.1.3. Phase diagrams, LiF-HF and LiF-HF-H <sub>2</sub> O	221
17.1.4. Properties of LiHF <sub>2</sub>	221
17.1.5. Miscellaneous	222
17.2. Sodium Fluoride	222
17.2.1. Solubility	222
17.2.2. Electrical conductivity	222
17.2.3. Ebullioscopic measurements	223
17.2.4. Phase diagram, NaF-HF	223
17.2.5. Phase diagram, NaF-HF-H <sub>2</sub> O	223
17.2.6. Properties of NaHF <sub>2</sub>	223
17.2.7. Properties of NaH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	225
17.2.8. Miscellaneous	225
17.3. Potassium Fluoride	225
17.3.1. Solubility	225
17.3.2. Electrical conductivity	225
17.3.3. Ebullioscopic measurements	226
17.3.4. Phase diagram, KF-HF	226
17.3.5. Phase diagram, KF-HF-H <sub>2</sub> O	228
17.3.6. Properties of KHF <sub>2</sub>	228
17.3.7. Properties of KH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , KH <sub>3</sub> F <sub>4</sub> , KH <sub>4</sub> F <sub>5</sub>	229
17.3.8. Miscellaneous	229
17.4. Rubidium Fluoride	229
17.4.1. Solubility	229
17.4.2. Phase diagram, RbF-HF	230
17.4.3. Phase diagram, RbF-HF-H <sub>2</sub> O	230
17.4.4. Properties of RbHF <sub>2</sub>	230
17.4.5. Properties of RbH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> and higher solvates	231
17.5. Caesium Fluoride	231
17.5.1. Solubility	231
17.5.2. Phase diagram, CsF-HF	231
17.5.3. Phase diagram, CsF-HF-H <sub>2</sub> O	233
17.5.4. Properties of CsHF <sub>2</sub>	233
17.5.5. Properties of CsF.nHF with n > 1	234
17.5.6. Miscellaneous	234

Inhaltsverzeichnis – Contents

<b>18. Ammonium and Substituted Ammonium Fluorides in HF</b>	<b>234</b>
18.1. Ammonium Fluoride	234
18.1.1. Solubility	234
18.1.2. Ebullioscopic measurements	234
18.1.3. Phase diagram, $\text{NH}_4\text{F-HF}$	234
18.1.4. Phase diagram, $\text{NH}_4\text{F-HF-H}_2\text{O}$	236
18.1.5. Properties of $\text{NH}_4\text{HF}_2$	236
18.1.6. Properties of $\text{NH}_4\text{H}_3\text{F}_4$ and $\text{NH}_4\text{H}_5\text{F}_6$	236
18.2. Substituted Ammonium Fluorides	236
18.2.1. Methylammonium fluoride	236
18.2.2. Tetramethylammonium fluoride	236
18.2.3. Mono- and di-phenylammonium fluorides	237
18.2.4. Hydroxylammonium fluoride	237
18.2.5. Hydrazinium(+2) fluoride	237
<b>19. Group II Metal Fluorides in HF</b>	<b>237</b>
19.1. Beryllium Fluoride	237
19.2. Magnesium Fluoride	237
19.3. Calcium Fluoride	238
19.4. Strontium Fluoride	238
19.5. Barium Fluoride	239
<b>20. Group III Fluorides in HF</b>	<b>240</b>
20.1. Boron Trifluoride	240
20.1.1. Solubility and vapour pressure	240
20.1.2. Electrical conductivity	243
20.1.3. Phase diagram $\text{BF}_3\text{-HF}$	243
20.1.4. Uv/visible spectrum of $\text{BF}_3$ in HF	243
20.1.5. Phase diagram $\text{BF}_3\text{-HF-H}_2\text{O}$	244
20.1.6. Tetrafluoroborates	244
20.2. Aluminium Trifluoride	245
20.3. Gallium Fluorides	246
20.4. Indium Trifluoride	246
20.5. Thallium Fluorides	246
20.5.1. Thallium (I) fluoride	246
20.5.2. Thallium (III) fluoride	246
<b>21. Group IV Fluorides in HF</b>	<b>247</b>
21.1. Carbon Fluorides	247
21.2. Silicon Tetrafluoride	247
21.3. Germanium Tetrafluoride	247
21.4. Tin Fluorides	248
21.4.1. Tin(II) fluoride	248
21.4.2. Tin(IV) fluoride	248
21.5. Lead Fluorides	248
21.5.1. Lead (II) fluoride	248
21.5.2. Lead (IV) diacetate difluoride	248
<b>22. Group V Fluorides in HF</b>	<b>248</b>
22.1. Nitrogen Fluorides and Oxyfluorides	248
22.1.1. Nitrogen trifluoride	248
22.1.2. Derivatives of the tetrafluoronitrogen (V) ion	249
22.1.3. Dinitrogen tetrafluoride	249
22.1.4. Difluorodiazine	249