

Über die Darstellung von $S_2O_5F_2$ aus Fluorsulfonsäure*.

Von

E. Hayek, A. Aignesberger und A. Engelbrecht.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 3. August 1955.)

Während die Umsetzung von HSO_3F mit P_2O_5 zu POF_3 führt, kann die Reaktion mit As_2O_5 , AsF_5 oder ein flüchtiges Arsenfluoridfluosulfonat ergeben, welches sich zu Pyrosulfurylfluorid zersetzen läßt. $S_2O_5F_2$ ist thermisch in Glas bis über 300° stabil.

Die von uns¹ vor einiger Zeit aus SbF_5 und SO_3 neu dargestellte Verbindung $S_2O_5F_2$ ist nicht nur formal nach $S_2O_5F_2 + H_2O = 2 HSO_3F$ das Anhydrid der Fluorsulfonsäure, sondern reagiert, wie wir inzwischen festgestellt haben, mit Wasser auch in dieser Weise. Es lag nahe, die Entwässerung von HSO_3F mit P_2O_5 zu untersuchen, um das Pyrosulfurylfluorid zu bekommen. Dies wurde auch von Scheurer und Le Fave² gemeldet. Wir haben jedoch bereits darauf hingewiesen¹, daß die Eigenschaften des dort angegebenen Präparats — leichte Polymerisierbarkeit und hohe Oxydationskraft — nicht zu erwarten sind und dem reinen $S_2O_5F_2$ nicht zukommen.

Wir haben nunmehr zunächst diese Umsetzung wiederholt und festgestellt, daß eine Fluorierung des Pentoxydes zu POF_3 stattfindet unter Entwicklung von SO_3 , wobei, bezogen auf die Reaktionsgleichung



bei Anwendung eines Überschusses von P_2O_5 oder HSO_3F , das POF_3 zu je etwa 80% der theoretischen Ausbeute erhalten werden kann. Da

* Herrn Prof. Dr. A. Klemenc zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ E. Hayek und W. Koller, Mh. Chem. 82, 942 (1951).

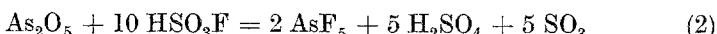
² P. G. Scheurer und G. M. Le Fave, Abstr. Papers, 118th Meeting, Amer. Chem. Soc. 1950, 26 L.

die Reaktion in Glasgefäßen durchführbar ist, eignet sie sich sehr gut als Darstellungsmethode für POF_3 .

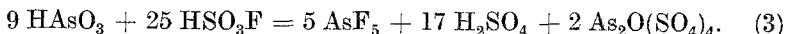
Es schien nun von Interesse, die Umsetzung der Fluorsulfonsäure mit As_2O_5 zu untersuchen, zumal das in Frage kommende Reaktionsprodukt AsOF_3 noch nicht bekannt ist.

Die Versuche ergaben überraschenderweise, daß zwei Reaktionen möglich sind und je nach äußeren Umständen ziemlich vollständig zu dem einen oder dem anderen Produkt führen: Bildung von Arsenpentafluorid einerseits und eines flüchtigen Arsenfluorid-fluorsulfonates anderseits.

Die Bildung des Arsenpentafluorides geht nicht nach der einfachsten Gleichung



vor sich, da das Oxyd auch unter Bildung eines Oxysulfates mit SO_3 reagiert und auch Arsenpentoxypyrapare verwendet werden können, welche dem Wassergehalt nach etwa HAsO_3 entsprechen. Die Reaktion entspricht dann, wenn Nebenreaktionen, wie Reduktion durch das Gefäßmaterial, nicht berücksichtigt werden, folgender Gleichung:



Die Umsetzung verläuft am besten, wenn man in Eisen- oder V_2A -Gefäßen arbeitet, wobei der rasche Wärmeübergang eine Rolle zu spielen scheint, vor allem aber muß das Pentoxyd gewisse katalytisch wirkende Zusätze enthalten.

Bei Durchführung der Umsetzung in Glasgefäßen erhält man an Stelle des Gases AsF_5 ein flüssiges Produkt, welches zwischen 75 und 90° aus dem Reaktionsgemisch überdestilliert. Beim Versuch, es durch nochmalige Destillation zu reinigen, erfährt es eine Zersetzung unter Abspaltung von Pyrosulfurylfluorid und es ergibt sich auf diese Weise das bisher beste Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung.

Während die Isolierung und Identifizierung des AsF_5 durch fraktionierte Kondensation und Molgewichtsbestimmung keine Schwierigkeiten bereitet, sind exakte Aussagen über das flüssige Produkt der Reaktion in Glas viel schwieriger. Qualitativ ergibt sich nach Hydrolyse As , F , SO_3F^- und SO_4^{2-} :

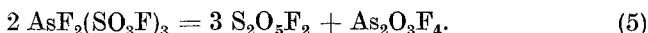
Da das Rohprodukt stets schon das Zersetzungsprodukt $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ enthält, ist eine Schwefelbestimmung darin zwecklos. Zur Trennung von diesem eignet sich konzentrierte Schwefelsäure, in welcher das Pyrosulfurylfluorid unlöslich ist, und in dieser Lösung kann zwar nicht der Schwefelgehalt, wohl aber das $\text{As} : \text{F}$ -Verhältnis bestimmt werden, es ergibt sich zu etwa 1 : 5. Auf den Schwefelgehalt muß man aus dem thermischen Zersetzungsprodukt rückschließen, welches als fester Rück-

stand nach Abspaltung des gesamten Schwefels im wesentlichen als $S_2O_5F_2$, As : F = 1 : 1,66 enthält.

Ausgehend von diesen und anderen analytischen Daten vermuten wir, ohne den exakten Nachweis bringen zu können, daß die Reaktion in Glas im wesentlichen nach folgender Gleichung verläuft:



und die Zersetzung des Fluorid-fluorsulfonates nach:



Die der Bruttoformel nach mögliche Zusammensetzung des flüchtigen Produktes als Molekülverbindung zwischen AsF_5 und SO_3 scheint ausschließbar zu sein, weil weder mit As_2O_3 , NaF oder auch HF aus dem Rohprodukt AsF_5 in Freiheit gesetzt werden kann. Die Tatsache, daß die Verbindung aus dem Reaktionsgemisch in Gegenwart von HSO_3F entsteht, in deren Abwesenheit sich aber wieder zersetzt, weist auf die Konstitution als Fluorsulfonat hin. Für den Einbau von drei SO_3F -Gruppen sprechen unter anderem die Erfahrungen aus der Umsetzung von HSO_3F mit Chloriden mehrwertiger Elemente³. Hier stellten wir fest, daß jeweils maximal nur so viel Fluorsulfonatgruppen Halogen ersetzen, als Elektronen im äußersten Niveau vorhanden sind, also z. B. zwei *s*-Elektronen bei Ta, zwei *p*-Elektronen beim Sn usw. Bei As kommen also nur die drei *p*-Elektronen der N-Schale in Frage, die auch zu reagieren scheinen.

Bei keiner der Umsetzungen wurden Anzeichen der Bildung eines flüchtigen $AsOF_3$ gefunden. Darüber hinaus wurde versucht, durch Einwirken von AsF_5 auf As_2O_5 bei 350 bis 400° $AsOF_3$ zu erhalten, jedoch ebenfalls ohne Erfolg.

Zwecks Klärung des Reaktionsmechanismus wurde ferner die Fluorierung von As_2O_5 mit reinem Fluorwasserstoff untersucht, aber es entstand auch bei erhöhter Temperatur kein flüchtiges arsenhaltiges Produkt.

Im Anschluß an diese Versuche war die thermische Stabilität des $S_2O_5F_2$ von Interesse. Sie wurde durch Überleiten über Platin bei steigender Temperatur geprüft und das Auftreten eines Gases als Kriterium der Zersetzung gewertet. Diese trat bei 300° noch nicht, wohl aber bei 400° ein, als Produkt entstand SO_2F_2 neben geringen Mengen von SiF_4 . Gleichzeitig wurden durch Angriff auf das Glas kleine Mengen eines borhaltigen Produktes in der Apparatur ausgeschieden. Der Zerfall geht jedoch offensichtlich im wesentlichen nach $S_2O_5F_2 = SO_3 + SO_2F_2$, analog dem Zerfall des Pyrosulfurylchlorides vor sich, jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen.

³ E. Hayek, J. Puschmann und A. Czaloun, Mh. Chem. 85, 359 (1954).

Experimenteller Teil.

Umsetzung von P_2O_5 mit HSO_3F .

Das Ausgangsprodukt HSO_3F wurde durch Destillation technischer Säure, welche einige Stunden vorher mit SO_3 versetzt worden war, in einer Glasapparatur gewonnen und in Glasampullen eingeschmolzen aufbewahrt.

Vorversuche in einer Eisenapparatur ergaben POF_3 und Thionylfluorid. Zu den weiteren Umsetzungen wurde eine Glasschliffapparatur verwendet, welche aus einem Rundkolben und aufgesetztem Intensivkühler, einem folgenden absteigenden Liebig-Kühler und mehreren Kühlfallen, die nach außen mit P_2O_5 abgeschlossen waren, bestanden.

Es wurden z. B. zu 261 g eisgekühlter HSO_3F (2,6 Mole) 41 g P_2O_5 (0,35 Mole) zugesetzt, wobei keinerlei Erwärmung oder Reaktion eintrat. Beim Erwärmen zeigte sich Gasentwicklung, und eine Flüssigkeit, die bald erstarnte (SO_3), tropfte in die erste auf -20° gekühlte Vorlage, während in der dritten mit flüssiger Luft gekühlten Falle ein weißes Kondensat auftrat. Dieses wurde während der Vergasung in gewissen Intervallen der Molgewichtsbestimmung nach *Regnault* unterzogen und ergab 1mal 108 und 4mal 105, während POF_3 104 verlangt. Zur Analyse wurde in KOH hydrolysiert und mit 60%iger $HClO_4$ zur Zerstörung von Fluorphosphorsäuren abgeraucht, dann P nach *Woy* bestimmt. Es ergab sich 29,6, 29,8, 30,2% P statt 29,8 ber. für POF_3 . Die Ausbeute an POF_3 betrug, bezogen auf Gl. (1), etwa 60%, jedoch waren in dem SO_3 der ersten beiden Fallen nachweisbar erhebliche Mengen POF_3 gelöst, wovon durch Erhitzen unter Rückflußkühlung weiteres POF_3 entwich. Nach Destillation erstarrten die Destillate und nahmen nach einigen Tagen das Aussehen von polymerem SO_3 an.

Bei einer Umsetzung durch Auftröpfen von HSO_3F auf überschüssiges P_2O_5 konnten in analoger Weise POF_3 in etwa 80%iger Ausbeute gewonnen werden.

Umsetzung von As_2O_5 mit HSO_3F in einer Eisenapparatur.

Ein V₂A-Topf war mit aufgeflasschtem Deckel und daraus aufsteigendem Eisenkühler versehen. Es folgte ein absteigendes Kupferrohr und gegen außen mit P_2O_5 abgeschlossene Kühlfallen aus Polyfluoräthylen.

Es wurden z. B. 64 g As_2O_5 , hergestellt durch Lösen von technischem Arsen in HNO_3 und Trocknen bei 300° , mit 122 g technischer HSO_3F gemischt und ansteigend bis 200° im Ölbad erhitzt. Nach zirka $1\frac{1}{4}$ Stdn. waren in der durch flüssige Luft gekühlten Falle 10 g eines Gases kondensiert, das ein Molgewicht (nach *Regnault*) von 166 aufwies ($AsF_5 = 170$). Bei einer anderen Umsetzung wurden in 4 Bestimmungen 168, 172, 167, 172 erhalten. Die Analyse ergab ein As : F-Verhältnis von 4,93 statt 5,00.

Weitere Versuche wurden mit käuflichem As_2O_5 durchgeführt. Sie gaben auch nach Zusatz verschiedener als Katalysator bzw. Verunreinigung im technischen Arsen in Frage kommenden Stoffe, wie $Pb(NO_3)_2$, PbO_2 , SbF_3 , Cu , $FeCl_3$, Aktivkohle, KBF_4 , B_2O_3 , Pt-Netz, kein AsF_5 ; nur Zusatz von Pt-Mohr bewirkte kurzzeitig Fluoridbildung. Ebenso ergaben andere Darstellungsweisen des Pentoxydes keinen Erfolg.

Schließlich wurde As_2O_5 durch Lösen von As in Gegenwart von P_2O_5 , Sb_2O_3 , $BiONO_3$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und Fe in HNO_3 hergestellt und bei 240° getrocknet. Mit diesem Präparat ergab sich wieder kräftige, allerdings langsam schwächer werdende Entwicklung von AsF_5 .

Umsetzung von As_2O_5 mit HSO_3F in einer Glasapparatur.

Die Glasapparatur war analog der obigen Eisenapparatur aufgebaut, mit einem *Liebig*-Kühler an Stelle des Cu-Rohres.

Z. B. wurden 31 g As_2O_5 mit 210 g HSO_3F durch 24 Stdn. erhitzt, während der aufsteigende Kühler durch durchgesaugte Luft, der absteigende mit Wasser gekühlt wurde. Es destillierten zwischen 70 und 90° 105 g Flüssigkeit über, während in einer zweiten mit flüssiger Luft gekühlten Falle 8 g eines Gases, das als SiF_4 erkannt wurde, sich kondensierten. Das flüssige Destillat wurde nochmals destilliert, wobei als 1. Fraktion bei 46° 25 g eines Gemenges von SO_3 und $S_2O_5F_2$ übergingen (rauchend und mit H_2SO_4 zum Teil mischbar). Die 2. Fraktion, 23 g bei 48° übergehend, enthielt neben SO_3 und $S_2O_5F_2$ bereits etwas fünfwertiges Arsen, ebenso die 3., 2 g zwischen 55 und 65° übergehend. Aus dem Rückstand konnten durch längeres Erhitzen noch 11 g Flüssigkeit enthalten werden. Nach Schütteln mit H_2SO_4 ist in den Flüssigkeiten kein Arsen mehr nachzuweisen.

Es wurde nun versucht, durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln eine Trennung des Rohdestillats zu erzielen, jedoch konnte einschließlich von Nitroverbindungen, CCl_4 und $C_2Cl_2F_4$ keine Substanz gefunden werden, die sich dagegen als stabil erwies, außer Schwefelsäure. Da es nicht gelang, aus den Rohdestillaten eine einheitliche Arsenverbindung abzuscheiden, wurde das Verhältnis As : F in der Schwefelsäure, nach Abzug der zu 2% bestimmten Löslichkeit von $S_2O_5F_2$ in H_2SO_4 , bestimmt und zu 4,84 gefunden.

Zur Ermittlung der Konstitution wurde die Bindung von SO_3 zwecks Abspaltung von AsF_5 versucht. Mit NaF zeigte sich eine Reaktion, welche zur Bildung einer festen Verbindung führte, woraus jedoch kein flüchtiges Produkt mehr abdestilliert werden konnte. Mit As_2O_3 $\frac{1}{2}$ Std. am Rückfluß erhitzt, ergab sich durch Destillation lediglich teilweise Bildung von $S_2O_5F_2$ unter Entstehung eines festen Rückstandes. Ferner ergaben 37 g Destillat, welche mit 41 g As_2O_3 5 Tage reagieren gelassen wurden, bei Destillation 9 g einer Fraktion bei 52 bis 65° , 10 g bei 65 bis 95° , diese beiden waren Gemische der flüchtigen Arsenverbindung mit abnehmender Menge $S_2O_5F_2$, dann 8 g bei 95 bis 110° , welche bereits völlig mit H_2SO_4 mischbar waren, also keine wesentlichen Mengen $S_2O_5F_2$ mehr enthielten.

Die Zersetzung des Rohdestillats, welches übrigens auch durch Umsetzung mit Natriumarsenat erhalten werden konnte oder — und zwar mit bester Ausbeute — mit bei 315° getrocknetem, also völlig wasserfreiem As_2O_5 , erfolgt bei Erhitzen unter Rückflußkühlung abnehmend rasch, indem das gebildete $S_2O_5F_2$ der Reaktion entgegenwirkt. Sie erfolgt auch beim Stehen der Flüssigkeit in abgeschmolzenen Ampullen, wobei unter Abscheidung einer Trübung zwei Schichten, oben $S_2O_5F_2$, sich ausbilden. Der Rückstand vorsichtiger thermischer Zersetzung entsprach annähernd der Formel $AsOF_2(SO_3F)$ ($As : S : F = 1,2 : 1,0 : 3,2$), ein solcher bläht sich bei weiterem Erhitzen unter weiterer Abspaltung von $S_2O_5F_2$ stark auf, unter Bildung noch fluorhaltiger, aber schwefelfreier Arsenverbindungen.

Darstellungsvorschrift für $S_2O_5F_2$.

50 g durch Erhitzen auf 300° wasserfrei gemachtes As_2O_5 werden mit 300 g HSO_3F in einer Glasschliffapparatur, wie oben bei Umsetzung von P_2O_5 mit HSO_3F beschrieben (Kolben von 1 l), erhitzt, bis nichts mehr überdestilliert. Dauer 8 bis 10 Stdn.

Aus dem Rohdestillat kann bereits unreines $S_2O_5F_2$ bei etwa 50 bis 60° abdestilliert werden. Der Rest wird unter Rückflußkühlung weiter erhitzt und gebildetes $S_2O_5F_2$ immer wieder abgetrennt. Das unreine $S_2O_5F_2$ wird durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure von Arsenverbindungen gereinigt und nochmals destilliert (Sdp. 51°). Aus obigem Ansatz können 60 g erhalten werden. Der feste Rückstand kann zur wiederholten Umsetzung mit HSO_3F verwendet werden.

Thermische Zersetzung von $S_2O_5F_2$.

Auf einem Schliffkolben war ein von außen heizbares Zersetzungsröhrchen, mit Pt-Blech gefüllt und einem Thermoelement versehen, aufgesetzt, anschließend ein absteigender Kühler, Kühlfallen und ein Blasenzähler. Mengen von 50 bis 60 g $S_2O_5F_2$ wurden innerhalb 20 bis 30 Min. durch das Heizrohr destilliert. Bei 300° Heizrohrtemp. war das Destillat in der eisgekühlten Falle leicht getrübt und rauchte schwach an der Luft, das Heizrohr schon etwas angegriffen, aber noch keine Blasen im Blasenzähler sichtbar. Bei 400° traten fortwährend Blasen auf, das Destillat rauchte stark an der Luft, das Heizrohr war ganz undurchsichtig geworden. Im Destillationskolben hatte sich eine kleine Menge fester Substanz ausgeschieden, die Borosäure enthielt.

Um mehr Gas zu gewinnen, wurde durch 2maliges Durchleiten bei 440° zersetzt und die 2. Falle mit flüssiger Luft gekühlt, wobei 4,5 g Kondensat entstand. Die Molgewichtsbestimmung ergab 102, wofür SO_2F_2 mit 102 und SiF_4 mit 104 in Frage kommen. Durch Hydrolyse in alkohol. KOH wurde das Gas zersetzt, das 6% SiF_4 , in der Hauptmenge aber SO_2F_2 war. Unter den obigen Umständen waren weniger als 20% des $S_2O_5F_2$ zersetzt worden.

Den Bayerwerken, Leverkusen, danken wir auch hier für die Beistellung der Fluorsulfonsäure.