

Bildung und Zersetzung von Fluorsulfonaten

Von

E. Hayek, A. Czaloun und B. Krismer

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Eingelangt am 15. Oktober 1956)

Die Bildung der Fluorsulfonate aus Fluoriden und SO_3 ist von der Gitterenergie der Fluoride abhängig und daher bei großem Kationenradius und geringer Wertigkeit am vollständigsten. TiSO_3F wurde so neu hergestellt. Weitere Fluorsulfonate wurden in Acetonitril gewonnen, welches sich als Lösungsmittel hierfür gut eignet, doch macht seine Abtrennung Schwierigkeiten. Die Versuche wurden sowohl mit AgSO_3F als Fällungsmittel für Chloride als auch elektrolytisch durchgeführt.

Die thermische Zersetzung der Fluorsulfonate gibt $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$, sofern die Zersetzungstemperatur nicht dessen Stabilitätsgebiet überschreitet und dann zu SO_2F_2 führt. Die Bildung des Disulfurylfluorides wird am besten durch die Reaktion $\text{SO}_2\text{F}^+ + \text{SO}_3\text{F}^- = \text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ erklärt, insbesondere soweit sie in SO_3 -Lösung vor sich geht. Der rein thermische Zerfall wird ebenfalls diskutiert und durch Versuche belegt.

Die Hydrolyse, welche das Fluorsulfonation, besonders in saurer Lösung, erleidet, und die mangelnde Schwerlöslichkeit sind die wesentlichen Ursachen dafür, daß über die Alkali- und Erdalkaliverbindungen hinaus nur wenige Salze der Fluorsulfonsäure bekannt sind. Die Untersuchung einiger Bildungsreaktionen, die sich auf wasserfreie Systeme beziehen, erschien uns daher von Interesse, ferner das Verhalten bei thermischer Zersetzung, welches Schwierigkeiten der Synthese klärt und auch für die Darstellung der Schwefel-Oxyfluoride von Bedeutung ist.

Die sauberste Methode zur Gewinnung von Fluorsulfonaten ist die Addition von SO_3 an Fluoride. So hat Traube¹ die meisten Alkalisalze,

¹ W. Traube, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2513 (1913). — W. Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich, *ibid.* **52**, 1272 (1919).

das Ammonium- und das Bariumsalz (jedoch unrein) erhalten, denen *Lange*² noch das Caesiumsalz anschloß. In Gegenwart von HSO_3Cl erhielt *Iler*³ das Calciumsalz. Fluoride mit anderen SO_3 -abspaltenden Substanzen behandelte *Traube*¹ [Fluorsulfonsäure für $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{F})_2$ und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ für KSO_3F] sowie *Baumgarten*⁴ (Pyridinsulfonsäure).

Aus Chlorid mit HSO_3F erhielt *Ruff*⁵ NaSO_3F , über weitere solche Umsetzungen haben wir⁶ ausführlich berichtet, wobei $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$ neben höheren Chlorid- und Fluorid-Fluorsulfonaten erhalten wurde. Die Darstellung des einzigen komplexfreien Schwermetallsalzes AgSO_3F gelang *Woolf*⁷ aus $\text{Ag}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ und BrF_3 .

Wir untersuchten jetzt vor allem die direkte Umsetzung des SO_3 mit wasserfreien Fluoriden. Dabei konnte das TiSO_3F rein und das AgSO_3F bis 91%ig (Rest Ag_2SO_4) erhalten werden. Von den Fluoriden der Metalle der zweiten Hauptgruppe zeigten bei 50° BeF_2 und MgF_2 keine Umsetzung, während CaF_2 zu $1/4$, BaF_2 zu $1/3$ in Fluorsulfonat umgewandelt werden konnte, letzteres in Übereinstimmung mit *Traube*¹. Von weiteren zweiwertigen Fluoriden reagierte ZnF_2 schlecht, während PbF_2 $3/4$ der berechneten SO_3 -Menge aufnahm, wovon allerdings nur ein Teil als SO_3F -Ion fest gebunden war. Von dreiwertigen Verbindungen zeigte BiF_3 keine Reaktionsbereitschaft, SbF_3 hingegen nahm unter milden Reaktionsbedingungen 3 Mole SO_3 auf, die nur locker gebunden waren. Leicht tritt aber stärkere Reaktion zu Fluorsulfonat unter Sinterung ein, die weitere SO_3 -Aufnahme behindert, so daß als SO_3F -Ion an Sb nur etwa $1\frac{1}{2}$ Mole gebunden wurden.

Die Versuche zeigten in Verbindung mit den schon bekannten Tatsachen eindeutig eine Abhängigkeit von der Gitterenergie, indem die Fluoride geringerer Gitterenergie, begründet durch größeren Kationenradius oder höhere Polarisierbarkeit der Kationen, dem Einbau von SO_3 weniger Widerstand entgegensetzen als solche, bei denen kleine Ionenabstände und höhere Wertigkeit zu festerem Gitterbau führt. Speziell zeigt sich dies in der Reihe der Erdalkalien, wo nur das größte Bariumion einen vollständigen Umsatz zuläßt. Andererseits in der fünften Gruppe, wo das hochschmelzende BiF_3 nicht reagiert, das flüchtigere SbF_3 den relativ besten Umsatz zeigt. Das flüssige homöopolare AsF_3 bildet dagegen eine Molekülverbindung⁸ mit SO_3 . Die günstigsten Verhältnisse für die Umsetzung des SO_3 mit einem Fluorid zu Fluorsulfonat liegen

² W. Lange, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 962 (1927).

³ R. K. Iler, U. S. P. 2312413 (1943).

⁴ P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1978 (1926).

⁵ O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 656 (1914).

⁶ E. Hayek, J. Puschmann und A. Czaloun, Mh. Chem. **85**, 359 (1954).

⁷ A. W. Woolf, J. Chem. Soc. London **1950**, 1053.

⁸ A. Engelbrecht, A. Aignesberger und E. Hayek, Mh. Chem. **86**, 469 (1955).

offensichtlich bei den einwertigen Kationen schwacher Polarisationswirkung, also den Alkaliverbindungen und dem Thalliumfluorid.

Eine analoge Abhängigkeit von der Gitterenergie hat kürzlich *Seel*⁹ für die Einlagerung von SO_2 in Fluoride unter Bildung von Fluorsulfonaten festgestellt. Dort ist die Einlagerung wegen der geringeren Stabilität der Reaktionsprodukte aber schwieriger und gelingt bei LiF und CaF_2 überhaupt nicht.

Weitere Versuche betrafen die Darstellung der Fluorsulfonate von Elementen höherer Wertigkeit durch Umsetzung der Chloride mit AgSO_3F . Letzteres wurde, nachdem Versuche es aus verschiedenen anderen Silbersalzen herzustellen immer zu stark sulfathaltigen Produkten geführt hatten, aus AgCN mit HSO_3F in CH_3CN -Lösung hergestellt, wobei es in gut kristallisierter Form mit Solvatmolekeln erhalten wird. Seine Umsetzung mit flüchtigen Chloriden wurde ebenfalls in CH_3CN vorgenommen und ergab quantitativ die berechnete Menge AgCl bei SiCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 und AsCl_3 . Aus dem Reaktionsgemisch konnte jedoch nur $\text{Si}(\text{SO}_3\text{F})_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ rein isoliert werden. SbCl_5 reagierte nur zu $\frac{3}{5}$.

Schließlich wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, welche die anodische Oxydation von Metallen in CH_3CN -Lösung betraf. Bei Verwendung von AgSO_3F als gelöstem Elektrolyten ergab Aluminium das $\text{Al}(\text{SO}_3\text{F})_3 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$, Cu das $\text{CuSO}_3\text{F} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und Sb das $\text{Sb}(\text{SO}_3\text{F})_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Eine Abspaltung der Solvatmolekel ohne weitergehende Zersetzung war nicht möglich.

Die günstige Beeinflussung der Fluorsulfonatbildung aus SO_3 und Fluoriden durch Chlorsulfonsäure³, die wir auch beim ZnF_2 feststellen konnten, ist, abgesehen von der Möglichkeit, höher zu erhitzen, dadurch begründet, daß durch die Säure in Freiheit gesetztes HF mit SO_3 sofort zu HSO_3F reagiert, so daß Umsetzung mit dieser erfolgen kann.

Alle aus SO_3 oder HSO_3F hergestellten Salze zeigen eine Feuchtigkeitsempfindlichkeit, welche unverhältnismäßig groß ist gegenüber der relativen Stabilität der Lösungen dieser Salze, auch wenn sie schwach sauer sind. Diese Zersetzlichkeit ist auf den stets noch anhaftenden Rest der Reagenzien zurückzuführen, die mit wenig Wasser ein stark saures Medium bilden, gegen welches das Fluorsulfonations sehr empfindlich ist.

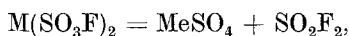
In bezug auf die *thermische Zersetzung* der Fluorsulfonate hat *Traube*¹ mitgeteilt, daß KSO_3F SO_2 , SO_3 , O_2 und HF ergibt, wobei letzteres aber nur durch Feuchtigkeitszutritt zu erklären ist. Für $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{F})_2$ fand er als Zersetzungsprodukte bei 500° SO_2F_2 und BaSO_4 . *Jonas*¹⁰ stellte fest, daß NaSO_3F bei Rotglut SO_3 und SO_2F_2 ergibt, während NaF und Na_2SO_4 als Rückstand bleiben. Unsere bisherigen Erfahrungen hatten gezeigt, daß Fluorsulfonate von Elementen höherer Wertigkeit sich zu $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$

⁹ *F. Seel* und *L. Riehl*, Z. anorg. Chem. **282**, 293 (1955).

¹⁰ Privatmitteilung Dr. *H. Jonas*, Leverkusen, Bayerwerk.

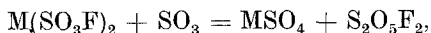
zersetzen, wie insbesondere das $\text{AsF}_2(\text{SO}_3\text{F})_3$ ¹¹. Ebenso ließ sich bei der Reaktion zwischen höheren Chloriden und HSO_3F unter Bildung von Oxyfluorsulfonaten $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ als Spaltprodukt nachweisen⁶ und anscheinend verläuft auch die Bildung des $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ aus SbF_5 ¹² und SO_3 über Fluorsulfonat analog der Umsetzung des SbCl_5 mit SO_3 , bei der Chlorsulfonat als Zwischenprodukt der $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ -Bildung auftritt¹³. Für die Bildung des Trisulfurylfluorides aus BF_3 und SO_3 wird eine andere Reaktionsweise vorgeschlagen¹⁴, welche im Elektronenmangel des BF_3 ihre Begründung finden kann.

Unsere neuen Versuche sollten vor allem die Frage der Bildung des $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ klären, welches als Anhydrid der Fluorsulfonsäure bei thermischer Zersetzung ihrer Salze in erster Linie zu erwarten wäre. Da seine Stabilität aber bei etwa 350° eine Grenze hat¹¹, können bei höherer Temperatur zerfallende Fluorsulfonate dieses nicht mehr ergeben, sondern zersetzen sich entweder in Fluorid und SO_3 oder nach



wobei letztere Reaktion durch die Stabilität des Sulfates begünstigt werden wird. Einen Zerfall bei relativ niedriger Temperatur im Stabilitätsgebiet des $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ werden Fluorsulfonate mit kleineren und insbesondere höherwertigen Kationen erleiden, deren Darstellung wohl auch wegen der leicht erfolgenden Abspaltung des $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ Schwierigkeiten macht. Es konnte für rohes $\text{Al}(\text{SO}_3\text{F})_3$ eine Zersetzung in diesem Sinne, das heißt $\text{M}(\text{SO}_3\text{F})_3 = \text{MeO}(\text{SO}_3\text{F}) + \text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ nachgewiesen werden.

Es war ferner auch das Verhalten von Fluorsulfonaten gegen SO_3 zu prüfen, da letzteres die Abspaltung des Oxyfluorides durch Sulfatbildung erleichtern kann nach



wobei auch die Bildung von SO_3 -Anlagerungsprodukten, wie $\text{KS}_2\text{O}_6\text{F}^{15}$, eine Rolle spielt. Wir erhielten dementsprechend aus dem Additionsprodukt von SO_3 an NaSO_3F schon durch Zersetzen bei 140° $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$. Die Reaktion führt aber zum größeren Teil zur bloßen Abspaltung des SO_3 . Bei den Additionsprodukten von SO_3 an $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$ und $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ist dies sogar der ausschließliche Zerfall.

¹¹ E. Hayek, A. Aignesberger und A. Engelbrecht, Mh. Chem. 86, 735 (1955).

¹² E. Hayek und W. Koller, Mh. Chem. 82, 942 (1951); Ö. P. 173 679 (1953).

¹³ G. P. Lutschinsky und J. A. Lichatschewa, Z. anorg. Chem. 226, 333 (1936).

¹⁴ A. Lehmann und L. Kolditz, Z. anorg. Chem. 272, 69 (1953).

¹⁵ P. Baumgarten, Angew. Chem. 55, 115 (1942).

Sofern das SO_3 als Lösungsmittel fungiert, wird man folgenden Reaktionsmechanismus annehmen müssen, welcher auch für die Umsetzung von nicht ausgesprochen salzartigen Fluoriden gilt:

- a) $\text{F}^- + \text{SO}_3 = \text{SO}_3\text{F}^-$,
- b) $\text{SO}_3\text{F}^- + \text{SO}_3 = \text{S}_2\text{O}_6\text{F}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2\text{F}^+$,
- c) $\text{SO}_2\text{F}^+ + \text{SO}_3\text{F}^- = \text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$.

Das $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}^-$ -Ion kann hierbei als stabiles Zwischenprodukt auftreten, das SO_2F^+ nur in geringster Konzentration. Die Tatsache, daß SO_2F^+ mit SO_3F^- und nicht mit F^- zu SO_2F_2 reagiert, erklärt sich aus der festeren Bindung des kleinen F-Ions, die Bildung des SO_2F_2 aus Fluorsulfonaten niederer Wertigkeit aus dem oben erwähnten Zerfall des $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ in SO_3 und SO_2F_2 bei Temperaturen über 350° .

Bei zunehmender Wertigkeit des fluoridbildenden Elementes wird auch die Tendenz zur Sulfatbildung geringer, dies zeigt sich bereits beim SbF_5 , welches anscheinend nur mehr zum Oxysalz $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ reagiert. Es tritt offensichtlich auch schon bei dreiwertigen Elementen ohne Gegenwart von SO_3 der Zerfall eines SO_3F -Restes in Sauerstoff, der an das Atom hoher Wertigkeit gebunden wird, und den positiven Rest SO_2F^+ ein, welcher wieder mit einem weiteren SO_3F^- zum Disulfurylfluorid reagiert.

Schließlich wurde auch aus SbF_3Cl_2 , dem Chlorierungsprodukt von SbF_3 , durch Umsetzung mit SO_3 bei 180° das Disulfurylfluorid erhalten, neben SO_2FCl . Die Reaktion ließe sich wahrscheinlich zu einer Darstellungsmethode für die beiden Substanzen ausbauen.

Experimenteller Teil

Umsetzungen mit SO_3

TiSO_3F : Auf reines TlF , hergestellt nach Hayek¹⁶, wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Schliffapparatur (zwei Kolben, durch Brücke mit Hahn verbunden) ein Überschuß von SO_3 aufdestilliert und 10 Stdn. auf 60° erwärmt, wobei im Kolben eine klare Lösung entstand. Dann wurde der geleerte SO_3 -Kolben mit Eis gekühlt, so daß der größte Teil des SO_3 -Überschusses in diesen zurück destillierte. Durch Erwärmen auf 80° wurde das restliche SO_3 in vorgelegte H_2SO_4 überdestilliert, schließlich noch das Produkt längere Zeit dem Vak. ausgesetzt, bis kein Gewichtsverlust mehr festzustellen war. Es ergibt sich eine farblose, sehr leicht wasserlösliche Substanz, feuchtigkeitsempfindlich. Die wäßr. Lösung gab Nitronfällung, mit Ba^{2+} nur einen leichten Schleier und auch nach 5tägigem Stehen nur eine schwache Trübung. In Äthanol schwer löslich.

TiSO_3F . Ber. Ti 67,4, SO_3 26,4. Gef. Ti 66,6, SO_3 26,8.

AgSO_3F : AgF wurde durch Lösen von Ag_2CO_3 in wäßr. HF und Abdampfen, zum Schluß über freier Flamme, hergestellt und war zirka 97,5%ig,

¹⁶ E. Hayek, Z. anorg. Chem. **225**, 47 (1935).

Verunreinigung Ag-Metall und Ag_2O . Die Umsetzung mit SO_3 wurde in ähnlicher Weise wie bei der TI-Verbindung vorgenommen, das AgF jedoch in einer kleinen Pt-Schale, die im Schliffkolben stand, gehalten und das Aufdestillieren des SO_3 unter Eiskühlung vorgenommen, um Sulfatbildung möglichst zu verringern. Endprodukt schwach orangegrau gefärbt, leicht löslich. Der aus der Lösung sofort fällbare Sulfatschwefel ließ sich nicht unter einen Wert von 8,8% Ag_2SO_4 herabdrücken.

Zweiwertige Fluoride: Sie wurden aus Karbonaten mit 40%igem HF hergestellt und schwach geglüht, mit Ausnahme des BeF_2 , das aus Hydroxyd gewonnen und bei 140° getrocknet wurde. Die Umsetzung erfolgte in einem Platinschiffchen, das in einem 30 mm weiten Schliffrohr untergebracht war, über welches aus einem Kolben mit Oleum das SO_3 unter vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß geleitet bzw. darüber kondensiert wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Std. bei 50° gehalten, dann das SO_3 bei gleicher Temp. abdestilliert und die Gewichtszunahme festgestellt. Sie betrug bei BeF_2 und MgF_2 unter 2 Mol-%, bei CaF_2 53, bei BaF_2 75 und bei PbF_2 150 Mol-%. Letzteres gab gegen Schwefelsäure noch weiterhin langsam SO_3 ab. Es war in Methanol erheblich löslich, durch Äther konnte daraus wieder Fluorsulfonat gefällt werden. Wasser zersetzte es rasch.

AgSO_3F aus AgCN und HSO_3F

Da das aus unserem AgF und SO_3 erhaltene Salz nicht 100%ig war, wurden Umsetzungen verschiedener Silbersalze mit HSO_3F erprobt. Hiervon erwies sich die mit AgCN als brauchbar, wenn man CH_3CN als Lösungsmittel benützt, welches die besonderen Vorteile hat, das AgSO_3F gut zu lösen, ebenso das AgCN in der Wärme und auch mit HSO_3F mischbar zu sein.

Es wurden z. B. 14 g AgCN unter guter Kühlung mit einem Gemenge von 13 g HSO_3F in 150 ccm CH_3CN versetzt und dann bis zum Sieden des Lösungsmittels unter Rückflußkühlung 8 Std. erhitzt. Nach Abkühlen wurde übriges AgCN abgetrennt und die Lösung im Vak. auf 30 ccm eingengt. Der dickflüssige Rückstand wurde auf -20° gekühlt und durch Impfen zur Kristallisation gebracht. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril wurden farblose Kristalle gewonnen, welche 1,5 bis 4 Mole Lösungsmittel enthielten. Durch 18stünd. Erhitzen am Wasserbad läßt sich dieses fast völlig entfernen, es entsteht eine weißliche amorphe Substanz. Die Summe der Analysenwerte (AgCl , BaSO_4) ergab etwas über 100% wegen der Sulfatfällung aus salpetersaurer Lösung.

AgSO_3F . Ber. Ag 52,05, SO_3F^- 47,95.
Gef. Ag 51,0, 52,1, SO_3F^- 49,2, 49,5.

In Wasser leicht löslich, mit Nitron sofortige Fällung, mit Ba^{2+} auch in saurer Lösung erst nach längerem Kochen.

Umsetzungen von AgSO_3F mit höheren Chloriden in CH_3CN

Den großen Vorteilen des CH_3CN als Lösungsmittel steht der Nachteil gegenüber, daß es sehr stabile Molekülverbindungen liefert. Daher mußten genau äquivalente Mengen eingewogen werden. Dies geschah für die Chloride in dünnwandigen Glaskügelchen mit Saugrüssel unter völliger Fernhaltung von Feuchtigkeit. Das CH_3CN war über P_2O_5 und dann über K_2CO_3 destilliert. Vom AgSO_3F wurde eine Standardlösung in CH_3CN hergestellt.

Umsetzung mit SiCl_4

Zirka 1 g SiCl_4 wurde in CH_3CN mit der äquivalenten Menge gelöstem AgSO_3F versetzt. Geringe Wärmetönung, Endvolumen 210 ccm. Nach 12 Stdn. 100 ccm absol. Methanol zugesetzt und AgCl abfiltriert. Statt 3,14 g (ber.) wurden 3,11 g erhalten. Das Lösungsmittel wurde bei 40° im Vak. abdestilliert, ein kleiner Rest durch Erwärmen auf 100°, es enthielt weder Silizium noch Schwefel. Es blieb ein schwach viskoses, hellgelbes Öl zurück. Die Analyse wurde so durchgeführt, daß zunächst in Wasser gelöst wurde, wodurch sich bei pH 4,5 ein Teil des SiO_2 abschied, das gleich abfiltriert wurde. Dann wurde SO_3F^- mit Nitron bestimmt und schließlich das restliche Si durch Eindampfen mit HCl ausgefällt. $\text{Si} : \text{SO}_3\text{F} : \text{CH}_3\text{CN}$ (aus Differenz) : CH_3CN (nach Kjeldahl) = 1 : 3,93 : 2,07 : 1,99.

$\text{Si}(\text{SO}_3\text{F})_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Ber. Si 5,55, SO_3F 78,26, CH_3CN 16,21.

Gef. Si 5,85, SO_3F 77,56, CH_3CN 16,86, 16,26.

Die Umsetzung des AgSO_3F mit TiCl_4 , SnCl_4 , POCl_3 und AsCl_3 wurde in analoger Weise vorgenommen und ergab in kräftiger Reaktion AgCl in nahezu quantitativer Ausbeute (Fehler kleiner als 2%). Es konnten aber keine definierten Produkte aus den Reaktionsgemischen isoliert werden. Bei SbCl_5 ging die Reaktion langsamer und nur bis zu zirka drei Fünftel.

Elektrolyse von Silberfluorsulfonat in Acetonitril

Als Elektrolysengefäß wurde ein U-förmiges Gefäß, in welches die Elektroden durch Schliffe eingesetzt werden konnten, verwendet. Als Diaphragma diente Quarzwolle, die beiden Teilgefäße waren nach unten durch Hähne entleerbar, in der oberen Hälfte seitlich mit Gasableitungen versehen. Elektrolyt war 1%iges AgSO_3F in Acetonitril, Anode reines Metallblech (Al, Cu, Sb). Im Falle des Aluminiums wurde die Elektrolyse bei 20° und 3 V fortgesetzt, bis das ganze Silber ausgeschieden war. Von der Anode fiel etwas Reaktionsprodukt (Al_2O_3) ab. Die Anodenlösung wurde bei 30° im Vak. vom Lösungsmittel befreit, die Analyse ergab ein Molverhältnis $\text{Al} : \text{SO}_3\text{F} : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 2,92 : 3,03$. Bei stärkerem Erwärmen des Produktes im Vak. trat Verfärbung und Bildung von $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ ein.

Im Falle des Cu wurde analog, aber bei —20° bis —10° und 2 V elektrolysiert. Es wurde nach Abdampfen ein weißes, kristallines Produkt erhalten, welches in Wasser gut löslich war. An der Luft Zersetzung unter Abscheidung von Cu. Die Analyse ergab ein Verhältnis $\text{Cu} : \text{SO}_3\text{F} = 1 : 1,01$; der Solvensgehalt schwankte bei verschiedenen Präparaten, es konnte einmal bis 1 Mol herabgesetzt werden.

Bei Sb wurden die besten Ergebnisse in bezug auf stöchiometrische Zusammensetzung analog wie beim Cu erhalten. Das Analysenergebnis führte zu $\text{Sb} : \text{SO}_3\text{F} : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 2,98 : 2,1$.

 $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ aus SbF_3 und SO_3

40 g SbF_3 wurden zunächst mit einem geringen Überschuß von SO_3 versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Nach 1 Std. erschien das Produkt trocken, es wurde weiteres SO_3 zugefügt und mit Rückfluß 24 Stdn. erwärmt. Dann wurde das SO_3 abdestilliert, ab 150° ging auch $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ über. Durch fraktionierte Destillation wurden 5 g reines $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ erhalten. Erwärmen im Autoklaven auf bis 180° unter sonst gleichen Bedingungen ergab keine Verbesserung der Ausbeute.

S₂O₅F₂ aus Al(SO₃F)₃

Rohes Aluminiumfluorsulfonat wurde aus AlCl₃ in SO₂Cl₂ mit HSO₃F hergestellt, es enthielt noch mehrere Prozente Cl⁻. Es wurde mit einem Überschuß SO₃ unter Rückfluß mehrere Std. erwärmt, dann abdestilliert und weiter erhitzt. Bis 210° ging nur SO₃, von 220 bis 260° ging auch S₂O₅F₂ über, aber in ungünstiger Ausbeute.

NaF mit SO₃

50 g NaF wurden mit einem Überschuß von SO₃ 3 Std. unter Rückfluß bei 150° Badtemp. erhitzt. Beim Abdestillieren ging bei 45 bis 48° reines SO₃, dann deutlich S₂O₅F₂-haltiges über, aus welchem dieses auch isoliert werden konnte. Die Ausbeute ist aber ebenfalls gering. Auch Versuche, durch Zufügung von K₂SO₄, welches K₂S₈O₁₀ bildet, oder durch Erhitzen im Autoklaven bessere Ausbeuten zu erzielen, führten nicht zum Ziel.

SbF₃Cl₂ mit SO₃ (Versuche von J. Puschmann)

SbF₃ wurde nach Henne¹⁷ in einem Autoklaven chloriert. Dann wurde in dasselbe Gefäß SO₃ im Überschuß zugefügt und 24 Std. auf 90° erhitzt. Aus dem später abdestillierten SO₃ konnte mit H₂SO₄ oder auch NaF S₂O₅F₂ isoliert werden.

SO₃ in einem Dreihalskolben mit Einleitrohr, Rührer und Rückflußkühler wurde mit Chlor bei 35° gesättigt, dann SbF₃ zugefügt, wobei bald Reaktion einsetzte. Dann wurde weiter Chlor eingeleitet, bis keines mehr aufgenommen wurde, schließlich mehrere Std. mit Rückfluß gekocht. Beim Abdestillieren ging zunächst SO₃ über, bei 180° Außentemp. schmolz das feste Reaktionsprodukt und ein Gemenge von SO₃ und S₂O₅F₂ ging über. Bei Durchführung derselben Reaktion mit S₂O₅Cl₂ als Lösungsmittel entstand SO₂FCI. In analoger Weise entstand, wenn als Oxydationsmittel statt Chlor Brom verwendet wurde, SO₂FBr. Die Versuche mit SbF₃ wurden, obwohl sie in bezug auf die Ausbeute an S₂O₅F₂ aussichtsreich erscheinen, nicht weitergeführt, weil inzwischen die Darstellung aus As₂O₅ und HSO₃F in guter Ausbeute¹¹ geglückt war.

Diese Arbeit wurde aus den Mitteln der *Van 't Hoff*-Stiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Ferner haben wir den Bayerwerken, Leverkusen, für die Beistellung von Fluorsulfonsäure erneut zu danken.

¹⁷ A. L. Henne und M. W. Renoll, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1060 (1938).