

Über eine einfache Darstellungsweise von Arsentrifluorid und eine Molekülverbindung mit Schwefeltrioxyd.

Von

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

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

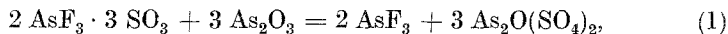
(Eingelangt am 17. Februar 1955.)

AsF_3 und SO_3 treten zu einer unzersetzt destillierbaren Molekülverbindung $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ zusammen. Diese entsteht nicht bei der Umsetzung von HSO_3F mit As_2O_3 , die Reaktion läßt sich aber vorteilhaft zur Herstellung von AsF_3 in einer Glasapparatur verwenden.

Im Rahmen von Arbeiten über die Entstehung des $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ wurde auch die Umsetzung von AsF_3 mit SO_3 untersucht. Hierbei zeigte sich, daß wohl eine heftige Reaktion eintritt, diese aber nicht analog der Umsetzung des SbF_5 mit SO_3 zum $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ und einem Sulfat führt¹, sondern sich eine unerwartet stabile Verbindung der Zusammensetzung $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ bildet. Diese läßt sich unzersetzt destillieren (Sdp. $138^\circ/709 \text{ mm}$) und entsteht aus den Gemengen der Reaktionspartner im Überschuß sowohl der einen als auch der anderen Komponente.

Ein azeotropes Gemisch liegt nicht vor, wie die Molgewichtsbestimmungen zeigen und ebenso durch die Tatsache, daß auch im Vakuum dieselbe Substanz überdestilliert (Sdp. 52 bis $53^\circ/7$ bis 8 mm), bestätigt wird.

Das AsF_3 läßt sich durch stark SO_3 bindende Substanzen, wie NaF und As_2O_3 , aus der neuen Verbindung praktisch vollständig in Freiheit setzen, wobei sich im ersteren Falle NaSO_3F bildet, in letzterem ein Arsenoxysulfat nach



da das normale Sulfat schon bei ziemlich niederen Temperaturen ein

¹ E. Hayek und W. Koller, Mh. Chem. 82, 945 (1951).

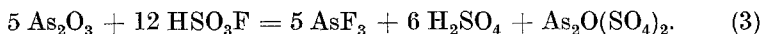
Mol SO_3 abgibt. H_2SO_4 wirkt schwach SO_3 abspaltend auf die Verbindung, HSO_3F gar nicht.

Diese Reaktionsweisen machen eine Konstitution der neuen Verbindung als Fluorsulfonat $\text{As}(\text{SO}_3\text{F})_3 \cdot \text{AsF}_3$ unwahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit wäre z. B. ein ringförmig trimeres SO_3 mit Anlagerung des elektrophilen AsF_3 an zwei O-Atome. Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in POCl_3 ergibt jedoch an Stelle von 504 nur etwa 200. Die Molgewichtsbestimmungen der beiden Bestandteile, einzeln in POCl_3 gelöst, weisen auf die monomeren Substanzen hin. Die Molekülverbindung erfährt also in POCl_3 eine Dissoziation, jedoch nicht bis zu den Einzelmolekeln. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß AsCl_3 und andere Trihalogenide der 5. Gruppe mit Dioxan Molekülverbindungen im gleichen Verhältnis 2 : 3 bilden, diese dissoziieren aber in Benzol vollständig in ihre Komponenten².

Im Anschluß an die Bildung der Molekülverbindung war der Verlauf der Umsetzung von As_2O_3 mit HSO_3F von Interesse. Es ist bekannt, daß sich aus CaF_2 , H_2SO_4 und As_2O_3 AsF_3 bildet, welches so auch üblicherweise hergestellt wird. Wenn HSO_3F auf As_2O_3 fluorierend wirkt, so wäre aus dem nach



freiwerdenden SO_3 die Bildung der Molekülverbindung zu erwarten. Durch die oben erwähnte Umsetzung des As_2O_3 mit der Verbindung nach Gl. (1) verläuft die Gesamtreaktion jedoch im wesentlichen nach



Das erhaltene Arsenoxysulfat kann bei höheren Temperaturen (200 bis 300°) unter Abspaltung von SO_3 völlig zu As_2O_3 zersetzt werden, so daß bei größeren Umsätzen stufenweise eine vollkommene Verwertung des eingesetzten Arsentrifluorids erzielt werden kann, wie dies bei der Herstellung des AsF_3 aus As_2O_3 und wasserfreiem HF der Fall ist³.

Der besondere Vorteil der Darstellungsweise des AsF_3 mit HSO_3F ist jedoch der, daß sie auch in Glasgefäßen durchführbar ist, ohne daß eine Verätzung des Glases eintritt. Es wurde so eine Ausbeute von 78% reinem AsF_3 nach Gl. (3) erzielt.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Molekülverbindung $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$.

Verwendet wurde eine Glasschliffapparatur, bestehend aus einem Rundkolben mit aufsteigendem Kühler und daraufgesetztem Tropftrichter.

² C. J. Kelley und P. A. McCusker, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1307 (1943).

³ W. Kwasnik, in G. Brauer, Handbuch der präparativen Chemie, S. 159. Stuttgart. 1954.

a) Zu frisch destilliertem SO_3 wurde durch den Tropftrichter und Rückflußkühler das AsF_3 langsam zugetropft, wobei heftige Reaktion eintrat. 123 g SO_3 (zirka 20% Überschuß) und 84 g AsF_3 ergaben 206 g Rohprodukt; aus diesem gingen bei der Destillation 55 g bei 42° , 20 g bei 137 bis 138° , 108 g bei 138° und 10 g bei 138 bis 139° über (709 mm).

b) Ein Gemisch der Bestandteile (SO_3 -Überschuß) wurde 6 Stdn. im Bombenrohr auf 210° erhitzt. Auch hieraus destillierte zuerst SO_3 , dann die Molekülverbindung ab.

c) Zu 86 g AsF_3 wurden 43 g frisch destilliertes SO_3 zugetropft (zirka 75% Überschuß des AsF_3), nach Beendigung der heftigen Reaktion 5 Min. unter Rückflußkühlung erhitzt. Die fraktionierte Destillation ergab zuerst bei 55° 38 g AsF_3 , während der Rest zwischen 137° und $138,5^\circ$ überging.

Zur Analyse wurde die unter a erwähnte, bei 138° übergehende Fraktion mit Wasser zersetzt (sehr heftige Reaktion) und dann das As mit Bromat, das SO_3 als BaSO_4 und das F nach *Hahn*⁴ bestimmt.

2 $\text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$. Ber. As 29,73, SO_3 47,65, F 22,62.
Gef. As 29,93, 29,81, SO_3 47,51, 47,28, F 22,52, 22,25.

In SO_2Cl_2 , $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und POCl_3 ist die Substanz unbeschränkt löslich und wird durch CCl_4 -Zusatz wieder ausgefällt. Mit CCl_4 entwickelt sich auch in der Kälte langsam COCl_2 . Die Dichte bei 20° beträgt 2,415. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht feststellen, da beim Abkühlen ständige Erhöhung der Viskosität eintritt, die bei -70° zu einem festen Glas führt.

2. Umsetzung von 2 $\text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ mit NaF und As_2O_3 .

Die Umsetzung der Molekülverbindung mit NaF verläuft auch unter Eiskühlung ziemlich heftig. Es wurde das Reaktionsgemisch 1 Std. unter Rückfluß erhitzt, dann konnte reines, SO_3 -freies AsF_3 bei 62° abdestilliert werden. Aus 31 g der Molekülverbindung konnten 14,5 g AsF_3 erhalten werden (theor. 16,3 g) mit einem As-Gehalt von 55,9% (theor. 56,8%).

Die Umsetzung der Molekülverbindung mit As_2O_3 gibt nur leichte Erwärmung, die Gewinnung von AsF_3 erfolgt ebenfalls praktisch vollständig.

3. Umsetzung von 2 $\text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ mit H_2SO_4 und HSO_3F .

Die Molekülverbindung ist mit 97%iger H_2SO_4 mischbar. Durch Destillation wurden aus 12 g Molekülverbindung und 18 g H_2SO_4 nur $1\frac{1}{2}$ g AsF_3 in Freiheit gesetzt. Mit HSO_3F besteht ebenfalls völlige Mischbarkeit, beim Erhitzen geht kein AsF_3 über, sondern erst über 144° die Additionsverbindung.

4. Vakuumdestillation der Verbindung.

Es wurden im Vak. von 7 bis 8 mm bei 50° aus etwa 30 g 3 Fraktionen gewonnen, welche einzeln destilliert bei Normaldruck wieder zwischen 138 und 140° übergingen.

5. Kryoskopische Molgewichtsbestimmung in POCl_3 .

Die Schmp.-Bestimmungen in doppelt destilliertem POCl_3 (25 bis 33 g POCl_3 , 0,25 bis 1,9 g Substanz) wurden durch Temperaturablesung alle 30 Sek. verfolgt und nur Werte verwendet, bei denen die Unterkühlung

⁴ F. L. Hahn, Z. analyt. Chem. **69**, 385 (1926).

unter $0,3^\circ$ lag. Für die Molekülverbindung wurden Werte von 204, 202, 198, 203 und 199 (statt 504) erhalten. Für AsF_3 131 und 127 (statt 132), für SO_3 79, 77 und 87 (statt 80).

6. Umsetzung von As_2O_3 mit HSO_3F .

Die Umsetzung wurde zunächst in einem V 2 A-Topf mit aufgeflosschem Deckel durchgeführt, an den ein aufsteigender und dann ein absteigender Eisenkühler angeschlossen. Es wurden zur Verfolgung der Reaktionsweise z. B. 80 g As_2O_3 mit 296 g HSO_3F [zirka 15% Überschuß nach Gl. (2)] vermischt und in der Apparatur erhitzt, bis nach etwa 1 Std. kein AsF_3 mehr überging. Das rohe Destillat wog 43 g, der Reaktionsgleichung 3 würden 42 g AsF_3 entsprechen. Nach Zugabe von weiteren 40 g As_2O_3 in den V 2 A-Topf und Erhitzen auf 160° konnten noch 40 g Rohprodukt erhalten werden. Beim Vermischen der insgesamt 83 g Rohfluorid mit NaF trat kräftige Reaktion ein, durch Destillation wurden 46 g reines AsF_3 , entsprechend 52% Ausbeute nach Gl. (3) erhalten.

Zur Durchführung der Umsetzung in Glas wurde auf einen Rundkolben mit Schliff ein Intensivkühler (Glasschlange in weitem Rohr zwecks Zurückhaltung von HSO_3F) aufgesetzt. Es folgte ein absteigender Kühler und Vorlage in Eiskühlung. Der Intensivkühler wurde mit Saugluft bedient. Bereits beim Vermischen von 247 g HSO_3F und 144 g As_2O_3 trat kräftige Erwärmung ein, die sich zum Kochen steigerte. Das As_2O_3 löste sich völlig und durch Erhitzen mit freier Flamme konnten in $1\frac{1}{2}$ Std. bei 58 bis 62° 60 g AsF_3 überdestilliert werden. In bezug auf Gl. (3) war HSO_3F mit etwa 40% Überschuß vorhanden. Die Ausbeute betrug 78%, bezogen auf das eingesetzte As_2O_3 .

Wir wollen auch an dieser Stelle den Bayer-Werken, Leverkusen, für die Beistellung der Fluorsulfonsäure danken.