

Über fluorhaltige Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe. XIII¹⁾

Monomere Fluoroarsensäureester

Von LOTHAR KOLDITZ und DIETER HASS

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Monomere Fluoroarsensäureester entstehen aus Arsensäureestern durch Reaktion mit HF oder mit AsF_3 . Sie sind nicht in der Form FAsO(OR)_2 bzw. $\text{F}_2\text{AsO(OR)}$ mit Koordinationszahl 4 am Arsen beständig, sondern erst nach Anlagerung eines Mols Alkohol, wobei die Koordinationszahl 5 ausgebildet wird, z. B. FAsOH(OR)_3 . In dieser Form lösen sich die Ester in unpolaren Lösungsmitteln, wobei schon bei verhältnismäßig niedriger Konzentration eine Aggregation eintritt. In polaren Lösungsmitteln lösen sie sich als heteropolare Verbindungen, wobei Kationen mit Koordinationszahl 4, Anionen mit Koordinationszahl 6 ausgebildet werden, z. B. $[\text{AsOH(OR)}_3][\text{AsOH(OR)}_3\text{F}_2]^-$; bei der Umlagerung in die heteropolare Form erfolgt stets die Übertragung des Fluors und nicht die der anderen Gruppen.

Summary

Arsenic acid esters react with HF or AsF_3 forming esters of monomeric fluoroarsenic acids. These are only stable as addition compounds with one mole of alcohol, e. g. FAsOH(OR)_3 , exhibiting the coordination number 5. In polar solvents, a rearrangement to heteropolary compounds with both the coordination numbers 4 and 6, e. g. $[\text{AsOH(OR)}_3]^+ [\text{AsOH(OR)}_3\text{F}_2]^-$, produced by transference of fluorine, occurs.

A. Allgemeiner Teil

In früheren Arbeiten haben wir²⁾ gezeigt, daß die monomeren Fluorohydroxoarsenate mit Koordinationszahl 6 am Arsen auftreten. Aus wäßriger Lösung kann man Salze mit den Anionen $[\text{AsF}_5(\text{OH})]^-$ und $[\text{AsF}_4(\text{OH})_2]^-$ gewinnen. Fluorärmere Salze sind aus wäßriger Lösung nicht isolierbar, sie hydrolysieren sofort quantitativ zu Arsenat und Fluorid. Nur polymere Fluoroarsenate lassen sich mit Atomverhältnissen von $\text{F:As} < 4:1$ darstellen³⁾.

¹⁾ XII. Mitteilung: L. KOLDITZ u. K. BAUER, Z. anorg. allg. Chemie. **302**, 241 (1959).

²⁾ L. KOLDITZ u. W. RÖHNSCH, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 168 (1957).

³⁾ L. KOLDITZ u. K. HAAGE, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 36 (1959).

RAY und MITRA⁴⁾ haben neuerdings wiederum über monomere Difluoroarsenate mit den Anionen $[\text{AsO F}_2]^-$ und sogar über die Darstellung der freien Säure berichtet. Die Ergebnisse sind nach unseren ausführlichen Untersuchungen völlig unverständlich.

Die experimentellen Beweise für die Darstellung der Fluoroarsensäure sind ungenügend. Die Komponenten Arsen(V)-oxyd und Flußsäure werden im berechneten Verhältnis zusammengegeben. Nach Einengen soll eine viskose Flüssigkeit der Zusammensetzung $\text{HAsO}_2\text{F}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ entstehen. Der Beweis für die Bildung der Difluoroarsensäure wird darin gesehen, daß die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei 85 bis 90° nahezu konstant bleibt und nach Zugabe von wenig Flußsäure beim abermaligen Einengen nach 1,5 Stunden wieder nahezu dieselben As- und F-Gehalte erreicht werden. Im Hinblick auf die behauptete Darstellung der Salze mit den Anionen $[\text{AsO}_3\text{F}_2]^-$ verweisen wir auf unsere zitierten Arbeiten²⁾³⁾, wo in ausführlichen präparativen und analytischen Untersuchungen, besonders mit Hilfe der Papierchromatographie unter Verwendung von radioaktivem Arsen, keinerlei Anzeichen für derartige Verbindungen erhalten werden konnten. Es bilden sich aber Gemische aus primärem Arsenat und Tetrafluordihydroxoarsenat, wie durch Röntgenaufnahmen gezeigt wurde. RAY und MITRA geben an, daß die Röntgenaufnahme ihres Ammoniumdifluoroarsenats sehr der Aufnahme des primären Ammoniumphosphats ähnelt und halten weitere Untersuchungen für angebracht, die Isomorphie ihrer Verbindung mit dem primären Phosphat zu untersuchen. Diese Beobachtung stimmt sehr gut überein mit unserer Feststellung, daß primäres Ammoniumarsenat ein wesentlicher Bestandteil des nach der Vorschrift von RAY und MITRA gewonnenen Salzgemisches darstellt. Primäres Ammoniumphosphat und -arsenat sind miteinander isomorph.

Die neueren Ausführungen von RAY und MITRA⁵⁾ über die Darstellung der Monofluoroarsenate mit den Anionen $[\text{AsO}_3\text{F}]^{2-}$ sind nach unseren Erfahrungen nicht reproduzierbar. Metallfluoride, Metallhydroxyde und Arsen(V)-oxyd werden in dem für das zu erwartende Monofluoroarsenat berechneten Verhältnis (!) zusammengegeben. Nach Zufügen von Eisessig oder konz. Salpetersäure bis zur klaren Lösung wird 1 Stunde auf dem Wasserbad digeriert und dann die Lösung im Vakuum über konz. H_2SO_4 eingeeengt.

Die so erhaltenen Kristalle werden analysiert. Unter diesen Bedingungen entstehen nach unseren Erfahrungen Gemische aus Fluoriden, Arsenaten und wenig Tetra- bzw. Pentafluorhydroxoarsenaten.

Wir haben neuerdings⁶⁾ die Fluorhydroxoarsenate ($[\text{AsF}_4(\text{OH})_2]^-$, $[\text{AsF}_3\text{OH}]^-$) IR-spektrographisch untersucht und finden unsere Ansicht bestätigt. Es treten keine As=O-Banden in den monomeren Fluorhydroxoarsenaten auf, wohl aber OH-Banden.

Es interessierte uns nun die Frage, ob Fluoroarsensäureester der Zusammensetzung $\text{FAsO}(\text{OR})_2$ bzw. $\text{F}_2\text{AsO}(\text{OR})$ darstellbar sind, das wären Verbindungen, die den bekannten Fluorophosphorsäureestern entsprechen würden. Als Darstellungsmöglichkeit kann hier nicht die bei Fluorophosphorsäureestern zum Erfolg führende Methode des Austausches von Chlor gegen Fluor bei Chloroestern in Betracht gezogen werden, da Chloroarsensäureester nicht existieren. Die Fluoroarsensäureester sind jedoch darstellbar aus den normalen Arsensäureestern, die auf bequeme Weise

⁴⁾ A. RAY u. G. MITRA, J. Indian chem. Soc. **36**, 559 (1959).

⁵⁾ A. B. RAY u. G. MITRA, J. Indian chem. Soc. **36**, 719 (1959).

⁶⁾ J. WENDT, Diplomarbeit, Merseburg 1960.

durch Oxydation entsprechender Arsenigsäureester mit Brom erhalten werden⁷⁾. Die Arsensäureester werden dazu mit HF oder mit AsF₃ umgesetzt.

Die Reaktion der Arsensäureester mit HF, Darstellung von Difluoroarsensäureester

Beim Einleiten von gasförmigem Fluorwasserstoff in eine Mischung aus Arsensäureäthylester und Benzol (1:2) entstehen zwei Schichten, die untere nimmt während der Reaktion laufend zu. Nach Beendigung der Reaktion enthält die obere Schicht Fluorwasserstoff in Benzol gelöst, die untere besteht aus einer wässrig-alkoholischen Lösung von Hexafluoroarsensäure und Fluorwasserstoff. Nach Absaugen des Fluorwasserstoffs ist die Lösung 55proz. an H[AsF₆]. Das stimmt überein mit einem quantitativen Umsatz nach der Gleichung



Wird die Reaktion nicht zu Ende geführt, so kann aus der oberen benzolischen Schicht eine Flüssigkeit isoliert werden, die As:F \approx 1:2 enthält. Fluorreichere Flüssigkeiten erhält man hierbei jedoch nicht. Das ist ein Hinweis dafür, daß die Umsetzung über Fluoroarsensäureester verläuft und daß Difluoroarsensäureester mit überschüssigem Fluorwasserstoff schnell bis zur Hexafluoroarsensäure weiter reagiert.

Die bei Anwendung eines Unterschusses an HF aus der benzolischen Schicht zu isolierenden Fluoroarsensäureester sind stark verunreinigt, vor allem enthalten sie stets Hexafluoroarsensäure, die eine Reinigung der Ester sehr erschwert. Auch kondensierte Fluoroarsensäureester sind im Gemisch vorhanden. Um die Verunreinigung, vor allem durch Hexafluoroarsensäure, möglichst niedrig zu halten, wurde der Fluorwasserstoff in verdünnter Form zur Reaktion gebracht. Dabei ist es allerdings nicht möglich, ätherische Fluorwasserstofflösungen zu verwenden, da der Äther von den Fluoroestern sehr fest gehalten und erst oberhalb 100 °C im Vakuum vollständig abgegeben wird. Dabei zersetzen sich die Fluoroester zum größten Teil. Höhere Äther, die nicht mehr so fest gehalten werden wie der Dibutyläther, sind wiederum wegen ihres höheren Siedepunkts nicht mehr in schonender Weise abtrennbar.

Am günstigsten verlief die Umsetzung des Arsensäureesters ohne Lösungsmittel mit gasförmigem Fluorwasserstoff, der durch Stickstoff verdünnt war. Die Aufnahme von Fluorwasserstoff durch den Ester wurde laufend auf einer Waage kontrolliert.

⁷⁾ L. KOLDITZ u. D. HASS, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 304 (1961).

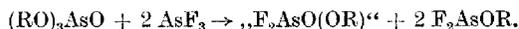
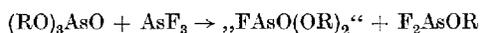
Die auf diese Weise erhaltenen Produkte enthielten neben monomeren Fluoroarsensäureestern nur noch sehr geringe Mengen an $\text{H}[\text{AsF}_6]$ und wenig kondensierte Fluoroester. Die kondensierten Ester ließen sich abtrennen mit Hilfe von Aktivkohle, die in 40proz. Flußsäure gekocht und dann wieder getrocknet wurde. Leitet man in 1 Mol Arsensäureäthylester etwa 2,3 Mol HF ein, so erhält man nach Abtrennung der kondensierten Fluoroester ein Produkt mit dem Verhältnis $\text{As}:\text{F} \approx 1:2$. Nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank scheiden sich schöne viereckige Kristallprismen ab, die sich als Difluoroarsensäureäthylester erweisen. Sie schmelzen bei etwa 40 °C. Die Zusammensetzung entspricht aber nicht der Formel $\text{F}_2\text{AsO}(\text{OR})$, sondern es ist stets noch ein Mol Alkohol angelagert, der sich nicht ohne Zersetzung des Esters entfernen läßt.

Darstellung von Monofluoroarsensäureester

Monofluoroarsensäureester lassen sich auf die gleiche Art wie Difluoroester darstellen, allerdings beträgt die Ausbeute nur 10 bis 25%. Günstiger verläuft die Umsetzung äquimolarer Mengen von Difluoroarsensäureester, Arsensäureester und Alkohol. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen des Gemisches auf 80 °C destilliert der Monofluoroester im Vakuum ab. Der Äthylester siedet bei 55 bis 58 °C unter einem Druck von 3 bis 5 mm. Ohne vorherige Zugabe von Alkohol läßt sich der Ester aber nicht isolieren. Er destilliert stets zusammen mit einem Mol Alkohol über. Die Umsetzung der Arsensäureester mit HF zu Fluoroestern erfordert keine Alkoholzugabe, da hierbei Alkohol während der Reaktion entsteht. Freier Alkohol kann nur dann isoliert werden, wenn mehr als 1 HF mit dem Arsensäureester reagierte.

Die Umsetzung von Arsensäureestern mit Arsentrifluorid

Um die Anwendung von wasserfreiem Fluorwasserstoff bei der Herstellung von Fluoroarsensäureestern zu vermeiden, untersuchten wir die Reaktion der Arsensäureester mit AsF_3 . Die Umsetzung verläuft unter Erwärmung nach folgenden Gleichungen:



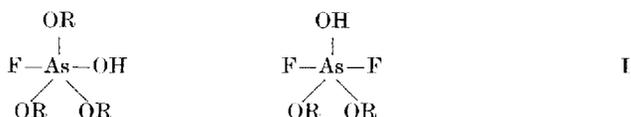
In bezug auf die Formulierung der Fluoroarsen(V)-säureester wird weiter unten noch eine Korrektur angebracht. Als Reaktionsprodukt des Arsentrifluorids läßt sich Difluoroarsen(III)-säureester abdestillieren. Es reagiert also stets nur ein Fluoratom des Arsentrifluorids. Bei der Reaktion bildet sich kein Alkohol. Es ist auch hier wiederum notwendig,

Alkohol zuzugeben, da sonst keine monomeren Fluoroester isoliert werden können. Vielmehr entstehen dann polymere Fluoroester, über die wir in einer anderen Arbeit berichten⁸⁾.

Die Darstellungsreaktion von monomeren Fluoroarsensäureestern aus Arsensäureestern, Alkohol und AsF_3 ist allgemein anwendbar. Bei Verwendung gemischter Arsensäureester wird stets zuerst die niedrigere Alkoxygruppe auf AsF_3 übertragen. Mehr als zwei Alkoxygruppen lassen sich bei der Reaktion der Arsensäureester mit AsF_3 nicht ersetzen. Difluoroester reagieren nicht mehr unter normalen Bedingungen mit AsF_3 . Man kommt also auf diesem Wege nicht etwa zu einer Verbindung, die sich vom OAsF_3 ableiten ließe (OAsF_3 mit angelagertem Alkohol).

Die Konstitution der Fluoroester

Die monomeren Fluoroarsensäureester sind, wie bereits mitgeteilt, nicht in der Form $\text{FAsO}(\text{OR})_2$ bzw. $\text{F}_2\text{AsO}(\text{OR})$ zu isolieren, sondern enthalten zusätzlich ein Mol Alkohol, das nicht ohne Zerstörung des Esters zu entfernen ist. Diese feste Bindung spricht gegen eine bloße Anlagerung des Alkohols in Solvatform. Wir müssen vielmehr annehmen, daß die Ester nicht mit Koordinationszahl 4 am Arsen, sondern mit Koordinationszahl 5 auftreten. Es handelt sich also um Fluorhydroxoe-ster:



Es muß aber auch noch eine andere Form der Ester diskutiert werden, die vor allem aus der Reaktion der Arsensäureester mit HF abgeleitet werden könnte. Der Monofluoroester kann danach auch als einfache Anlagerung von HF an den Arsensäureester formuliert werden:



Der Difluoroester wäre dann in Analogie dazu als Monofluoroester mit angelagertem HF zu betrachten:



Bei der Reaktion mit HF könnte diese Anlagerung direkt erfolgen, im Falle der Umsetzungen mit AsF_3 müßten Umlagerungen eintreten. Die zweite Formulierung mit angelagertem HF besitzt von vornherein geringere Wahrscheinlichkeit als die erste. Es wäre zumindestens die Frage zu stellen, warum kein Difluoroester mit angelagertem HF möglich

⁸⁾ L. KOLDITZ u. D. HASS, Z. anorg. allg. Chem. im Druck

ist. Diese Verbindung hätte ein Verhältnis von $\text{As:F} = 1:3$, was niemals erreicht werden konnte. Eine Entscheidung zwischen beiden Formulierungen ist mit Hilfe von IR-Messungen herbeizuführen. Im ersten Falle müssen OH-Banden auftreten und schon beim Monofluoroester As-F-Banden. Im zweiten Falle tritt die $\text{As}=\text{O}$ - und die HF-Frequenz auf, wenn auch durch die gegenseitige Beeinflussung etwas verschoben. Der Ester mit $\text{As:F} = 1:1$ dürfte keine As-F-Bande aufweisen.

Die Aufnahme des IR-Spektrums ist im Falle der Fluoroester nicht ohne weiteres zu bewerkstelligen. Die handelsüblichen Küvetten können nicht verwendet werden, weil die Substanzen außerordentlich hygroskopisch und aggressiv sind. Wir haben deshalb eine luftdicht abgeschlossene Küvette mit Fenstern aus Teflonfolie gebaut, die sich sehr bewährt hat. Die von den Fluoroestern erhaltenen Aufnahmen zeigen eine deutliche Absorption im Bereich der OH-Bande, die wegen der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen verbreitert ist. Im Gebiet der HF-Schwingung ist keine Absorption zu verzeichnen. Die Aufnahmen stimmen also mit der Formulierung I (Seite 294) überein. Da die Infrarotuntersuchungen noch nicht völlig abgeschlossen sind, werden wir später, dann auch über Aufnahmen an deuterierten Verbindungen ausführlich berichten.

Das Verhalten der Fluoroester in Lösung

Die Fluoroester lösen sich in unpolaren und polaren Lösungsmitteln. In unpolaren Flüssigkeiten zeigen die Ester nur in großer Verdünnung das nach Formulierung I zu erwartende Molekulargewicht. Bei der Erhöhung der Konzentration steigt das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht sehr schnell an, was auf eine Aggregation der Moleküle hindeutet. Eine derartige Aggregation haben wir auch bei anderen Verbindungen mit Koordinationszahl 5 festgestellt (PCl_5 in CCl_4 ⁹⁾, SbCl_4F in SbCl_5 ¹⁰⁾. Dieses Verhalten rührt von der ungesättigten Koordination der Verbindungen her und wird im Falle der Fluoroester, die genauer als Fluorhydroxoester zu bezeichnen wären, noch durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen OH-Gruppen und F-Atomen verstärkt. In gleicher Weise verhalten sich die unverdünnten flüssigen Fluorhydroxoester. Sie sind gewissermaßen als konzentrierte Lösungen in wenig polaren Lösungsmitteln aufzufassen. In Abb. 1 sind die Molekulargewichte von Difluorhydroxodiäthylarsensäureester in Abhängigkeit von der Konzentration angegeben. Als Lösungsmittel diente Benzol. Das berechnete Molekulargewicht beträgt 224.

⁹⁾ L. KOLDITZ u. D. HASS, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 191 (1958).

¹⁰⁾ L. KOLDITZ, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 128 (1957).

In polaren Lösungsmitteln (Acetonitril) bilden die Fluoroester Ionen. Sie zeigen elektrolitische Leitfähigkeit, wie aus den Abb. 2–3 hervorgeht.

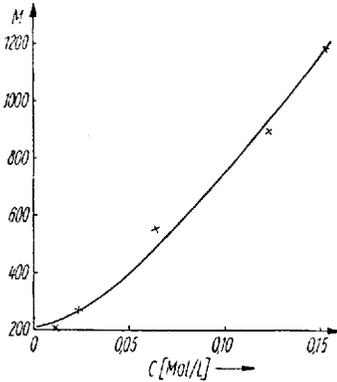


Abb. 1. Die Konzentrationsabhängigkeit der Molekulargewichte von $F_2As(OH)(OC_2H_5)_2$ in benzolischer Lösung

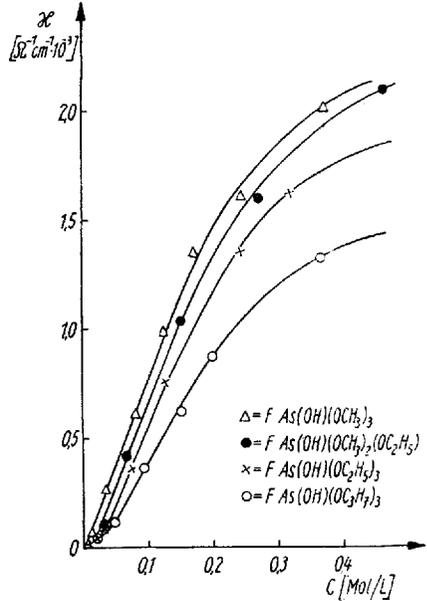


Abb. 2. Die spezifische Leitfähigkeit von Monofluoroarsensäureestern in Acetonitril bei 20 °C

Durch Vergleich der verschiedenen Kurven in Abb. 2 wird deutlich, daß der Anstieg der Leitfähigkeitskurve um so größer ist, je kleiner die mit dem Arsen verbundenen Gruppen sind, je größer also die zu erwartende Beweglichkeit der Ionen ist.

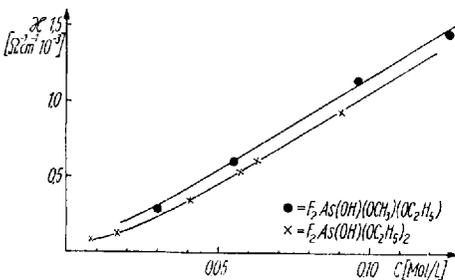


Abb. 3. Die spezifische Leitfähigkeit von Difluoroarsensäureestern in Acetonitril bei 20 °C

Die Art der Ionen, die sich aus den Fluoroestern bilden, ist durch Molekulargewichtsbestimmung zu ermitteln. Es gibt zwei Möglichkeiten der Dissoziation:

1. Der fünffach koordinierte Ester dissoziiert direkt, z. B. unter Ausbildung eines Kations mit Koordinationszahl 4 und Ausbildung eines F^- -Ions. Auch die Dissoziation der OH-Gruppe wäre zu erwägen.

2. Der Fluoroester wandelt sich in eine heteropolare Verbindung mit vierfach koordiniertem Kation und sechsfach koordiniertem Anion um, z. B. $2 \text{FAsOH}(\text{OR})_3 \rightarrow [\text{As}(\text{OH})(\text{OR})_3]^+ [\text{As}(\text{OH})(\text{OR})_3\text{F}_2]^-$.

Im ersten Falle würde das Molekulargewicht, vollständige Dissoziation angenommen, die Hälfte des nach Formulierung I (S. 294) berechneten Wertes betragen, im zweiten Falle aber würde sich das Molekulargewicht nicht von dem der fünffach koordinierten Verbindung unterscheiden, da sich die Teilchenzahl beim Übergang von der molekularen Verbindung zur heteropolaren nicht ändert. Das Experiment entscheidet eindeutig zugunsten der zweiten Formulierung. Die Fluoroester bilden also in polaren Lösungsmitteln vierfach koordinierte Kationen und sechsfach koordinierte Anionen und verhalten sich damit analog wie die Chloro-Antimon(V)-äthoxyverbindungen¹¹⁾ und viele Halogenide des fünfwertigen Phosphors und Antimons¹²⁾.

Die Zusammensetzung der Ionen

Beim Übergang der Fluoroester von der homöopolaren zur heteropolaren Form muß ein Ion von einer Molekel auf die andere übertragen werden. Es ist zu erwarten, daß es sich dabei um das Fluoridion handelt, so wie es bereits oben formuliert wurde. Ein Beweis für diese Annahme wäre durch Überführungsmessungen zu erbringen. Bei Übertragung eines Fluoridions muß in jedem Falle das Anion fluorreicher sein als das Kation. Es zeigte sich bei Überführungsmessungen an Mono- und Difluoroestern in Acetonitril, daß stets im Anodenraum das F:As-Verhältnis anstieg, im Kathodenraum dagegen abnahm. Dies spricht eindeutig für die Annahme der Fluoridionen-Übertragung. Zum Schluß sind in einer Tabelle alle dargestellten Fluoroester zusammengefaßt.

Die gemischten Fluoroester wurden zum Teil aus gemischten Arsensäureestern erhalten, zum Teil aber auch durch Zugabe anderer Alkohole bei Darstellungsreaktionen, die eine Alkoholzugabe erfordern (vgl. S. 293).

Die physiologische Wirksamkeit der Fluoroarsensäureester kann nicht mit denen der Fluorophosphorsäureester verglichen werden, da die Arsenverbindungen außerordentlich leicht hydrolysieren.

B. Experimenteller Teil

Bemerkungen zur Handhabung des Fluorwasserstoffs und der fluorhaltigen Verbindungen

Zur Verwendung gelangte technischer wasserfreier Fluorwasserstoff der Fluorwerke Dohna/Sachs. Er wurde mittels eines Kupferrohres direkt aus einer Stahlflasche in ein

¹¹⁾ L. KOLDITZ u. S. ENGELS, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 88 (1959).

¹²⁾ L. KOLDITZ, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 147 (1957).

Tabelle 1
Verzeichnis der hergestellten Fluorhydroarsensäureester

Ester	Kp. 3-5mm	Konstitution	
		unpolar	polar
Fluorhydroxoarsen(V)-säure-trimethylester	40—43°C	$\text{FAs(OH)(OCH}_3)_3$	$[\text{As(OH)(OCH}_3)_3]^+$ $[\text{F}_2\text{As(OH)(OCH}_3)_2]^-$
Fluorhydroxoarsen(V)-säure-dimethyläthylester	47—49°C	$\text{FAs(OH)(OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	$[\text{As(OH)(OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)]^+$ $[\text{F}_2\text{As(OH)(OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)]^-$
Fluorhydroxoarsen(V)-säure-methyldiäthylester	54—56°C	$\text{FAs(OH)(OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$[\text{As(OH)(OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]^+$ $[\text{F}_2\text{As(OH)(OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]^-$
Fluorhydroxoarsen(V)-säure-triäthylester	55—58°C	$\text{FAs(OH)(OC}_2\text{H}_5)_3$	$[\text{As(OH)(OC}_2\text{H}_5)_3]^+$ $[\text{F}_2\text{As(OH)((OC}_2\text{H}_5)_3)]^-$
Fluorhydroxoarsen(V)-säure-tripropylester	78—81°C	$\text{FAs(OH)(OC}_3\text{H}_7)_3$	$[\text{As(OH)(OC}_3\text{H}_7)_3]^+$ $[\text{F}_2\text{As(OH)(OC}_3\text{H}_7)_3]^-$
Difluorhydroxoarsen(V)-säuremethyläthylester	Smp. 66—68°C	$\text{F}_2\text{As(OH)(OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$	$[\text{FAs(OH)(OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)]^+$ $[\text{F}_3\text{As(OH)(OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)]^-$
Difluorhydroxoarsen(V)-säurediäthylester	Smp. 40—42°C	$\text{F}_2\text{As(OH)(OC}_2\text{H}_5)_2$	$[\text{FAs(OH)(OC}_2\text{H}_5)_2]^+$ $[\text{F}_3\text{As(OH)(OC}_2\text{H}_5)_2]^-$

Polyäthylengefäß kondensiert. Durch ein Kältebad -80°C an der Polyäthylenflecke wurde das zum Kondensieren notwendige Temperaturgefälle erzeugt. Sämtliche Reaktionen, bei denen Fluorwasserstoff Reaktionspartner war, wurden in Polyäthylengefäßen und Polyäthyleneapparaturen ausgeführt. Um aus den Ansätzen den überschüssigen Fluorwasserstoff zu entfernen, wurde das geöffnete Polyäthylengefäß in einen Saugtopf gestellt und an der Ölpumpe abgesaugt.

Sehr zweckmäßig sind Saugtöpfe aus Kupfer. Die Ölpumpe ist durch Vorschalten von Kühlfällen und mehreren Trockentürmen mit KOH, NaF und Silicagel zu schützen. Erst nachdem der ganze Fluorwasserstoff entfernt war, wurden die Substanzen unter Feuchtigkeitsausschluß in Glasgefäßen weiter verarbeitet.

Darstellung des Difluoroarsensäureäthylesters aus Arsensäuretriäthylester und Fluorwasserstoff

In 16,6 g = 0,0734 Mol Arsensäuretriäthylester wurden 3,5 g Fluorwasserstoff (= 2,38 Mol HF/Mol Arsensäureester) unter Stickstoffverdünnung eingeleitet. Die dazu

verwendete Polyäthylenapparatur ist in Abb. 4 skizziert. Der Fluorwasserstoff im linken Gefäß wurde je nach Bedarf der Konzentration auf Temperaturen zwischen 0 und 19 °C gehalten. Das Estergefäß stand auf einer Waage, wodurch die Gewichtszunahme laufend kontrolliert werden konnte.

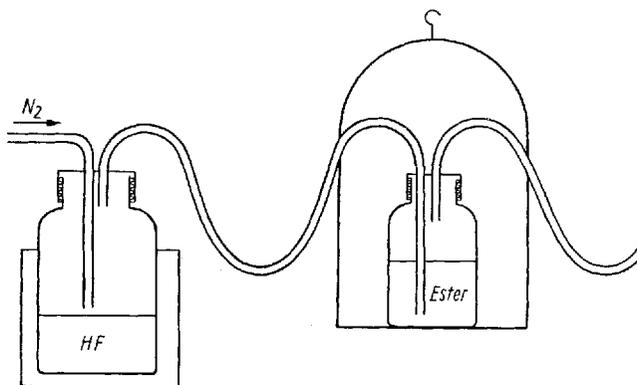


Abb. 4. Skizze der Anordnung zum Einleiten von stickstoffverdünntem Fluorwasserstoff in Arsensäureester

Die nach Aufnahme des Fluorwasserstoffs gewonnene Reaktionsflüssigkeit wurde zur Entfernung der Kondensationsprodukte etwa 20 Stunden mit etwa 200 mg Aktivkohlepulver geschüttelt und dann vom Pulver abgesaugt. Die Aktivkohle wurde vorher 2 Stunden in 40proz. Flußsäure auf 100 °C erhitzt und danach getrocknet. Durch Absaugen an der Ölpumpe bei 80 °C (4 Stunden) waren aus der Reaktionslösung 4,35 g = 0,0944 Mol Äthanol zu isolieren. Der Überschuß über das Verhältnis Alkohol: Ester = 1:1 (vgl. S. 293) ist eine Folge der Bildung von kondensierten Estern und Hexafluoroarsensäure. Aus der nach dem Absaugen zurückgebliebenen Flüssigkeit scheiden sich nach 12stündigem Stehen im Kühlschrank Kristalle von Difluorhydroxoarsensäurediäthylester aus.

Darstellung von Monofluorhydroxoarsensäuretriäthylester

a) In 0,1 Mol Arsensäureäthylester wurden 0,125 Mol Fluorwasserstoff unter Stickstoffverdünnung eingeleitet. Das gewonnene farblose flüssige Produkt wurde an der Ölpumpe langsam destilliert. Nachdem etwas Äthanol übergegangen, destilliert der Fluoroarsen(V)-säureester unter gleichzeitiger Verharzung der Hauptmenge der Substanz. Es wurden Ausbeuten von 10–25% erzielt. Nach diesem Verfahren wurden auch der Monofluoroarsen(V)-säurepropylester und der Monofluoroarsen(V)-säuremethylester hergestellt.

b) Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 2,4 g Difluoroarsensäureäthylester = 0,011 Mol mit 2,5 g Arsensäuretriäthylester (0,011 Mol) und 0,5 g Äthanol (0,011 Mol) etwa 30 Minuten unter Rückfluß auf 80 °C erhitzt. Durch Vakuumdestillation wurden aus dem Reaktionsgemisch 2 g Monofluorhydroxoarsensäuretriäthylester gewonnen (74 % d. Th.).

Reaktionen zwischen Arsensäureester und Arsentrifluorid

a) Darstellung der Monofluorhydroxoarsen(V)-säuretrialkylester. Eine Mischung von 0,1 Mol Arsensäureester und 0,1 Mol Alkohol wird tropfenweise mit 0,1 Mol

Arsentrifluorid unter Schütteln versetzt. Die dabei auftretende Erwärmung wird durch Kühlen mit fließendem Wasser in Grenzen gehalten (etwa unter 35 °C). Aus den Reaktionsprodukten wird zuerst ohne Erwärmung der Difluoroarsen(III)-säureester an der Ölpumpe abgesaugt, danach werden die Monofluoroarsen(V)-säuretrialkylester destilliert.

b) Darstellung der Difluorhydroxoarsensäuredialkylester. Die Durchführung der Reaktion erfolgt wie unter a) angegeben, nur werden 0,2 Mol Arsentrifluorid auf 0,1 Mol Arsensäureester eingetropft. Die entstandenen Produkte werden nach dem Absaugen zwecks Kristallisation in den Kühltank gestellt. Mitunter erweist sich ein Absaugen bei etwa 80 °C als notwendig, um eine Kristallisation zu erzielen.

Die Analysen der Fluoroarsensäureester

Die Ester wurden in Kalilauge hydrolysiert und dann der Arsen-Fluor-Trennung nach der früher angegebenen Methode²⁾ unterworfen. Arsen wurde als Magnesiumammoniumarsenathexahydrat, Fluor z. T. als CaF_2 , z. T. nach der Methode von PIETZKA und EIRLICH¹³⁾ (Abdestillieren und Ausfällen als PbBrF) bestimmt (vgl.¹⁴⁾). An einigen Substanzen wurden auch Methoxy- und Äthoxygruppen nach ZEISEL bestimmt. Höhere Fluorgehalte (Difluoroester) stören allerdings die Bestimmungen. Es ergeben sich mit steigendem Fluorgehalt zunehmende Minusfehler, wie man auch an Gemischen von normalem Arsensäureester und NaF feststellen kann. Tab. 2 enthält As- und F-Werte der dargestellten Fluoroester.

Tabelle 2
Arsen- und Fluor-Werte der Fluoroarsensäureester

Ester	% As gef.	% F gef.	% As ber.	% F ber.
Monofluorotrimethylarsen(V)-säureester	36,5 36,7	9,22 9,24	36,7	9,3
Monofluorodimethyläthylarsen(V)-säureester	33,8 34,3	8,38 8,54	34,3	8,7
Monofluoromethyldiäthylarsen(V)-säureester	31,8 31,8	7,63 7,86	32,3	8,2
Monofluorotriäthylarsen(V)-säureester	30,6 30,6	7,77 7,78	30,5	7,7
Monofluorotripropylarsen(V)-säureester	26,0 25,9	6,53 6,51	26,1	6,6
Difluoromethyläthylarsen(V)-säureester	36,4 36,2	18,46 18,33	36,3	18,4
Difluorodiäthylarsen(V)-säureester	33,8 33,9	17,7 17,7	34,0	17,3

¹³⁾ G. PIETZKA u. P. EIRLICH, Angew. Chem. **65**, 131 (1953).

¹⁴⁾ L. KOLDITZ u. W. REHAK, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 322 (1959).

Analysen der Fluoroarsen(III)-säureester

Dreiwertiges Arsen wurde mit $n/10$ Jodlösung titriert. Fluor wurde nach Abtrennung von Silberarsenat als CaF_2 gefällt. Tab. 3 enthält die Analysenwerte und die Siedepunkte der neu dargestellten Ester.

Tabelle 3
Siedepunkte und Analysenwerte von Fluoroarsen(III)-säureestern

Ester	Kp. 760 mm	% As gef.	% F gef.	% As ber.	% F ber.
Difluoroarsen(III)-säuremethyl- ester	65 °C	52,1 51,8	26,5 26,4	52,1	26,4
Difluoroarsen(III)-säureäthyl- ester	75 °C	47,6 47,4	24,0 24,3	47,4	24,1
Difluoroarsen(III)-säurepropyl- ster	95 °C	42,9 43,1	21,8 21,8	43,6	22,1
Difluoroarsen(III)-säurebutyl- ester	107 °C	39,8 39,8	20,2 20,3	40,3	20,4

Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitswerte der Lösungen wurden in geschlossenen Glasgefäßen mit eingeschmolzenen Pt-Elektroden gemessen. Die Werte sind aus den Abb. 2 und 3 zu ersehen. Die Leitfähigkeit von reinem unverdünntem Monofluoroarsen(V)-säureäthylester wurde in der früher von uns¹⁵⁾ beschriebenen Apparatur zu $3,97 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichte verschiedener Ester wurden zum Teil kryoskopisch in Benzol, zum Teil ebullioskopisch in Acetonitril bestimmt. Im ersten Fall liegt die hömöpolare im zweiten die heteropolare Form des Esters vor. In Benzol stimmen die Molekulargewichte nur in verdünnter Lösung (10^{-2} -molar) mit der Berechnung überein, z. B. wurde in diesem Konzentrationsbereich für Monofluorhydroxoarsensäuretriäthylester in Benzol im Mittel 246 gefunden (berechnet 246). In konzentrierten Lösungen steigen die gefundenen Molekulargewichte an, wie aus Abb. 1 hervorgeht. Für Difluorhydroxoarsensäurediäthylester wurden in Acetonitril z. B. gefunden: $M = 228$ bei einer Konzentration von etwa 0,1 molar, berechnet $M = 220$.

Überführungsmessungen

Die Überführungsreaktionen wurden in einem V-förmig gebogenen Gefäß durchgeführt, bei dem Kathoden- und Anodenraum durch eine G3-Fritte getrennt war. Die Anordnung ist in Abb. 5 skizziert.

Nach der Überführung wurden im Anoden- und Kathodenraum die Verhältnisse von As:F bestimmt (As als $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, F nach der Destillationsmethode). Die

¹⁵⁾ L. KOLDITZ, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 307 (1956).

Destillation von Hexafluorokieselsäure erfolgt hier aus einer acetonitrilhaltigen Lösung. Durch Verseifung des Acetonitrils entsteht Essigsäure, die mit überdestilliert und zusätz-

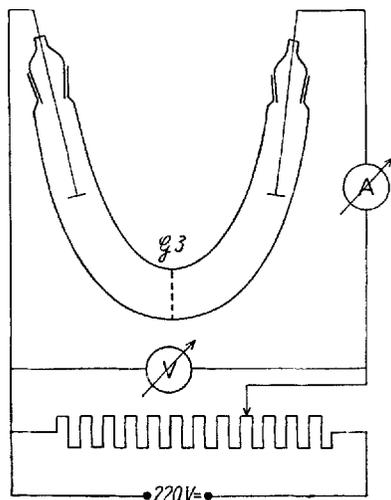


Abb.5. Skizze der Versuchsanordnung zu den Überführungsmessungen

lich in der Vorlage neutralisiert werden muß. In der Vorlage muß daher wesentlich mehr Na_2CO_3 vorhanden sein als bei den normalen Bestimmungen. Dafür erübrigt sich eine

Tabelle 4
Überführungsmessung am Monofluorhydroxoarsensäuretriäthylester

	Anode	Kathode
Spannung:	6 V	
Stromstärke:	2,5 mA	
Versuchsdauer:	21 h	
Verfärbungen	bleibt blank, Flüssigkeit wird dunkel	wird schwarz
Volumen:	23,05 ml	26,80 ml
Substanzmenge:	849,5 mg	989,0 mg
Arsenbst. in 30 ml der auf 100 ml aufgefüllten Menge:	0,967 mMol As 0,970 mMol As	1,09 mMol As 1,08 mMol As
Fluorbestimmung zu oben: (umgerechn. auf 30 ml)	1,208 mMol F 1,208 mMol F	0,828 mMol F 0,827 mMol F
Arsen:Fluor	1:1,250	1:0,759

Zugabe an Natriumacetat bei der Fällung des Bleibromofluorids. Die Tab. 4 und 5 enthalten die Versuchsbedingungen und die Analysenbefunde.

Tabelle 5
Überführungsmessungen am Difluorhydroxoarsensäurediäthylester

	Anode	Kathode
Spannung:	6 V	
Stromstärke:	2,0 mA	
Versuchsdauer:	30 h	
Verfärbungen:	Anodenschlamm, dunkel	
Volumen:	29,90 ml	30,05 ml
Substanzmenge:	1636,0 mg	1643,0 mg
Arsenbest. v. 15 ml der auf 100 ml aufge- füllten Menge:	1,233 mMol As 1,232 mMol As	0,881 mMol As 0,880 mMol As
Fluorbestimmung: (umgerechn. auf 15 ml)	3,281 mMol F 3,281 mMol F	1,394 mMol F 1,395 mMol F
Arsen:Fluor:	1:2,66	1:1,58

Wegen experimenteller Einzelheiten sei auf den entsprechenden Teil der Dissertation von D. HASS, Berlin 1960, verwiesen.

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität und

Berlin, I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1960.