

Notizen

Über die Bildung von Trichlorosulfonium(IV)-hexafluoroarsenat(V)

Frank Claus und Rolf Minkwitz*

Universität Dortmund, Anorganische Chemie,
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 11. Mai 1981

The Formation of Trichlorosulfonium(IV) Hexafluoroarsenate(V)

Sulfur reacts with chlorine and arsenic trifluoride under pressure to give $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$. As an intermediate oxidizing substance $[\text{AsCl}_4]^+$ is identified by spectroscopy. Depolarization-Raman spectra confirm the assignment made in literature.

Schon vor einigen Jahren ist die salzartige Struktur des Schwefeltetrachlorids, $[\text{SCl}_3]^+ \text{Cl}^-$, durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen nachgewiesen worden¹⁾. Mittlerweile sind eine ganze Reihe von Salzen mit dem Kation $[\text{SCl}_3]^+$ bekannt. Bereits 1904 erhielt Ruff²⁾ eine weiße, thermisch stabile Substanz, die er als $\text{SCl}_4 \cdot 2 \text{AsF}_3$ beschrieb. Erst wesentlich später konnte durch Leitfähigkeitsmessungen³⁾ und Ramanspektren⁴⁾ die salzartige Struktur $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ nachgewiesen werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um das bisher einzige Trichlorosulfoniumsalz mit einem Fluorid als Anion. Bei der Herstellung dieses Salzes muß im Gegensatz zu vielen anderen ähnlichen Verbindungen neben Schwefel auch AsF_3 oxidiert werden. Bereits Kolditz und Schäfer³⁾ schlagen einen Mechanismus für die ungewöhnliche Bildungsreaktion von $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ vor, der in dieser Arbeit untersucht wird.

Ergebnisse

Neben anderen Darstellungsmöglichkeiten³⁾ führt auch die Reaktion von Schwefel, Chlor und Arsen trifluorid im Bombenrohr nach unseren Untersuchungen zu Trichlorosulfonium(IV)-hexafluoroarsenat(V), $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$. Beim Erwärmen dieses Reaktionsgemisches von -196°C auf Raumtemperatur bilden sich bei ca. -10°C zwei Phasen; die salzartige Verbindung fällt bei Raumtemperatur an der Phasengrenze unter starker Wärmeentwicklung aus.

Durch langsames Erwärmen des Reaktionsgemisches bis zur Bildung des Zweiphasensystems und die sofortige Aufnahme von Ramanspektren beider Phasen gelingt es, die Einzelschritte der Reaktion aufzuklären.

Demnach besteht die rote, obere Phase aus SCl_2 , S_2Cl_2 , AsCl_3 und Cl_2 , die untere, gelbliche Phase enthält AsF_3 , AsCl_3 und die gelösten Salze $[\text{AsCl}_4]^+ [\text{AsF}_6]^-$ sowie $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$. Nach Erwärmen des Gemisches auf Raumtemperatur und Beendigung der Reaktion enthält das Bombenrohr neben $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ nur noch AsCl_3 und S_2Cl_2 .

Die Charakterisierung von AsCl_3 bzw. $[\text{AsCl}_4]^+$ gelingt durch die intensiven Ramanbanden bei 412 cm^{-1} ⁵⁾ bzw. 422 cm^{-1} ⁶⁾, während die Unterscheidung der übrigen Substanzen durch die unterschiedliche Lage der Schwingungsfrequenzen unproblematisch ist.

Chem. Ber. **114**, 3737 – 3739 (1981)

Das Ramanspektrum des reinen $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ wurde bereits von *Sawodny* und *Dehnicke*⁴⁾ untersucht und die Frequenzen durch Analogiebetrachtungen sowie den Vergleich von Bandenintensitäten zugeordnet. Diese Zuordnung können wir durch Depolarisationsmessungen an einer Lösung von $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ in AsF_3 bestätigen (Tab. 1). Im Feststoffspektrum tritt jedoch bei allen Messungen eine zusätzliche Bande bei 531 cm^{-1} auf, die wir durch eine Aufhebung der Entartung von $\nu_{\text{as}} (\text{SCl}_3^+)$ aufgrund von Symmetrierniedrigung im Kristall erklären, weil sie im Ramanspektrum des gelösten Salzes nicht mehr auftritt.

Tab. 1. Ramanfrequenzen (cm^{-1}) von $[\text{SCl}_3]^+$ in $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und in AsF_3 gelöst

Nach Lit. ⁴⁾ krist.	krist.	Eigene Messungen in AsF_3	ρ	Zuordnung
543	531/547	549	0.7	$\nu_{\text{as}} (\text{E})$
519	520	525	0	$\nu_s (\text{A}_1)$
284	285	282	0	$\delta_s (\text{A}_1)$
214	217	211	0.7	$\delta_{\text{as}} (\text{E})$

Experimentelles und Apparatives

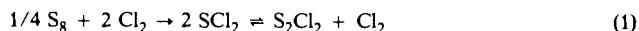
In einem Glasrohr mit Schliff und darüberliegender Abschmelzstelle sowie einem seitlich angesetzten Schenkel mit Break-Seal werden 100 mg Schwefel vorgelegt. Dann werden an einer Hochvakuumapparatur 0.29 ml \cong 0.79 g Arsen trifluorid und 0.45 ml \cong 0.72 g reines Chlor auf den Schwefel kondensiert. Im Vakuum wird das Rohr abgeschmolzen und anschließend erwärmt. Bei ca. -10°C bilden sich zwei Phasen; die obere Phase ist tiefrot und die untere leicht gelblich gefärbt. Bei weiterem Erwärmen setzt an der Phasengrenze die stark exotherme Reaktion ein, die zur Bildung eines gelblichen Festkörpers, $\text{SCl}_3^+ \text{AsF}_6^-$, und einer gelblichen Flüssigkeit, AsCl_3 und S_2Cl_2 , führt.

An einer Hochvakuumapparatur wird das Bombenrohr mit Hilfe des Break-Seals geöffnet und die Flüssigkeit abgepumpt. Der zurückgebliebene Festkörper wird bei 100°C über Nacht im Hochvakuum von Flüssigkeitsresten befreit. Das so erhaltene weiße Trichlorosulfonium(IV)-hexafluoroarsenat(V) ist spektroskopisch rein.

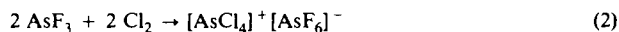
Die Laser-Raman-Spektren wurden mit einem T 800 der Fa. Coderg registriert. Der verwendete He-Ne-Laser stammt von Spectra Physics.

Diskussion

Schwefel reagiert mit Chlor unter Druck zu tiefrotem SCl_2 , das mit S_2Cl_2 und Cl_2 im Gleichgewicht steht.

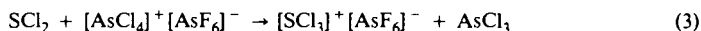


Außer diesen Substanzen besteht die obere Phase des Reaktionsgemisches noch aus AsCl_3 , das sich aus AsF_3 und Cl_2 gebildet haben muß. AsF_3 , der Hauptbestandteil der unteren Phase des Reaktionsgemisches, reagiert nach *Kolditz*⁷⁾ bei 0°C mit Cl_2 zu $[\text{AsCl}_4]^+ [\text{AsF}_6]^-$, das direkt schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden kann.



Nach Beendigung der Reaktion liegen außer dem festen Produkt $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ nur noch S_2Cl_2 und AsCl_3 vor. Demnach muß das in SCl_2 unlösliche $[\text{AsCl}_4]^+ [\text{AsF}_6]^-$ an der Phasengrenze

als oxidierende Komponente für die Bildung von $[\text{SCl}_3]^+$ verantwortlich sein, als Nebenprodukt entsteht AsCl_3 .



Das gebildete $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ löst sich in AsF_3 , während AsCl_3 sich auf beide Phasen verteilt. Mit Erreichen der Sättigungskonzentration fällt $[\text{SCl}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ aus, bis alles AsF_3 verbraucht ist. S_2Cl_2 hat sich entsprechend dem Gleichgewicht (1) gebildet.

Die in der Literatur vage geäußerte Vermutung³⁾, daß SCl_4 mit $[\text{AsCl}_4]^+$ unter Cl_2 -Abspaltung reagieren könnte, trifft nicht zu.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ M. Feuerhahn und R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **426**, 247 (1976).

²⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 4513 (1904).

³⁾ L. Kolditz und W. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **315**, 35 (1962).

⁴⁾ W. Sawodny und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 169 (1967).

⁵⁾ J. E. Davies und D. A. Long, J. Chem. Soc. A **1968**, 1757.

⁶⁾ J. Weidlein und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **337**, 113 (1965).

⁷⁾ L. Kolditz, Z. Anorg. Allg. Chem. **280**, 313 (1955).