

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SCHWEFELHALOGENIDE V [1]  
GASPHASENUNTERSUCHUNG BEI DER SUBLIMATION VON  
TRICHLOROSULFONIUM(IV)-HEXAFLUOROARSENAT(V)

F. CLAUS und R. MINKWITZ

Universität Dortmund, Anorganische Chemie, Postfach 50 05 00  
D-4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

Die salzartige Verbindung  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  läßt sich im Vakuum oberhalb von  $+100^\circ\text{C}$  sublimieren. Die dabei durch die Gasphase gehenden Produkte sind  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{ClF}$  und  $\text{AsF}_5$ , und nicht, wie erhofft ein kovalentes  $\text{SCl}_3\text{F}$ .

SUMMARY

The saltlike substance  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  may be sublimed above  $+100^\circ\text{C}$  in vacuum. The gas phase contains the products  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{ClF}$  and  $\text{AsF}_5$  and not a covalent  $\text{SCl}_3\text{F}$ .

EINLEITUNG

Die Verbindung Trichlorosulfonium(IV)-hexafluoroarsenat(V)  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  wurde schon 1904 von Ruff [2] hergestellt, der sie als ein Addukt aus  $\text{SCl}_4$  und  $\text{AsF}_3$  beschrieb. Ihr salzartiger Charakter wurde allerdings erst vor etwa 20 Jahren von Kolditz und Schäfer [3] erkannt. Heute existieren eine ganze Reihe von Verbindungen des Typs  $[\text{SCl}_3]^+[\text{X}]^-$ , in denen  $[\text{X}]^-$  meist ein großes Anion mit geringer Lewis-Basizität ist. Aber auch festes Schwefeltetrachlorid,  $[\text{SCl}_3]^+[\text{Cl}]^-$ , gehört nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen [4] in diese Verbindungsklasse.

Trichlorosulfonium(IV)-hexafluoroarsenat(V) ist jedoch immer noch die einzig bekannte  $[\text{SCl}_3]^+$ -Verbindung mit einem Fluoroanion. Es ist eine weiße, thermisch recht stabile, äußerst hydrolyseempfindliche Substanz, die sich aus Chlor, Schwefel und Arsen-trifluorid über einen ungewöhnlichen Mechanismus bildet [5]. Ab etwa  $100^\circ\text{C}$  läßt sich  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  im Vakuum ohne Zersetzung sublimieren, wobei das Salz in eine oder mehrere kovalente Verbindungen übergehen muß.

Wir erhofften uns, in der Gasphase ein neues Schwefel(IV)-Halogenid - das Schwefeltrichlorfluorid  $\text{SCl}_3\text{F}$  - nachzuweisen, welches bereits von Kolditz und Schäfer [3] in diesem Zusammenhang postuliert wird.

Um die Komponenten der Gasphase zu bestimmen, wurden orientierende Vorversuche an einem Massenspektrometer durchgeführt. Weiterhin wurden die in der Gasphase existierenden Moleküle zerstörungsfrei in einer Edelgasmatrix bei Heliumtemperaturen isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert.

## ERGEBNISSE

### Massenspektren

Verdampft man  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  in einem Massenspektrometer, so erhält man Spektren, in denen sich die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Fragmentionen auch dann teilweise stark unterscheiden, wenn man alle Gerätevariablen konstant hält. Das Auftreten der Hydrolyseprodukte  $\text{SO}_2$ ,  $\text{OSCl}_2$ ,  $\text{OSF}_2$  und  $\text{OSClF}$  ist beim Abfüllen der Probe nicht zu vermeiden. Werden sie nicht berücksichtigt, so ergibt sich folgendes Massenspektrum in Tab. 1.  $^{34}\text{S}$ - und  $^{37}\text{Cl}$ -Peaks wurden beobachtet, aber nicht aufgeführt.

### IR-Matrix-Spektren

Die Verdampfung des Trichlorosulfonium(IV)-hexafluoroarsenats(V) erfolgt aus einem Gefäß, dessen Abstand zwischen dem CsI-Fenster des Helium-Verdampferkryostaten im Bereich von 0 cm bis 5 cm variiert werden kann.

Zur Identifizierung der Verdampfungsprodukte wurden mehrere Versuche durchgeführt. Die Verdampfung des  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  wurde

TABELLE 1

Massenspektrum von  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  bei 70 eV und 190°C Verdampfungstemperatur

m/e	rel. Int. [%]	Ion	mögl. Quelle
67	83	$\text{SCl}^+$	$\text{SCl}_2$ ; $\text{SCl}_3\text{F}$
70	72	$\text{Cl}_2^+$	$\text{SCl}_3\text{F}$ , Verunreinigung
70	1	$\text{SF}_2^+$	$\text{SF}_4$ ; $\text{SF}_2$ , IMR
75	14	$\text{As}^+$	$\text{AsF}_5$
86	4	$\text{SClF}^+$	$\text{SCl}_3\text{F}$ , IMR
94	16	$\text{AsF}^+$	$\text{AsF}_5$
102	47	$\text{SCl}_2^+$	$\text{SCl}_2$ ; $\text{SCl}_3\text{F}$
113	62	$\text{AsF}_2^+$	$\text{AsF}_5$
132	51	$\text{AsF}_3^+$	$\text{AsF}_5$
137	2	$\text{SCl}_3^+$	$\text{SCl}_3\text{F}$ ; IMR
151	100	$\text{AsF}_4^+$	$\text{AsF}_5$

bei verschiedenen Abständen zwischen 0,5 cm und 3 cm zum Proben-träger vorgenommen. Außerdem wurden die Verdampfungsprodukte ohne Inertgasverdünnung auf den Proben-träger kondensiert.

In Abb. 1 sind die Spektren abgebildet, die man aus den Experimenten mit einem Abstand von 0,5 cm bzw. 3 cm erhält.

In Tab. 2 werden die Frequenzen der Spektren A und B aus Abb. 1 zusammengefaßt. Die Zuordnung der Banden erfolgte durch die Isotopenmarkierung des Salzes mit  $^{34}\text{S}$  und anhand von Vergleichsspektren der Einzelsubstanzen  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SCl}_2$  und  $\text{ClF}$ .

Außer den auf diese Weise sicher zugeordneten Banden treten einige Absorptionen auf, die auch im IR-Spektrum des verdampften  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  vorhanden sind, in dem kein Matrixgas verwendet wird. Diese Banden sind in Tab. 2 gesondert \* gekennzeichnet.

Gelingt der Ausschluß von Feuchtigkeit bei den Verdampfungs-experimenten nicht vollständig, so bilden sich in Analogie zu den massenspektrometrischen Untersuchungen die Hydrolyseprodukte  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{OSCl}_2$ ,  $\text{OSF}_2$  und  $\text{OSClF}$ , wovon letzteres bisher nur unvollständig spektroskopisch untersucht wurde [6]. Unsere Untersuchungen ergeben für dieses Molekül in einer Ar-Matrix die Frequenzen  $1285\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $507\text{ cm}^{-1}$  und  $443\text{ cm}^{-1}$ .

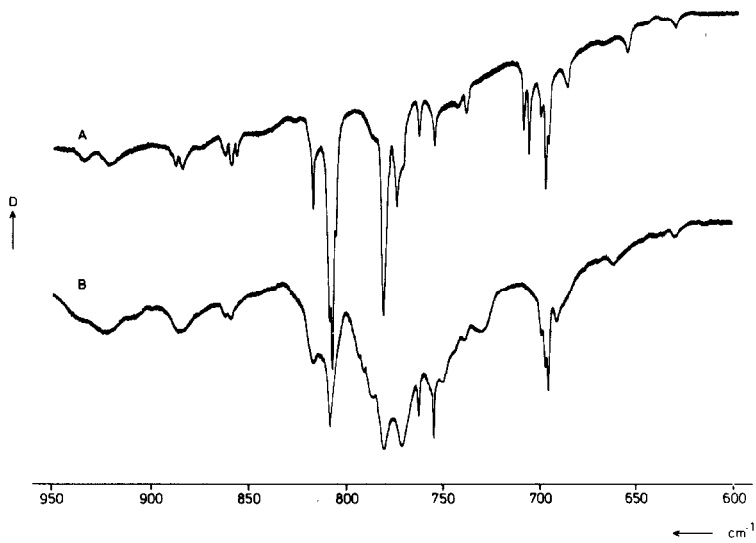
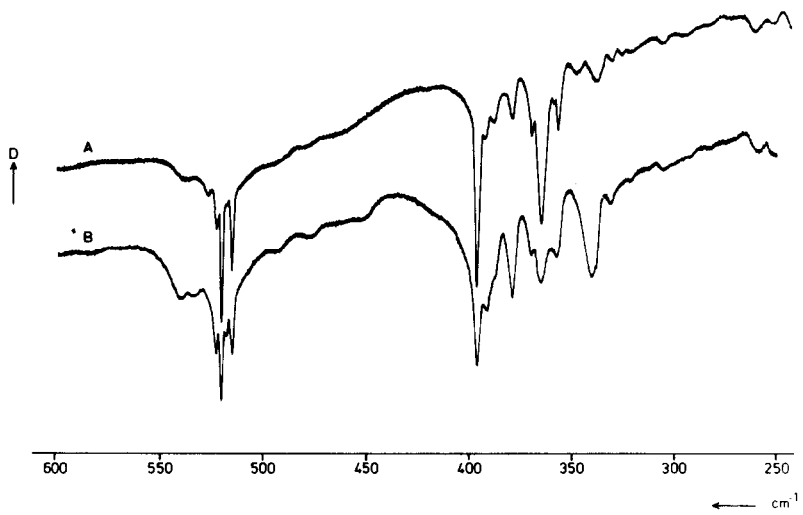


Abb. 1. IR-Matrix-Spektren der Verdampfungsprodukte von  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$

A:  $d = 3 \text{ cm}$ ,  $T = 130^\circ\text{C}$ ; B:  $d = 0,5 \text{ cm}$ ,  $T = 120^\circ\text{C}$

TABELLE 2

Ar-Matrix-IR-Frequenzen der Verdampfungsprodukte von  
 $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$

Spektrum A	Spektrum B	Zuordnung
935 vw, br		?
923 vw, br	925 vw, br	*
888 w		} $\nu_s(\text{SF}_2\text{eq})\text{SF}_4$ [7, 8]
884 w	884 w, br	
863 w		} $\nu_{\text{as}}(\text{SF}_2\text{eq})\text{SF}_4$ [7, 8]
859 w	859 w, br	
856 w		} $\nu_{\text{as}}(\text{AsF}_3\text{eq})\text{AsF}_5$ [9, 10]
817 m	818 m	
809 sh		} $\nu_{\text{as}}(\text{AsF}_2\text{ax})\text{AsF}_5$ [9, 10]
807 vs	808 vs	
805 sh		} $\nu_{\text{as}}(\text{AsF}_2\text{ax})\text{AsF}_5$ [9, 10]
	791 sh	
	786 sh	} $\nu_{\text{as}}(\text{AsF}_2\text{ax})\text{AsF}_5$ [9, 10]
	781 vs	
781 vs		} $\nu$ ClF [10]
774 m	771 vs	
771 sh		} $\nu$ ClF [10]
763 w	762 s	
755 w	754 vs	} *
739 w	739 vw, br	
709 mw		} $\nu_{\text{as}}(\text{SF}_2\text{ax})\text{SF}_4$ [7, 8]
706 mw		
700 sh	699 sh	} $\nu_{\text{as}}(\text{SF}_2\text{ax})\text{SF}_4$ [7, 8]
697 s	697 sh	
696 sh	695 s	} $\nu_{\text{as}}(\text{SF}_2\text{ax})\text{SF}_4$ [7, 8]
	691 w	
686 vw		?
655 vw		?
	630 vw	
540 vw, br	540 w, br	*
	532 w, br	*
527 vw	527 w	} $\delta(\text{SF}_2\text{eq})\text{SF}_4$ [7, 8]
523 w	523 m	
520 s	521 s	} $\nu_s/\nu_{\text{as}}\text{SCL}_2$ [10]
515 s	516 m	
396 vs	396 vs	$\delta_s(\text{AsFeq})\text{AsF}_5$ [9, 10]
379 m	379 s	} *
370 mw	370 m	
365 vs	365 s	} $\delta_{\text{as}}(\text{AsFeq})\text{AsF}_5$ [9, 10]
357 m	357 m	
348 vw, br		?
337 w, br	340 s	*
326 vw		?
306 vw, br	305 vw, br	*
261 w, br		?
252 vw		?

Die mit einem \* markierten Banden treten auch dann auf, wenn die Verdampfungsprodukte nicht mit Matrixgas verdünnt werden.

## DISKUSSION

Im Massenspektrum von  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  läßt sich Arsenpentafluorid,  $\text{AsF}_5$ , aufgrund der Zerfallsreihe  $\text{AsF}_4^+$ ,  $\text{AsF}_3^+$ ,  $\text{AsF}_2^+$ ,  $\text{AsF}^+$ ,  $\text{As}^+$  als ein Produkt der Verdampfung des Sulfoniumsalzes identifizieren. Schwefeldichlorid,  $\text{SCl}_2$ , dürfte ein weiteres Produkt sein, da die relativen Intensitäten der  $\text{SCl}_2^+$ - und  $\text{SCl}^+$ -Peaks mit dem Spektrum der reinen Verbindung [11] gut übereinstimmen. Als weiteres Verdampfungsprodukt wäre dann Chlorfluorid,  $\text{ClF}$ , gemäß Gl. 1 zu erwarten.



$\text{ClF}$  ( $m/e = 54$ ) kann im Massenspektrum jedoch nicht identifiziert werden.

Lau und Passmore [12] stellen ähnliche Experimente mit Chlorodifluoro-oxosulfonium(VI)-hexafluoroarsenat(V),  $[\text{OSClF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ , an. Obwohl sie neben  $\text{OSClF}_2^+$  (19 %) auch  $\text{OSF}_2^+$  (44 %) nachweisen, das sie als Molekülpeak kennzeichnen, findet sich nicht das dann zu erwartende Chlorfluorid. Analog zu unseren Untersuchungen, bei denen der  $\text{Cl}_2^+$ -Peak mit hoher Intensität (72 %) auftritt, registrieren auch Lau und Passmore das  $\text{Cl}_2^+$ -Fragmentation. Ob dieser Peak durch Fluorierungsreaktionen unter Chlorabspaltung, oder durch Hydrolyse oder Verunreinigungen hervorgerufen wird, kann nicht entschieden werden. Im Massenspektrum von  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  [11] tritt dieser Peak nicht auf.

Die Fragmentationen  $\text{SCl}_3^+$  und  $\text{SClF}^+$  in unseren Untersuchungen liefern einen Hinweis auf die Existenz von  $\text{SCl}_3\text{F}$ , das sich möglicherweise primär bildet, um sofort in  $\text{ClF}$  und  $\text{SCl}_2$  zu zerfallen. Allerdings können diese Fragmente ebenso durch Ion-Molekül-Reaktionen (IMR) oder durch die Reaktionen von  $\text{SCl}_2$  mit  $\text{ClF}$  noch während der Verdampfung des Sulfoniumsalzes erklärt werden.

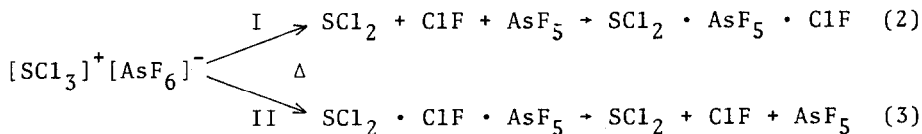
$[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ , Tetrachloroarsonium(V)-hexafluoroarsenat(V) [13], ist eine zum Sulfoniumsalz analoge Verbindung. Im Massenspektrum dieses Salzes lassen sich im Gegensatz zum  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  die Fragmentationen  $\text{AsCl}_3\text{F}^+$ ,  $\text{AsCl}_2\text{F}^+$ ,  $\text{AsClF}^+$  und  $\text{AsCl}^+$  mit hoher Intensität nachweisen. Auch das Matrix-IR-Spektrum der Verdampfungsprodukte von  $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$  liefert Hinweise auf die Existenz von  $\text{AsCl}_4\text{F}$ . Freies Chlorfluorid erscheint hier weder

im IR- noch im Massenspektrum. Aus den IR-Matrix-Spektren der Verdampfungsprodukte von  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  lassen sich die Einzelsubstanzen  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{SCl}_2$  und  $\text{SF}_4$  zweifelsfrei identifizieren.

Schwefeltetrafluorid stellt hierbei eindeutig ein Nebenprodukt dar, denn bei zunehmendem Abstand zwischen dem Proben-träger des Kryostaten und dem sublimierenden Salz wächst die Intensität der  $\text{SF}_4$ -Banden, während sich in gleichem Maße die der  $\text{ClF}$ -Absorption verringert. Ergänzend haben wir festgestellt, daß sich bei der Cokondensation von  $\text{SCl}_2/\text{Ar}$  und  $\text{ClF}/\text{Ar}$  ebenfalls  $\text{SF}_4$  bildet [14], außerdem reagiert ein Gemisch beider Komponenten bei  $-78^\circ\text{C}$  zu Schwefeltetrafluorid [15].

Die zusätzlich zu den Einzelsubstanzen beobachteten, meist breiten Banden, die in Tab. 2 mit \* markiert sind, treten zum Teil auch bei der Verdampfung des Sulfoniumsalzes ohne Zuzusammensetzung von Matrixgas auf. Diese Banden ordnen wir einem Addukt aus  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{ClF}$  und  $\text{AsF}_5$  zu, über dessen Struktur wir keine Aussagen machen können. Während die Schwingungsfrequenzen dieses Adduktes bei hoher Verdünnung mit Matrixgas nicht oder nur sehr schwach erscheinen (Abb. 1; A) werden diese Banden dann stärker, wenn auch die Polymerbanden des  $\text{AsF}_5$  und des  $\text{SF}_4$  an Intensität gewinnen (Abb. 1; B). Dieses Addukt  $\text{SCl}_2 \cdot \text{ClF} \cdot \text{AsF}_5$  bildet sich also nur, wenn die Isolierung durch Argonatome zu schlecht ist bzw. völlig entfällt.

Wahrscheinlich bildet sich das Addukt aus den drei Einzelsubstanzen auf dem Proben-träger während der Kondensation (I), allerdings wäre auch ein bereits in der Gasphase existierender loser Komplex denkbar, der durch Stöße untereinander in  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{ClF}$  und  $\text{AsF}_5$  zerfällt (II):



Wird das auf dem Proben-träger eingefrorene Addukt vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt, ergibt sich das IR-Spektrum des reinen Trichlorosulfonium(IV)-hexafluoroarsenats(V) mit den Banden für oktaedrisches  $\text{AsF}_6^-$  ( $697 \text{ cm}^{-1}$ ;  $389 \text{ cm}^{-1}$ ) und für das pyramidale  $[\text{SCl}_3]^+$ -Kation ( $540 \text{ cm}^{-1}$ ;  $519 \text{ cm}^{-1}$ ;  $282 \text{ cm}^{-1}$ ).

Für die Existenz einer neuen Verbindung  $\text{SCl}_3\text{F}$  ergeben danach unsere Untersuchungen nicht die erhofften Anhaltspunkte.

#### EXPERIMENTELLES

#### Darstellung von $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$ [3, 5]

Um die extrem hydrolyseempfindliche Substanz  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  völlig sauerstoff- und wasserfrei darstellen und verdampfen zu können, wurde ein spezielles Glasgefäß (Abb. 2) konstruiert. In das gründlich ausgeheizte Gefäß werden 50 mg (1,56 mmol) Schwefel eingewogen. An einer Vakuumapparatur werden nun 0,23 ml (4,7 mmol)  $\text{AsF}_3$  und 0,19 ml (5 mmol) Chlor, das über die Pyrolyse von  $\text{AuCl}_3$  gereinigt wurde [16], einkondensiert. Anschließend wird das Reaktionsgefäß bei A abgeschmolzen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur fällt weißes  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  aus, die überstehende Lösung besteht aus  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{AsCl}_3$  und Schwefelchloriden.

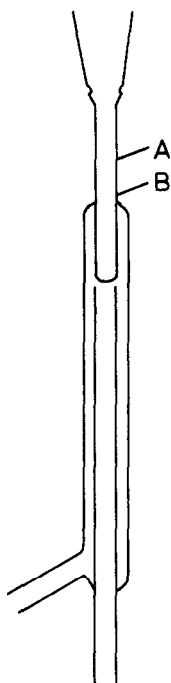


Abb. 2. Glasgefäß zur Darstellung und Verdampfung von  $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$ .



## Verdampfung von $[\text{SCl}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$

Das Verdampfungsgefäß wird bei B angeritzt und mittels einer Quetschverschraubung an den Helium-Verdampfer-Kryostaten der Matrix-Isolationsapparatur angeschlossen. Dabei wird das abgeschmolzene Glasrohr so weit in den Kryostaten geschoben, daß es durch eine Drehung des Kryostateninnenteils abgesprengt werden kann. Nach Abpumpen der Reaktionsnebenprodukte wird das Salz bei  $+130^\circ\text{C}$  verdampft. Als Heizung dient hierbei ein Ölumlaufthermostat. Das Matrixgas Argon wird in dem Kryostaten über einen gesonderten Gaseinlaß zugeführt.

### Apparatives

Die Massenspektren wurden an einem Varian MAT CH5 registriert, die Infrarotspektren wurden an einem Infrarotspektrometer 580 B der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

DANK

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### LITERATUR

- 1 G. Vahl und R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 217
- 2 O. Ruff, Chem. Ber., 37 (1904) 4513
- 3 L. Kolditz und W. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem., 315 (1962) 35
- 4 M. Feuerhahn und R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem., 426 (1976) 247
- 5 F. Claus und R. Minkwitz, in Vorbereitung
- 6 R. L. Kirchmeier und J. M. Shreeve, Inorg. Chem., 14 (1975) 2431
- 7 R. L. Redington und C. V. Berney, J. Chem. Phys., 43 (1965) 2020
- 8 K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, W. Sawodny, Spectrochim. Acta A, 32 (1976) 1141
- 9 A. L. K. Aljibury und R. L. Redington, J. Chem. Phys., 52 (1970) 453
- 10 eigene Messungen

- 11 O.-R. Harmann, K.-H. Lebert und H.-U. Chun, Z. Phys. Chem. NF 92 (1974) 311
- 12 C. Lau und J. Passmore, J. C. S. Dalton, 2528 (1973)
- 13 L. Kolditz, Z. Anorg. Allg. Chem., 280 (1955), 313
- 14 F. Claus und R. Minkwitz, in Vorbereitung
- 15 T. Abe und J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem., 3 (1973/74) 187
- 16 G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke, Stuttgart 1975