

als geeigneter Grundelektrolyt, dessen Endstromanstieg von  $-1,8$  V durch Zusatz von Thiomolybdat nur relativ schwach verschoben wird. Bei einem mittleren Halbstufenpotential von  $-1,4$  V konnten gut ausgebildete, im Bereich von  $7 \cdot 10^{-3}$  bis  $3 \cdot 10^{-4}$  m *konzentrationsproportionale* Stufen erhalten werden (siehe Abb. 1 und 2, sowie die folgende Tabelle).

Tabelle 2.

Diffusionsstrom (cm)	1680	1140	720	400	214	132	66
Konzentration $10^4$ m	68	44,5	28,2	16,6	11,1	5,5	2,75
$E_{1/2}$ (Volt geg. ges. K. E.)	1,45	1,41	1,40	1,37	1,36	1,39	1,39

Die reziproke Steigung im Diagramm  $\log i/(i_a - i)$  gegen  $\mathcal{E}^4$  beträgt im Mittel 57 mV; demnach könnte es sich hier um eine reversible 1-Elektronen-Reduktion handeln.

## Pyrosulfurylfluorid.

Von

E. Hayek und W. Koller.

(Kurze Mitteilung.)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 22. Aug. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Die den bekannten Schwefel-Sauerstoff-Chlorverbindungen analogen Fluorverbindungen sind bereits alle beschrieben worden mit Ausnahme des dem Pyrosulfurylchlorid entsprechenden Fluorides  $S_2O_5F_2$ . Als aussichtsreichste Darstellungsmethode bietet sich die der üblichen Gewinnung der Chlorverbindung analoge Umsetzung von  $SO_3$  mit flüssigen Fluoriden an. Die Auswahl an solchen ist jedoch viel kleiner als bei den Chloriden, da die Fluoride meist leichter oder schwerer flüchtig sind als diese oder sich aus anderen Gründen für diese Umsetzung nicht eignen.

Wir fanden im Antimonpentafluorid ein geeignetes Ausgangsprodukt, welches beim Auftropfen auf  $SO_3$  unter heftiger Reaktion (Rückfluß-

<sup>4</sup> Mit  $\mathcal{E}$  bezeichnen wir die direkt am Polarogramm abgelesenen Potentialwerte. Diese beziehen sich nicht wie in der früheren Arbeit (loc. cit.) auf das Bodenquecksilber — in Thiomolybdatlösungen nimmt dieses ebenfalls stark negative Werte an —, sondern auf eine Cd, Hg/ges.  $CdSO_4$ -Bezugselektrode ( $-0,614$  V gegen ges. K. E.), die sich für unsere Zwecke als besonders geeignet erwiesen hat.

kühlung) sich im wesentlichen nach  $2 \text{SbF}_5 + 14 \text{SO}_3 = \text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4 + 5 \text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$  umsetzt, entsprechend der analogen Reaktion des Chlorids<sup>1</sup>. (Wieweit bei anderem Verhältnis der Reaktionspartner ein Oxyfluorid bzw. Oxychlorid gebildet wird, wird zur Zeit geprüft.) Das zwischen 40 und 51° übergehende Destillat, bestehend aus  $\text{SO}_3$  und  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ , wird mit  $\text{SbF}_5$  versetzt und erneut destilliert, wobei das Pyrosulfurylfluorid konstant bei 51° übergeht. Es stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche an der Luft wenig raucht. In Wasser und verdünnten Laugen hydrolysiert es bei Zimmertemperatur nur langsam. Es ist nicht mischbar mit kalter, konz. Schwefelsäure und damit auch von  $\text{SO}_3$  zu reinigen. Mit Äthanol heftige Reaktion, mit  $\text{CCl}_4$  und Benzol mischbar. Sdp. 51°, Schmp. — 48°. Dichte  $d_{20} = 1,75$ .

Das Pyrosulfurylfluorid zeichnet sich durch einen charakteristischen Geruch aus, es beeinflusst stark in negativer Richtung den Geschmack des Tabakrauchs und verursacht beim Einatmen rasch Benommenheit und Atemnot.

Analyse nach Hydrolyse mit Lauge: S 35,21%, F 20,87%, ber. S 35,31%, F 20,20%. Molekulargewicht (nach *V. Meyer*): Gef. 181, ber. 182,1.

*Scheurer* und *Le Fave* haben angegeben<sup>2</sup>, Pyrosulfurylfluorid durch Entwässerung der Fluorsulfonsäure mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhalten zu haben. Sie schreiben der Substanz leichte Polymerisierbarkeit sowie hohe Fluoraktivität und Oxydationskraft zu, welche sie durch O—F-Bindung begründen. Beide Eigenschaften besitzt unser Präparat nicht, sie sind auch nicht zu erwarten. Die Autoren haben demnach das Pyrosulfurylfluorid nicht in Händen gehabt.

Das  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$  eignet sich wegen seiner Stabilität gegen Sauerstoff und zumindest milde Fluorierungsmittel für verschiedene Zwecke als Lösungsmittel. Hierüber sowie über die Reaktionen, insbesondere mit organischen Substanzen und über weitere Darstellungsmöglichkeiten, z. B. aus festen Fluoriden oder Fluorsulfonaten, werden wir demnächst berichten.

<sup>1</sup> *E. Hayek* und *A. Engelbrecht*, *Mh. Chem.* **80**, 640 (1949).

<sup>2</sup> *P. G. Scheurer* und *G. M. Le Fave*, *Abstracts of Papers*, 118th Meeting, *Amer. Chem. Soc.* 1950, 26 L.