

Über die Umsetzung von Fluorsulfonsäure mit Chloriden.

Von

E. Hayek, J. Puschmann und A. Czaloun.

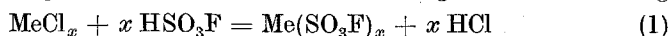
Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. Januar 1954.)

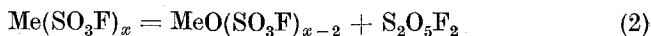
Durch Umsetzung von Chloriden mit Fluorsulfonsäure im wasserfreien System wurden $\text{TiCl}_2(\text{SO}_3\text{F})_2$, $\text{ZrF}_3(\text{SO}_3\text{F})$, $\text{TaCl}_3(\text{SO}_3\text{F})_2$ und $\text{SbCl}_4(\text{SO}_3\text{F})$ neben bekannten und weniger definierten Umsetzungsprodukten erhalten. Die Reaktionsfähigkeit der Chloride, die Löslichkeit, Zusammensetzung und Bindungsverhältnisse der Reaktionsprodukte werden diskutiert.

Die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Chloride im wasserfreien System wurde bisher nur im Hinblick auf die Darstellung der Fluorsulfonate des Natriums¹ und Bariums² untersucht. Es schien uns die Verfolgung dieser Reaktion besonders mit höheren Chloriden von Interesse, weil hier verschiedenartige Produkte zu erwarten sind.

Die Entstehung der Fluorsulfonate nach der allgemeinen Gleichung



ist nur bei niederen Wertigkeiten von Me zu erwarten, da die ähnlich gebauten wasserfreien Nitrate vierwertiger Elemente nicht mehr rein darstellbar sind und auch bei den Sulfaten höherwertiger Metalle Oxy-salzbildung bevorzugt ist³. Die räumlichen Verhältnisse und Ionengrößen sind hier maßgebend. Intermediär gebildete Fluorsulfonate höherwertiger Elemente können nach der Gleichung



neben der Bildung von Oxysalzen zur Entstehung des bisher nur aus SbF_5 und SO_3 hergestellten Pyrosulfurylfluorids⁴ führen, welches zumindest formal das Anhydrid der Fluorsulfonsäure ist.

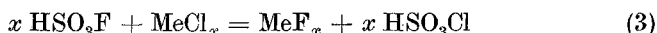
¹ O. Ruff, Ber. dtseh. chem. Ges. **47**, 646 (1914).

² M. Trautz und K. Ehrmann, J. prakt. Chem. **142**, 79 (1935).

³ E. Hayek und A. Engelbrecht, Mh. Chem. **80**, 640 (1949).

⁴ E. Hayek und W. Koller, Mh. Chem. **82**, 940 (1951).

Eine fluorierende Wirkung der Fluorsulfonsäure nach



kann eintreten, wenn die Bildung von Fluorid im Vergleich zu Chlorid energetisch begünstigt ist.

Als Ergebnis sei vorweggenommen, daß die Reaktion eindeutig nach Gl. (1) nur beim Magnesiumchlorid verlief. Die Bildung hochpolymerer Produkte durch Verkettung der Metallatome mit Sauerstoff in den nach Gl. (2) gebildeten Oxyosalzen zeigte sich bei den Chloriden des Al, Sb^{III} , Nb und W, allerdings konnte $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ als Spaltprodukt nur zum Teil nachgewiesen werden. Die Chloride des Ti, Sn^{IV} , Ta und Sb^{V} ergaben Fluorsulfonatchloride definierter Zusammensetzung oder im Gemenge, also Reaktion eines Teiles des Chlors nach Gl. (1), während Zr- und Th-Chlorid Fluorsulfonatfluoride nach Gl. (1) und (3) ergaben. Fluorierung zum Oxyfluorid zeigt PCl_5 , während die stark homöopolar gebauten Verbindungen HgCl_2 , CCl_4 und SiCl_4 keine Reaktion eingingen. Eine Redoxreaktion erlitt CrO_2Cl_2 und WCl_6 beim Umsatz ohne Lösungsmittel.

Versuche.

Die Umsetzung und die Isolierung der Produkte, die meist sehr wasserempfindlich sind, erfolgte unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß, die Filtration in der früher beschriebenen Apparatur⁵.

Die folgenden Versuche sind nach steigender Wertigkeit von Me geordnet, dann entsprechend der Stellung in der Systemgruppe.

MgCl₂. Das wasserfreie Salz, das durch thermische Zersetzung des Ammoniumdoppelsalzes im HCl-Strom gewonnen war, wurde mit überschüssiger Fluorsulfonsäure umgesetzt, wobei zur Vollendung der Reaktion längere Zeit bis zum Siedepunkt erhitzt werden mußte. Die restliche Säure wurde abgegossen und durch Waschen mit SO_2Cl_2 und dann CCl_4 entfernt.

Die Analyse des klar wasserlöslichen Produktes ergab unter Annahme des Vorliegens von $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$ gute Werte für SO_3 (gef. 71,5, ber. 72,0%) und Mg (gef. 11,0, ber. 10,9%), während der Fluorwert infolge der Hydrolyse mit 15,4% statt 17,1% schon auf gewisse Sulfatbildung schließen ließ. An Cl waren noch 0,3% zu finden.

AlCl₃. Im CO_2 -Strom sublimiertes AlCl_3 wurde in SO_2Cl_2 (11 g in 100 ccm) gelöst und 30 g HSO_3F (15% Überschuß) zufließen gelassen. Es fiel ein gallertiger Niederschlag. HCl entwich beim Erhitzen, die Reaktion war erst nach 24stünd. Sieden beendet (Sdp. des SO_2Cl_2 69°). Das filtrierte, im Vak. getrocknete Produkt nahm Sulfurylchlorid unter Quellung wieder auf. Der Chlorgehalt von 6% war über die Hälfte geringer, als einer Verbindung $\text{AlCl}(\text{SO}_3\text{F})_2$ entsprechen würde.

SbCl₃. Destilliertes SbCl_3 wurde mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen äquivalenten Menge HSO_3F erhitzt. Das Chlorid schmolz und löste sich unter Gasentwicklung in der Säure auf, das Erhitzen auf den Siedepunkt (zirka 180°) wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung mehrere Std. fortgesetzt. Die Flüssigkeit blieb nach dem Abkühlen homogen. Beim Abdestillieren der Säure

⁵ E. Hayek und K. Hinterauer, Mh. Chem. 82, 205 (1951).

hinterblieb neben kristallinem Niederschlag ein Rückstand salbenartiger Konsistenz, in dem Fluorid, Sulfat und Chlorid nachgewiesen werden konnte. Eine Trennung konnte auch durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel nicht erreicht werden.

TiCl₄. Beim Eintropfen von *TiCl₄* in *HSO₃F* entsteht zunächst eine gelbe Fällung, welche bei Erwärmen zitronengelb wird, während sich *HCl* entwickelt. Die überschüssige Fluorsulfonsäure wurde durch Dekantieren und Schlämmen mit *S₂O₅Cl₂* verdrängt, dann dieses durch *SO₂Cl₂*. Das abgesaugte Produkt wurde mehrere Tage im Vak. über *P₂O₅* und *NaOH* gehalten.

Die Analyse ergab einen Fehlbetrag von zirka 3%, welcher auf Hydrolyse infolge der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit zurückgeführt wird. Das Verhältnis *Ti : Cl : SO₃ : F* = 1 : 1,98 : 2,00 : 1,74 stimmt mit Ausnahme des *F* gut auf eine Verbindung *TiCl₂(SO₃F)₂*.

Die zitronengelbe Substanz reagiert mit Wasser unter Zischen und ist bis 170° stabil.

ZrCl₄. *ZrCl₄* wurde mit überschüssiger *HSO₃F* zur Reaktion gebracht, dann bis 100° erhitzt (nicht höher, um Oxysalzbildung zu vermeiden!).

Das Reaktionsprodukt wurde durch Behandlung mit *CCl₄* von *HSO₃F* befreit. Das farblose Pulver war weniger feuchtigkeitsempfindlich als die Titanverbindung, es wird in Wasser ohne Zischen zu *ZrO₂* hydrolysiert. Es ergab sich nach Ätherextraktion ein chlorfreies Produkt. Die Werte für *Zr* und *SO₃* stimmen gut mit denen von *ZrF₃(SO₃F)* überein. Fluor wurde qualitativ nachgewiesen.

	ber.	gef.	
Ti	15,12	14,75	14,88
Cl	22,40	21,70	21,82
SO ₃	50,49	49,70	49,92
F	11,99	9,90	10,61

ThCl₄. *ThCl₄* wurde mit einem Überschuß von *HSO₃F* durch 10stünd. Kochen am Rückfluß umgesetzt. Das weiße Reaktionsprodukt wurde mit *SO₂Cl₂* und *CCl₄* isoliert. Es enthielt noch 1,7% *Cl* neben viel Fluorid. Die *Th*- und *SO₃*-Werte entsprachen keiner reinen Substanz, sondern ziemlich genau einem Gemisch von *ThF₃(SO₃F)* und *ThF₂(SO₃F)₂* im Verhältnis 1 : 1.

	ber.	gef.
Zr	36,90	36,50
SO ₃	32,35	32,20

SnCl₄. Die Umsetzung des *SnCl₄* mit *HSO₃F* vollzieht sich, obwohl in homogener Phase, äußerst langsam. Erst nach 15 Stdn. Kochen unter Rückfluß begann eine Trübung, nach 35 Stdn. war noch immer Gasentwicklung zu merken. Der weiße Niederschlag wurde mit Hilfe von *SO₂Cl₂* isoliert. Seine Zusammensetzung entsprach einem Gemisch von *SnCl₃(SO₃F)* und *SnCl₂(SO₃F)₂* in Verhältnis von etwa 2 : 1.

PCl₅. Beim Auftropfen von *HSO₃F* auf *PCl₅* tritt stürmische Reaktion unter Gasentwicklung ein, welche durch Eiskühlung gebremst werden muß. In einer Eis-Kochsalz gekühlten Gasfalle von -16° wurde nichts zurückgehalten. Eine folgende *KOH*-Waschflasche zeigte starke *Cl*⁻- und *F*⁻-

Reaktion. Nach Beendigung der freiwilligen Umsetzung wurde noch 2 Stdn. auf 100° erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Die dunkel gefärbte homogene Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei bis 150° nichts, dann bis 152° die gesamte Flüssigkeit überging (90 g aus 50 g PCl_5 und 120 g HSO_3F). Bei der Kondensation zeigte sich Schlierenbildung. Durch Eiswasser erfolgte Zersetzung eines Teiles, im Wasser waren hauptsächlich SO_4^{2-} und Cl^- nachzuweisen, daneben wenig PO_4^{3-} , aber kein F^- . Die Reaktion scheint demnach im wesentlichen nach $\text{PCl}_5 + 3 \text{HSO}_3\text{F} = \text{POF}_3 + \text{HCl} + \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{HSO}_3\text{Cl}$ zu verlaufen.

SbCl_5 . Beim Eintropfen von 83 g SbCl_5 in 134 g HSO_3F (Molverhältnis 1 : 5) erfolgt zunächst keine Reaktion, es bleiben zwei Schichten. Durch Erwärmen auf 60° starke HCl -Entwicklung während 2 Stdn., durch Erhitzen auf 100° während 8 Stdn. Beendigung der HCl -Entwicklung und homogene Lösung. Beim Abkühlen Auskristallisieren farbloser Prismen. Die nicht umgesetzte Fluorsulfonsäure wurde im Vak. abdestilliert, dann noch 10 Stdn. bei 120° entfernt, schließlich noch mit SO_2Cl_2 mehrfach geschlämmt und das Lösungsmittel durch Evakuieren über P_2O_5 und KOH entfernt. Farblose Prismen, die sich unter dem Mikroskop bei 175° langsam zersetzen, bei 210° unter Blasenbildung schmelzen. In Wasser rasche Hydrolyse, mit Alkohol und Aceton heftige Reaktion. Die Analyse weist auf glatte Reaktion nach $\text{SbCl}_5 + \text{HSO}_3\text{F} = \text{SbCl}_4\text{SO}_3\text{F} + \text{HCl}$ hin.

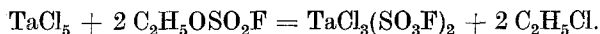
	ber.	gef.	
Sb	33,55	33,25	33,32
SO_3	8,81	8,43	8,54
Cl	39,12	38,13	38,65
F	5,24	4,95	4,81

NbCl_5 . Die Einwirkung der HSO_3F auf NbCl_5 erfolgt unter heftiger Gasentwicklung. Bei allen Versuchen, definierte Reaktionsprodukte zu isolieren, wurden nur viskose Lösungen und Gallerten erhalten.

TaCl_5 . Auch hier erfolgte heftige Reaktion unter Gasentwicklung und Bildung einer gelblichen Lösung, die nach längerem Erhitzen auf 80° homogen wurde. Beim Abdestillieren der überschüssigen HSO_3F entstand eine viskose Lösung, aus der auch mit SO_2Cl_2 kein fester Bestandteil abzuschneiden war. Das gleiche Reaktionsprodukt wurde auch bei Verwendung von Thionylchlorid als Verdünnungsmittel des Reaktionsgemisches erhalten.

Die Bestimmung der bei der Umsetzung frei werdenden Chlorwasserstoffsäure ergab 19,63 bzw. 19,65% gegenüber 19,89%, berechnet für die Bildung von $\text{TaCl}_3(\text{SO}_3\text{F})_2$. Es wurde nun versucht, diese Verbindung auf anderem Wege zu gewinnen, nämlich durch Umsetzung mit dem Fluorsulfonsäureäthylester, wobei die Temperatur unter 60° gehalten werden mußte, um Zersetzung zu vermeiden. Der überschüssige Ester (Ausgangsverhältnis 1 : 3,5) wurde im Vak. abdestilliert, wobei das

Restprodukt dunkel gefärbt wurde. Durch Waschen mit Äther trat Aufhellung ein. Die Analyse des Produkts entsprach gut der Reaktionsgleichung:



Fluor wurde qualitativ nachgewiesen.

CrO_2Cl_2 . CrO_2Cl_2 mischt sich nicht mit HSO_3F und reagiert erst bei 50° unter Gasentwicklung und Verfärbung zu grün. Bei 35° ist schon Abscheidung von

weißen Flocken in der Säure zu merken, die aber nicht in isolierbarer Menge entstanden. In einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Gasfalle konnten erhebliche Mengen Cl_2 nachgewiesen werden.

WCl_6 . Die Reaktion mit HSO_3F ohne Lösungsmittel geht unter Abkühlung von sich, wobei eine homogene braune Lösung entsteht; durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° wurde die Gasentwicklung zu Ende geführt. Die Gasfalle zeigte hier schon Sulfatreaktion. Das Abdestillieren der HSO_3F führte zu einem zähen dunklen Brei. Auch Verwendung von SO_2Cl_2 als Verdünnungsmittel des Reaktionsgemisches und Sättigung mit Cl_2 , um eventuell Reduktion des sechswertigen W zu vermeiden, führten nicht zu isolierbaren Produkten.

Bei Verwendung von $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ als Verdünnungsmittel ergab sich bei 70° Badtemp. stärkere Gasentwicklung, bei 130° war Sieden einer Flüssigkeit am Rückfluß zu bemerken. Die tiefbraune Lösung hellte sich auf und es fiel ein grüner Niederschlag. Nach 2 Stdn. Sieden wurde abdestilliert, es ging bei 68° eine größere Menge eines Gemisches von SO_2Cl_2 und SO_3 über. Die folgende Fraktion bei 152° war ein Gemisch von HSO_3F , HSO_3Cl und $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. Der Rückstand wurde mit $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und anschließend CCl_4 bis zur Farblosigkeit des Ablaufenden gewaschen, es blieb ein tief dunkelgrünes Produkt. Seine Analyse ergab ein Verhältnis von W: SO_3 :Cl:F etwa gleich 1:4:4:2, woraus sich verschiedene Möglichkeiten der Zusammensetzung aus Fluorid, Chlorid, Fluorsulfonat und Chlorsulfonat ergeben, zwischen denen keine Entscheidung getroffen werden kann.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Reaktionsbereitschaft der Chloride gegenüber HSO_3F nimmt mit zunehmend homöopolarem Charakter ihrer Bindung ab; dies zeigt sich zunächst aus der praktisch völligen Reaktionsträgheit von HgCl_2 , CCl_4 und SiCl_4 . Andererseits reagieren mehr weniger rasch die Chloride derjenigen Elemente, welche edelgasähnliche Ionen mit Achterschale

Analyse.

	ber.		gef.	
Ta	36,26	36,70	36,38	
Cl	21,95	21,12	21,29	
SO_3	32,97	32,48	32,65	

bilden können, nämlich Mg, Al, Ti, Zr, Th, Nb, Ta, Cr und W, wobei innerhalb der gleichen Gruppen die leichteren Elemente, die kleiner sind und mehr zur Atombindung neigen, langsamer reagieren als die schwereren. Von den Verbindungen mit Ionen der Achtzehnerschale, die infolge stark deformierender Wirkung ebenfalls mehr dem homöopolaren Charakter zuneigen, zeichnet sich das Zinn durch besondere Reaktionsträgheit aus, während das Antimon in beiden Wertigkeitsstufen etwas rascher reagiert und in der 5. Stufe infolge der Löslichkeit in HSO_3F ein besonders gut kristallisiertes Produkt liefert. Die Stabilität dieser Verbindung $\text{SbCl}_4(\text{SO}_3\text{F})$ gegen weitere HSO_3F -Einwirkung paßt gut zu der des SnCl_4 , da SbCl_4^+ und SnCl_4 gleiche Elektronenzahl haben.

Daß die gesamten Chloratome nur bei 2- und 3wertigen Elementen durch die Fluorsulfonatgruppe ersetzt wurden, war im Hinblick auf die Verhältnisse der Ionengrößen zu erwarten. Grundsätzlich wäre die Möglichkeit auch bei den schwereren, 4wertigen Elementen (Zr und Th) gegeben, durch die eintretende Fluorierung wird sie aber zurückgedrängt. Bemerkenswert ist jedoch, daß der Ersatz von Cl durch SO_3F immer nur die Bindung durch Elektronen eines Niveaus betrifft und stehen bleibt, bevor die Valenzelektronen des nächst inneren Niveaus beansprucht werden. So werden nur die zwei s-Elektronen bei Ti, Zr, Th und Ta vom SO_3F -Ion beansprucht und die d-Elektronen der inneren Schale nicht, und ebenso werden nur die zwei bzw. drei p-Elektronen bei Sn, P und Sb^{5+} abgespalten, jedoch die s-Elektronen der gleichen Schale der Chlorbindung (bzw. dem O bei P) belassen.

Die Redoxreaktion, welche das Cr erleidet, ist begründet durch das höhere Oxydationspotential einer annähernd als hochgeladenes Kation dem SO_3F^- gegenüberstehenden Ionenart, im Vergleich mit derselben in mehr homöopolarer Bindung im Chlorid. Dies entspricht dem höheren „mittleren Elektronenbesitzanteil“ im Sinne der Ausführungen des einen von uns⁶ über den Oxydationsbegriff. So gibt CrO_2Cl_2 mit HSO_3F Chlorentwicklung, weil zwei Valenzelektronen in dem intermediär entstehenden (auch als Fällung zeitweilig sichtbaren) $\text{CrO}_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ viel stärker von dem SO_3F -Rest in Anspruch genommen — dem Cr völlig entzogen — sind als im CrO_2Cl_2 und zum Ausgleich entsprechend der formalen Gleichung $\text{Cr}^{6+} + 3 \text{Cl}^- = \text{Cr}^{3+} + \frac{3}{2} \text{Cl}_2$ drängen. Analoge Beobachtungen wurden bereits früher bei Herstellung von Sulfaten³ aus Chloriden in bezug auf die besondere Reduktionsempfindlichkeit z. B. von $\text{V}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$, $\text{CrO}(\text{SO}_4)_2$ und $\text{WO}(\text{SO}_4)_2$ gemacht.

Wir sind den Bayer-Werken, Leverkusen, für die Beistellung der Fluorsulfonsäure zu besonderem Dank verpflichtet.

⁶ E. Hayek, Mh. Chem. 80, 243 (1949).