

# Über eine einfache Darstellungsweise von Arsen trifluorid und eine Molekülverbindung mit Schwefeltrioxyd.

Von

A. Engelbrecht, A. Aignesberger und E. Hayek.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

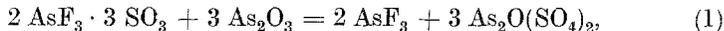
(Eingelangt am 17. Februar 1955.)

$\text{AsF}_3$  und  $\text{SO}_3$  treten zu einer unzersetzt destillierbaren Molekülverbindung  $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$  zusammen. Diese entsteht nicht bei der Umsetzung von  $\text{HSO}_3\text{F}$  mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ , die Reaktion läßt sich aber vorteilhaft zur Herstellung von  $\text{AsF}_3$  in einer Glasapparatur verwenden.

Im Rahmen von Arbeiten über die Entstehung des  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$  wurde auch die Umsetzung von  $\text{AsF}_3$  mit  $\text{SO}_3$  untersucht. Hierbei zeigte sich, daß wohl eine heftige Reaktion eintritt, diese aber nicht analog der Umsetzung des  $\text{SbF}_5$  mit  $\text{SO}_3$  zum  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$  und einem Sulfat führt<sup>1</sup>, sondern sich eine unerwartet stabile Verbindung der Zusammensetzung  $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$  bildet. Diese läßt sich unzersetzt destillieren (Sdp.  $138^\circ/709 \text{ mm}$ ) und entsteht aus den Gemengen der Reaktionspartner im Überschuß sowohl der einen als auch der anderen Komponente.

Ein azeotropes Gemisch liegt nicht vor, wie die Molgewichtsbestimmungen zeigen und ebenso durch die Tatsache, daß auch im Vakuum dieselbe Substanz überdestilliert (Sdp. 52 bis  $53^\circ/7$  bis 8 mm), bestätigt wird.

Das  $\text{AsF}_3$  läßt sich durch stark  $\text{SO}_3$  bindende Substanzen, wie  $\text{NaF}$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$ , aus der neuen Verbindung praktisch vollständig in Freiheit setzen, wobei sich im ersteren Falle  $\text{NaSO}_3\text{F}$  bildet, in letzterem ein Arsenoxysulfat nach



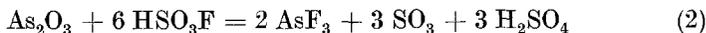
da das normale Sulfat schon bei ziemlich niederen Temperaturen ein

<sup>1</sup> E. Hayek und W. Koller, Mh. Chem. 82, 945 (1951).

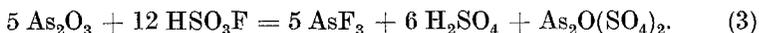
Mol  $\text{SO}_3$  abgibt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt schwach  $\text{SO}_3$ abspaltend auf die Verbindung,  $\text{HSO}_3\text{F}$  gar nicht.

Diese Reaktionsweisen machen eine Konstitution der neuen Verbindung als Fluorsulfonat  $\text{As}(\text{SO}_3\text{F})_3 \cdot \text{AsF}_3$  unwahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit wäre z. B. ein ringförmig trimeres  $\text{SO}_3$  mit Anlagerung des elektrophilen  $\text{AsF}_3$  an zwei O-Atome. Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in  $\text{POCl}_3$  ergibt jedoch an Stelle von 504 nur etwa 200. Die Molgewichtsbestimmungen der beiden Bestandteile, einzeln in  $\text{POCl}_3$  gelöst, weisen auf die monomeren Substanzen hin. Die Molekülverbindung erfährt also in  $\text{POCl}_3$  eine Dissoziation, jedoch nicht bis zu den Einzelmolekeln. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß  $\text{AsCl}_3$  und andere Trihalogenide der 5. Gruppe mit Dioxan Molekülverbindungen im gleichen Verhältnis 2 : 3 bilden, diese dissoziieren aber in Benzol vollständig in ihre Komponenten<sup>2</sup>.

Im Anschluß an die Bildung der Molekülverbindung war der Verlauf der Umsetzung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit  $\text{HSO}_3\text{F}$  von Interesse. Es ist bekannt, daß sich aus  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$   $\text{AsF}_3$  bildet, welches so auch üblicherweise hergestellt wird. Wenn  $\text{HSO}_3\text{F}$  auf  $\text{As}_2\text{O}_3$  fluorierend wirkt, so wäre aus dem nach



freiwerdenden  $\text{SO}_3$  die Bildung der Molekülverbindung zu erwarten. Durch die oben erwähnte Umsetzung des  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit der Verbindung nach Gl. (1) verläuft die Gesamtreaktion jedoch im wesentlichen nach



Das erhaltene Arsenoxysulfat kann bei höheren Temperaturen (200 bis 300°) unter Abspaltung von  $\text{SO}_3$  völlig zu  $\text{As}_2\text{O}_3$  zersetzt werden, so daß bei größeren Umsätzen stufenweise eine vollkommene Verwertung des eingesetzten Arsentrifluorids erzielt werden kann, wie dies bei der Herstellung des  $\text{AsF}_3$  aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  und wasserfreiem HF der Fall ist<sup>3</sup>.

Der besondere Vorteil der Darstellungsweise des  $\text{AsF}_3$  mit  $\text{HSO}_3\text{F}$  ist jedoch der, daß sie auch in Glasgefäßen durchführbar ist, ohne daß eine Verätzung des Glases eintritt. Es wurde so eine Ausbeute von 78% reinem  $\text{AsF}_3$  nach Gl. (3) erzielt.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Darstellung der Molekülverbindung $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ .

Verwendet wurde eine Glasschliffapparatur, bestehend aus einem Rundkolben mit aufsteigendem Kühler und daraufgesetztem Tropftrichter.

<sup>2</sup> C. J. Kelley und P. A. McCusker, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1307 (1943).

<sup>3</sup> W. Kwasnik, in G. Brauer, Handbuch der präparativen Chemie, S. 159. Stuttgart. 1954.

a) Zu frisch destilliertem  $\text{SO}_3$  wurde durch den Tropftrichter und Rückflußkühler das  $\text{AsF}_3$  langsam zugetropft, wobei heftige Reaktion eintrat. 123 g  $\text{SO}_3$  (zirka 20% Überschuß) und 84 g  $\text{AsF}_3$  ergaben 206 g Rohprodukt; aus diesem gingen bei der Destillation 55 g bei  $42^\circ$ , 20 g bei 137 bis  $138^\circ$ , 108 g bei  $138^\circ$  und 10 g bei 138 bis  $139^\circ$  über (709 mm).

b) Ein Gemisch der Bestandteile ( $\text{SO}_3$ -Überschuß) wurde 6 Stdn. im Bombenrohr auf  $210^\circ$  erhitzt. Auch hieraus destillierte zuerst  $\text{SO}_3$ , dann die Molekülverbindung ab.

c) Zu 86 g  $\text{AsF}_3$  wurden 43 g frisch destilliertes  $\text{SO}_3$  zugetropft (zirka 75% Überschuß des  $\text{AsF}_3$ ), nach Beendigung der heftigen Reaktion 5 Min. unter Rückflußkühlung erhitzt. Die fraktionierte Destillation ergab zuerst bei  $55^\circ$  38 g  $\text{AsF}_3$ , während der Rest zwischen  $137^\circ$  und  $138,5^\circ$  überging.

Zur Analyse wurde die unter a erwähnte, bei  $138^\circ$  übergehende Fraktion mit Wasser zersetzt (sehr heftige Reaktion) und dann das As mit Bromat, das  $\text{SO}_3$  als  $\text{BaSO}_4$  und das F nach *Hahn*<sup>4</sup> bestimmt.

2  $\text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ . Ber. As 29,73,  $\text{SO}_3$  47,65, F 22,62.  
Gef. As 29,93, 29,81,  $\text{SO}_3$  47,51, 47,28, F 22,52, 22,25.

In  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  und  $\text{POCl}_3$  ist die Substanz unbeschränkt löslich und wird durch  $\text{CCl}_4$ -Zusatz wieder ausgefällt. Mit  $\text{CCl}_4$  entwickelt sich auch in der Kälte langsam  $\text{COCl}_2$ . Die Dichte bei  $20^\circ$  beträgt 2,415. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht feststellen, da beim Abkühlen ständige Erhöhung der Viskosität eintritt, die bei  $-70^\circ$  zu einem festen Glas führt.

### 2. Umsetzung von $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ mit $\text{NaF}$ und $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Die Umsetzung der Molekülverbindung mit  $\text{NaF}$  verläuft auch unter Eiskühlung ziemlich heftig. Es wurde das Reaktionsgemisch 1 Std. unter Rückfluß erhitzt, dann konnte reines,  $\text{SO}_3$ -freies  $\text{AsF}_3$  bei  $62^\circ$  abdestilliert werden. Aus 31 g der Molekülverbindung konnten 14,5 g  $\text{AsF}_3$  erhalten werden (theor. 16,3 g) mit einem As-Gehalt von 55,9% (theor. 56,8%).

Die Umsetzung der Molekülverbindung mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  gibt nur leichte Erwärmung, die Gewinnung von  $\text{AsF}_3$  erfolgt ebenfalls praktisch vollständig.

### 3. Umsetzung von $2 \text{AsF}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ und $\text{HSO}_3\text{F}$ .

Die Molekülverbindung ist mit 97%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mischbar. Durch Destillation wurden aus 12 g Molekülverbindung und 18 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur  $1\frac{1}{2}$  g  $\text{AsF}_3$  in Freiheit gesetzt. Mit  $\text{HSO}_3\text{F}$  besteht ebenfalls völlige Mischbarkeit, beim Erhitzen geht kein  $\text{AsF}_3$  über, sondern erst über  $144^\circ$  die Additionsverbindung.

### 4. Vakuumdestillation der Verbindung.

Es wurden im Vak. von 7 bis 8 mm bei  $50^\circ$  aus etwa 30 g 3 Fraktionen gewonnen, welche einzeln destilliert bei Normaldruck wieder zwischen 138 und  $140^\circ$  übergingen.

### 5. Kryoskopische Molgewichtsbestimmung in $\text{POCl}_3$ .

Die Schmp.-Bestimmungen in doppelt destilliertem  $\text{POCl}_3$  (25 bis 33 g  $\text{POCl}_3$ , 0,25 bis 1,9 g Substanz) wurden durch Temperaturablesung alle 30 Sek. verfolgt und nur Werte verwendet, bei denen die Unterkühlung

<sup>4</sup> F. L. Hahn, Z. analyt. Chem. **69**, 385 (1926).

unter  $0,3^\circ$  lag. Für die Molekülverbindung wurden Werte von 204, 202, 198, 203 und 199 (statt 504) erhalten. Für  $\text{AsF}_3$  131 und 127 (statt 132), für  $\text{SO}_3$  79, 77 und 87 (statt 80).

6. *Umsetzung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit  $\text{HSO}_3\text{F}$ .*

Die Umsetzung wurde zunächst in einem V 2 A-Topf mit aufgeflanschem Deckel durchgeführt, an den ein aufsteigender und dann ein absteigender Eisenkühler angeschlossen. Es wurden zur Verfolgung der Reaktionsweise z. B. 80 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit 296 g  $\text{HSO}_3\text{F}$  [zirka 15% Überschuß nach Gl. (2)] vermischt und in der Apparatur erhitzt, bis nach etwa 1 Std. kein  $\text{AsF}_3$  mehr überging. Das rohe Destillat wog 43 g, der Reaktionsgleichung 3 würden 42 g  $\text{AsF}_3$  entsprechen. Nach Zugabe von weiteren 40 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in den V 2 A-Topf und Erhitzen auf  $160^\circ$  konnten noch 40 g Rohprodukt erhalten werden. Beim Vermischen der insgesamt 83 g Rohfluorid mit NaF trat kräftige Reaktion ein, durch Destillation wurden 46 g reines  $\text{AsF}_3$ , entsprechend 52% Ausbeute nach Gl. (3) erhalten.

Zur Durchführung der Umsetzung in Glas wurde auf einen Rundkolben mit Schliff ein Intensivkühler (Glasschlange in weitem Rohr zwecks Zurückhaltung von  $\text{HSO}_3\text{F}$ ) aufgesetzt. Es folgte ein absteigender Kühler und Vorlage in Eiskühlung. Der Intensivkühler wurde mit Saugluft bedient. Bereits beim Vermischen von 247 g  $\text{HSO}_3\text{F}$  und 144 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  trat kräftige Erwärmung ein, die sich zum Kochen steigerte. Das  $\text{As}_2\text{O}_3$  löste sich völlig und durch Erhitzen mit freier Flamme konnten in  $1\frac{1}{2}$  Stdn. bei 58 bis  $62^\circ$  60 g  $\text{AsF}_3$  überdestilliert werden. In bezug auf Gl. (3) war  $\text{HSO}_3\text{F}$  mit etwa 40% Überschuß vorhanden. Die Ausbeute betrug 78%, bezogen auf das eingesetzte  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Wir wollen auch an dieser Stelle den Bayer-Werken, Leverkusen, für die Beistellung der Fluorsulfonsäure danken.