

325. Wilhelm Traube: Über Fluorsulfonsäure und ihre Salze.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1913.)

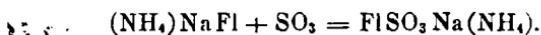
Wie in der voraufstehenden Abhandlung erwähnt wurde, verbindet sich Natriumfluorid mit Schwefeltrioxyd zu einem Salze, welches in wässriger Lösung die Schwefelsäure nicht ohne weiteres wieder abspaltet.

Fluornatrium reagiert vergleichsweise träge mit Schwefelsäure-anhydrid, die Gewichtszunahme entsprach bei zahlreichen Versuchen nie ganz einem Molekulargewicht Anhydrid auf ein Molekulargewicht Fluorid, so daß in dem Reaktionsprodukt noch unverändertes Fluornatrium enthalten sein mußte. Man konnte aber, wie bald gefunden wurde, durch Behandeln des Salzgemisches mit Alkohol das neue Salz, welches sich spielend in diesem löst, sehr leicht von dem in Alkohol unlöslichen Natriumfluorid trennen.

Viel energischer reagiert Ammoniumfluorid mit Schwefeltrioxyd. Es zerfließt, zumal, wenn kleinere Mengen angewandt werden, im Dampf des Trioxys zunächst ziemlich rasch, ähnlich dem Salmiak¹⁾; doch gibt dieses erste flüssige Reaktionsprodukt im Hochvakuum über 95-prozentiger Schwefelsäure einen Teil des Schwefelsäureanhydrids wieder ab und erstarrt allmählich krystallinisch.

Trägt man dieses Endprodukt der Reaktion in methylalkoholisches Ammoniak ein, so löst es sich bis auf größere oder geringere Mengen schwefelsaures Ammoniak auf, und man erhält nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein neues, sehr schön krystallisierendes Ammoniumsalz, welches nach mehrfachem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 245° zeigt.

Die Analysen ergaben, daß in diesem Ammonium- und dem oben erwähnten Natriumsalze das Natrium- und Ammoniumsalz der in freiem Zustande bereits bekannten Fluorsulfonsäure vorliegen, die nach folgender Gleichung entstanden sind:



Thorpe und Kirmann²⁾ gewannen vor längerer Zeit die Fluorsulfonsäure durch Einwirkung von Fluorwasserstoffgas auf stark gekühltes, reines Schwefelsäureanhydrid, versuchten indessen nicht, Salze der Säure darzustellen, indem sie offenbar der Meinung waren, daß die Fluorsulfonsäure, welche von Wasser unter lebhaftem Zischen

¹⁾ Vergl. die voraufstehende Abhandlung.

²⁾ Z. a. Ch. 3, 63 [1893].

gelöst wird, hierbei, ähnlich der analogen Chlorsulfösäure, eine totale Zersetzung erfahren und dementsprechend auch keine gegen Wasser beständigen Salze zu bilden im Stande sei.

Wie aus den nachstehend mitgeteilten Versuchen hervorgeht, sind aber sowohl die Salze der Fluorsulfösäure, als auch die Säure selbst Verbindungen, die in wäßriger Lösung durchaus nicht so leicht zerfallen, sondern z. T. sogar eine sehr große Beständigkeit zeigen.

Wie Natrium- und Ammoniumfluorid reagieren auch andere wasserfreie Salze der Flußsäure mit Schwefelsäureanhydrid unter Bildung von Fluorsulfonaten.

Ein noch einfacherer Weg zur Gewinnung dieser Salze bot sich aber dar, nachdem gefunden worden war, daß es zur Gewinnung der Fluorsulfösäure nicht nötig ist, gasförmigen Fluorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd als solchem zusammenzubringen, wie Thorpe und Kirmann es taten, sondern daß es genügt, ein passendes Fluorid, z. B. Fluorammonium, in rauchender Schwefelsäure einfach zu lösen.

Erhitzt man ein solches Gemisch, so destilliert freie Fluorsulfösäure ab, behandelt man es mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man nach dem Verdampfen des Alkohols Ammoniumfluorsulfonat und zwar in einer — auf Fluorammonium berechnet — sehr guten Ausbeute.

Aus diesem letzten Versuche geht hervor, daß die Fluorsulfösäure unmittelbar beim Lösen des Fluorids in der rau chenden Schwefelsäure entsteht.

Fluorsulfonate entstehen ferner beim trocknen Erhitzen von Fluoriden mit Pyrosulfaten.

Die Neigung zur Bildung von Fluorsulfonaten ist so groß, daß sie sogar in wäßriger Lösung aus den Komponenten sich bilden. Setzt man z. B. zu einem Gemisch von etwa einem Molekulargewicht Kaliumpyrosulfat und 3—4 Molekulargewichten Ammoniumfluorid, welches mit wenig Wasser übergossen ist, allmählich wäßriges Ammoniak, so kann man nach kurzer Zeit durch Behandeln der Masse mit Alkohol Ammonium-fluorsulfonat in einer Ausbeute von etwa 30% der Theorie — berechnet auf angewandtes Pyrosulfat — erhalten.

Der Versuch gelang bisher nicht, wenn man das Pyrosulfat durch Bisulfat ersetzte. Es entstanden dann höchstens Spuren von Fluorsulfonaten. Es scheint, daß Fluoride mit Schwefelsäure-hydrat sich kaum umsetzen; sie reagieren glatt offenbar nur mit dem Anhydrid oder solchen Verbindungen, welche, wie die Pyrosulfate, das Anhydrid gewissermaßen latent enthalten.

Fluorsulfonsaure Salze können endlich auch aus der wäßrigen Lösung der freien Fluorsulfosäure erhalten werden, ein Beweis dafür, daß auch die Säure selbst von Wasser nicht etwa gleich total zersetzt wird. Neutralisiert man z. B. eine frisch dargestellte wäßrige Lösung von Fluorsulfosäure mit Ammoniak und dampft im Vakuum ein, so kann man dem Rückstand durch Alkohol das charakteristische Ammonium-fluorsulfonat entziehen.

Von den Salzen der Fluorsulfosäure wurden bisher nur das Natriumsalz und das besonders leicht in beliebigen Mengen zugängliche und leicht rein zu erhaltende Ammoniumsalz etwas eingehender untersucht. Beide Salze reagieren neutral gegen Lackmus und spalten in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sobald keine Schwefelsäure ab. Das Ammoniumsalz kann tagelang in Wasser gelöst bleiben, ohne daß es sich völlig zersetzt, und kann sogar sehr gut aus heißem Wasser umkristallisiert werden¹⁾.

Erwärmst man die Salze mit nicht zu verdünnter Salzsäure, so werden sie ziemlich rasch in Schwefelsäure und Flußsäure gespalten. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft diese Spaltung sehr viel langsamer; in einer mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Lösung des Ammoniumsalzes war nach einer Stunde noch keine Spur Schwefelsäure nachzuweisen.

Durch Erwärmen mit Alkalien werden die Fluorsulfonate ebenfalls zerlegt, doch erfolgt auch diese Reaktion keineswegs momentan.

Daß die Fluorsulfosäure gegenüber hydrolysierenden Agenzien so sehr viel beständiger ist als die analoge Chlorsulfosäure, entspricht ganz dem chemischen Charakter des Sulfurylfluorids im Vergleich mit Sulfurylchlorid. Dieses letztere wird bekanntlich von Wasser, wenn auch nicht momentan, so doch ziemlich rasch zerlegt, während nach Moissan und Lebeau²⁾ das Sulfurylfluorid selbst von Alkalien nur sehr langsam angegriffen wird.

Erhitzt man fluorsulfonsaure Salze mit konzentrierter, etwa 99-prozentiger Schwefelsäure in einem Platingefäß an einem absteigenden Platinkübler, so destilliert Fluorsulfosäure in guter Ausbeute über.

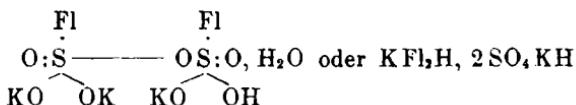
Trocknes Natrium-fluorsulfonat hinterläßt beim Glühen für sich reines Natriumsulfat; wurde die Operation in einer Kohlensäure-atmosphäre ausgeführt, so wurde die Entstehung eines von Kalilauge innerhalb kürzerer Zeit nicht absorbierbaren Gases beobachtet, welches

¹⁾ Die fluorsulfonsauren Salze sind hiernach also ganz erheblich beständiger als die Chloro- und Fluorochromate, die durch Wasser sehr bald hydrolysiert werden.

²⁾ C. r. 132, 371 [1901].

wohl identisch war mit dem von Moissan und Lebeau¹⁾ aus freiem Fluor und Schwefeldioxyd dargestellten Sulfurylfluorid, und welches hier nach folgender Gleichung entstand: $2\text{FlSO}_3\text{Na} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\text{Fl}_2$. Die Identifizierung steht noch aus.

Salze, welche gleichzeitig Fluor und Schwefelsäure enthalten, sind vor einer Reihe von Jahren bereits von Weinland und Alfa²⁾ durch Auflösen von neutralem oder saurem Kaliumsulfat und ebenso Rubidiumsulfat in 40-prozentiger Flußsäure erhalten worden. Beim Konzentrieren schied sich das Salz $\text{S}_2\text{O}_7\text{Fl}_2\text{HK}_3\text{H}_2\text{O}$ aus, für welches nach Weinland und Alfa die beiden Formeln:



in Betracht kommen.

Nach seiner Zusammensetzung war es von vornherein wenig wahrscheinlich, daß dieses Salz, welches, wie Weinland und Alfa fanden, in wässriger Lösung sehr bald zerfällt, mit der Fluorsulfonsäure in Verbindung steht. Es ist mir bis jetzt auch nicht gelungen, daraus ein Fluorsulfonat zu erhalten.

Darstellung von Ammonium-fluorsulfonat aus Ammonium-fluorid und rauchender Schwefelsäure.

3.5 g Ammoniumfluorid wurden in kleinen Anteilen in 10 g rauchende Schwefelsäure von etwa 70% Anhydidgehalt eingetragen, welche sich in einem geräumigen, mit Eiswasser gekühlten Platintiegel befand. Das jedesmalige Zusammentreffen der beiden Substanzen erfolgte unter starkem Zischen und Entwicklung von Schwefeltrioxyddämpfen. Die nach Zugabe alles Fluorids entstandene halbfeste, nur noch schwach rauchende Masse wurde darauf in nicht zu viel Methylalkohol eingetragen³⁾, dem Gemisch allmählich ein geringer Überschuß methylalkoholischen Ammoniaks zugesetzt und das Ganze durchgearbeitet, bis der Rückstand zu einem feinen, im wesentlichen aus Ammoniumsulfat bestehenden Pulver zerfallen war.

Die Lösung wurde von letzterem getrennt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Man erhielt ca. 6.5 g so gut wie reines Ammonium-fluorsulfonat. Für die Analyse wurde das Salz aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bis es den Schmp. 245° zeigte.

¹⁾ C. r. 132, 371 [1901].

²⁾ Z. a. Ch. 21, 58 [1899].

³⁾ Diese und die folgenden Operationen konnten in Glas- oder Porzellangefäß vorgenommen werden.

Enthält das Ammoniumsalz geringe Mengen Ammoniumfluorid, so kann es von diesem am einfachsten durch Erhitzen im Hochvakuum auf 130° befreit werden; das Ammoniumfluorid sublimiert dann heraus.

Zur Bestimmung des Schwefelsäure-Gehaltes wurde das Salz in einem Platintiegel mehrmals mit Salzsäure eingedampft, wodurch es nicht nur zerlegt, sondern wobei auch die entstehende, die Analyse störende Flußsäure alsbald entfernt wurde. Aus dem Rückstand wurde die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Zur Fluorbestimmung erhitzte man die Substanz einige Stunden mit Natronlauge und fällte aus der essigsauren Lösung durch Calciumchlorid ein gipshaltiges Fluorcalcium aus.

Der Gehalt an reinem Calciumfluorid in diesem Gemisch ergab sich aus der Gewichtszunahme, die es beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure erfuhr.

Als 0.2016 g Sbst. mit wäßriger Natronlauge erhitzt wurden, verbrauchte das überdestillierende Ammoniak 17.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure zur Neutralisation; das aus 0.2470 g Sbst. abdestillierte Ammoniak verbrauchte 21.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure.

0.2016 g Sbst.: 0.3998 g BaSO₄. — 0.2431 g Sbst.: 0.4847 g BaSO₄. — 0.3534 g Sbst.: 0.1089 g CaF₂. — 0.4410 g Sbst.: 0.1494 g CaF₂.

NH ₄ SO ₃ Fl.	Ber. NH ₄ 15.40,	SO ₃ 68.38,	Fl 16.22.
Gef.	» 15.57, 15.48,	» 68.02, 68.12,	• 15.09, 16.57.

Das Ammoniumsalz ist völlig luftbeständig und löst sich sehr leicht in Wasser und Methylalkohol; etwas schwerer in Äthylalkohol. Es krystallisiert aus heißem Wasser in derben Nadeln, die oft mehrere Zentimeter lang sind.

Darstellung des Natrium-fluorsulfonates aus Natrium-fluorid und Schwefeltrioxyd.

Fein gepulvertes Natriumfluorid wurde in dem in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Apparat unter Fortlassung des Schutzgefäßes, aber sonst genau in der dort beschriebenen Weise, in mehreren übereinander gestellten flachen Schalen der Wirkung des aus rauchender Schwefelsäure sich entwickelnden Anhydrids ausgesetzt. Das entstehende völlig trockne Pulver wurde mit Alkohol extrahiert und die Lösung mit Äther versetzt, wodurch Natrium-fluorsulfonat in glänzenden Blättchen gefällt wurde. Auch durch Extraktion mit Aceton kann das Salz dem obigen, noch viel unverändertes Natriumfluorid enthaltenden Gemisch entzogen werden.

Für die Analyse wurde das Salz, welches hygroskopisch ist, im hohen Vakuum bei 105° getrocknet.

0.1901 g Sbst. gaben beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0.1102 g Na₂SO₄; eine gleiche Menge bei einer zweiten Bestimmung 0.1094 g Na₂SO₄, 0.2377 g Sbst. 0.4580 g BaSO₄; eine gleiche Menge 0.4551 g BaSO₄.

NaSO₃ Fl. Ber. Na 18.85, SO₃ 65.57.
Gef. » 18.77, 18.64, » 65.73, 65.31.

Als ferner 0.2064 g Sbst. mit 50 ccm Normalsalzsäure im Platingefäß am Platinkübler drei Stunden lang gekocht wurden, waren, nachdem man der Flüssigkeit 50 ccm Normalnatronlauge zugefügt hatte, noch weitere 16.4 ccm 1/5-Natronlauge zu ihrer Neutralisation (Indicator Phenolphthalein) erforderlich.

Nach der Gleichung: NaSO₃ Fl + H₂O = NaSO₄H + HFl berechnet sich, daß die aus der angewandten Substanzmenge bei der Hydrolyse entstehende, acidimetrisch bestimmbarer Säure 16.9 ccm 1/5-Natronlauge zur Neutralisation gebrauchen mußte.

Die Versuche über Fluorsulfonsäure und ihre Salze werden im hiesigen Institut nach den verschiedensten Richtungen fortgesetzt.

Bei der Ausführung der vorstehenden Arbeit hatte ich mich ebenfalls der ausgezeichneten Hilfe des Hrn. Dr. Friedrich Hahn zu erfreuen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

326. J. Houben und Ernst Willfroth: Über Camphen-carbonsäureamide und Hydro-camphen-carbonsäureamid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 25. Juli 1913.)

Während der Übergang vom Bornyl- bzw. Isobornyl-chlorid zum Camphen ein anscheinend einheitliches Produkt liefert¹⁾), erhält man, wie wir kürzlich mitteilten, aus dem carboxylierten Bornyl-chlorid, d. h. der Chlor-allo-camphan-carbonsäure bzw. ihrem Ester, beim Kochen mit methylalkoholischem Kali unter anderem zwei verschiedene Camphen-carbonsäuren²⁾). Diese können ihr Entstehen einmal der unsymmetrischen Struktur der Chlor-allo-camphan-carbonsäure verdanken³⁾). Es ist aber auch möglich, daß das kochende alkoholische Kali den einheitlichen Verlauf der Chlorwasserstoff-Abspaltung stört und Anlaß zum Entstehen zweier isomerer Säuren gibt.

Für die Beurteilung dieser Frage schien uns die Beobachtung von Wert, daß das Chlor-allo-camphan-carbonsäureamid — welches

¹⁾ Moycho und Zienkowski, A. 340, 50 [1905], sind allerdings gegenteiliger Meinung. Man vergleiche auch O. Aschan, A. 383, I, 39, 52 [1911]; 898, 299 [1913].

²⁾ J. Houben und E. Willfroth, B. 46, 2283 [1913].

³⁾ J. Houben und E. Willfroth, loc. cit.