

Das γ -Diphenyl-truxan bildet feine Kryställchen, mäßig löslich in Alkohol und Aceton. Erhitzt man es etwas über seinen Schmelzpunkt, so lagert es sich bei 3-stündigem Erhitzen unvollständig, bei 5-stündigem Erhitzen so gut wie vollständig in die α -Verbindung um. Man erhält auf dem Uhrglase eine harzige Masse, die beim Behandeln mit wenig Xylol einen weißlichen Rückstand hinterläßt, der aus Aceton umkrystallisiert, sofort bei 202° schmolz und mit dem α -Diphenyl-truxan keine Schmelzpunktniedrigung gab.

Rostock, April 1919.

**188. Wilhelm Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich:
Über Fluor-sulfonsäure, Fluor-sulfonate und Sulfurylfluorid ¹⁾.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1919.)

In einer vor etwa sechs Jahren veröffentlichten Arbeit wurde von dem einen²⁾ von uns gezeigt, daß bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Ammoniumfluorid ein wohl charakterisiertes Salz der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)\text{SO}_3\text{F}$ entsteht, das Ammoniumsalz der von Thorpe und Kirmann entdeckten Fluor-sulfonsäure, HSO_3F .

Das Salz unterscheidet sich von den analog zusammengesetzten Salzen der Chlor-sulfonsäure³⁾ durch seine sehr viel größere Beständigkeit gegen Wasser; es wird von diesem nicht wie die Chlorsulfonate momentan unter Bildung von Halogenwasserstoff und Schwefelsäure zerlegt, sondern löst sich darin, ohne Zersetzung zu erleiden, und läßt sich aus heißem Wasser sogar umkrystalli-

¹⁾ Die hier mitgeteilten Versuche sind zum größten Teil bereits vor dem August 1914 ausgeführt worden. Mein damaliger Mitarbeiter Joachim Hoerenz meldete sich sogleich nach Ausbruch des Krieges als Freiwilliger und war nach erfolgter Ausbildung Teilnehmer an zahlreichen Kämpfen an der West- und Ostfront. Von Anfang Mai 1915 an machte er die große Offensive gegen die Russen mit und fiel im August bei Lublin als Opfer des Krieges. Die ihn kannten, betrauern in dem so früh Dahingerafften einen lebenswerten Menschen und begabten Jünger unserer Wissenschaft, von welchem für die Chemie gewiß wertvolle Leistungen zu erwarten gewesen wären.

W. T.

²⁾ B. 46, 2525 [1913].

³⁾ Chlor-sulfonate werden nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Chloride erhalten (D. R.-P. Nr. 146690).

sieren. Auch bezüglich der freien Fluorsulfonsäure konnte gezeigt werden, daß sie beim Zusammenbringen mit Wasser viel weniger rasch hydrolysiert wird, als Thorpe und Kirmann annahmen.

Darstellung der Fluor-sulfonate und der Fluor-sulfonsäure.

Für die Darstellung des Ammonium-fluorsulfonates ist es, wie weiter gefunden wurde, nicht erforderlich, Schwefelsäure-anhydrid als solches mit Ammoniumfluorid zusammenzubringen. Man hat nur nötig, anhydridhaltige Schwefelsäure mit Ammoniumfluorid zu mischen und das Reaktionsprodukt mit alkoholischem Ammoniak zu sättigen.

Folgende Vorschrift hat sich für die Darstellung auch größerer Mengen des Salzes bewährt.

Man trägt allmählich 65 Teile getrocknetes Ammoniumfluorid in 150 Teile rauchende Schwefelsäure von etwa 70 % Anhydridgehalt ein, die sich in einer von außen durch Eiswasser gekühlten Schale aus passendem Material, z. B. einer mit säurefester Emaille überzogenen Eisenschale, befindet. Die Einwirkung ist zuerst sehr heftig; sobald sie ruhiger wird, mischt man die Substanzen mit einem Pistill gut durcheinander und trägt schließlich das halbfeste Reaktionsprodukt in methylalkoholisches Ammoniak ein, indem man von diesem so viel nimmt, daß am Schlusse des Versuches noch etwas unverbrauchtes Ammoniak vorhanden ist¹⁾. Von den hierbei entstehenden Ammoniumsalzen löst sich das Ammonium-fluorsulfonat sogleich zum großen Teil in Methylalkohol; den Rest gewinnt man durch wiederholtes Auskochen des Salzgemisches mit demselben Lösungsmittel. Nach Abdampfen der alkoholischen Auszüge erhält man 80—100 Teile Ammonium-fluorsulfonat, dem nur sehr geringe Mengen Fluorid beigemengt sind. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Fluorsulfonat völlig rein vom Schmp. 245°.

Der früher gegebenen Beschreibung des Salzes ist hinzuzufügen, daß es, ähnlich wie Ammoniumnitrat, die Eigenschaft besitzt, sich

¹⁾ Das Ammoniumfluorid muß bei der Darstellung des Fluorsulfonates in nicht zu geringem Überschusse angewendet und mit der rauchenden Schwefelsäure sehr gut in Berührung gebracht werden, damit nicht etwa ein Teil der letzteren sich der Reaktion entzieht. Verbleibt nämlich unangegriffenes Schwefelsäureanhydrid im Reaktionsprodukt, so entsteht beim Behandeln des letzteren mit alkoholischem Ammoniak auch methylschwefelsaures Ammonium, welches ebenfalls in Alkohol löslich und von dem Ammonium-fluorsulfonat nur unter erheblichen Verlusten an diesem zu trennen ist.

unter Atmosphärendruck auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniakgas zu einer flüssigen Verbindung zu vereinigen. Die Verflüssigung des Salzes beim Überleiten von Ammoniak erfolgt sehr rasch bei -20° , langsamer bei gewöhnlicher Temperatur. Die bei -20° entstehende Flüssigkeit enthält, wie aus vielfachen Versuchen hervorgeht, auf ein Molekulargewicht des Salzes im Maximum 5–6 Molekulargewichte Ammoniak, die bei 0° bzw. $+10^{\circ}$ bzw. $+20^{\circ}$ entstehenden Flüssigkeiten auf ein Molekulargewicht Fluorsulfonat nur etwa 4 bzw. 3 bzw. 2.5 Molekulargewichte Ammoniak ¹⁾. In dem flüssigen Ammoniakat des Ammonium-fluorsulfonats lösen sich Kalium und Natrium rasch, Calcium und Zink nur langsam auf; sehr fein verteiltes Kupfer wird davon allmählich mit blauer Farbe aufgenommen.

Durch Umsetzen des Ammonium-fluorsulfonates mit Alkalihydroxyden in wäßriger Lösung gewinnt man die fluorsulfonsauren Alkalien, von denen das — damals durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Fluornatrium gewonnene — zerfließliche Natriumsalz bereits näher beschrieben worden ist.

Zur Darstellung von Kalium-fluorsulfonat trägt man 20 g des Ammoniumsalzes in eine Auflösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 20–25 ccm Wasser ein und schüttelt das Gemisch etwa 1 Stunde auf der Schüttelmaschine. Man erhält 15 g Kaliumsalz als Niederschlag, das meist so gut wie rein ist. Sollten ihm noch geringe Mengen Ammoniumsalz anhaften, so genügt zur Trennung einmaliges Umkristallisieren aus heißem, mit wenig Kalihydrat versetztem Wasser. Der Schmelzpunkt des reinen, aus Wasser in kurzen, dicken Prismen kristallisierenden Salzes liegt bei 311° (unkorr.).

0.1980 g Sbst.: 0.1246 g K_2SO_4 . — 0.1597 g Sbst.: 0.2728 g $BaSO_4$. — 0.6285 g Sbst.: 0.1739 g CaF_2 .

KSO_3F . Ber. K 28.26, S 23.19, F 13.77.

Gef. » 28.23, » 23.45, » 13.48.

100 Tle. Wasser lösen bei 19° 6.9 Tle. Kaliumfluorsulfonat; von heißem Wasser wird es sehr reichlich aufgenommen. Heißer Methylalkohol löst das Salz zum Unterschied von Ammoniumsalz nur wenig.

¹⁾ Die bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Fluorsulfonate erfolgende Bildung von Amino-sulfonaten (vergl. die nachstehende Arbeit von W. Traube und E. Brehmer) findet nur in sehr geringem Maße statt, wenn, was bei den Ammoniakaten des Ammonium-fluorsulfonates der Fall ist, wasserfreies Ammoniak mit einem Fluorsulfonat in Berührung ist. Die obigen Angaben über die Zusammensetzung der Ammoniakate bedürfen in- folgedessen nach dieser Richtung hin kaum einer Korrektur.

Man kann das Kaliumsalz auch direkt, d. h. ohne vorhergehende Isolierung des Ammoniumsalzes, darstellen und verfährt dann wie folgt: Man fügt zu 120 Tln. rauchender Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt, die sich in einem eisernen Gefäß — zweckmäßig einem solchen von zylindrischer Form — befindet, zunächst unter guter äußerer Kühlung 30 Tle. trocknes Ammoniumfluorid in kleinen Anteilen, nimmt dann das Eisengefäß aus dem Kühlbade heraus und trägt in das Reaktionsgemisch nochmals etwa 40—50 Tle. Fluor-ammonium ein; zunächst bei gewöhnlicher, später, sobald die Masse fester geworden, bei erhöhter Temperatur, indem man das Eisengefäß in ein erhitztes Ölbad einsenkt. Man steigert die Temperatur des letzteren schließlich auf etwa 200° und erhitzt unter öfterem Durcharbeiten des Gefäßinhaltes so lange, als noch eine lebhaftere Fluorwasserstoff-Entwicklung stattfindet. Das beim Erkalten rasch fest werdende Reaktionsprodukt wird zerkleinert, mit etwa 350 Tln. Wasser, in welches man vorher etwa 65 Tle. Kalk eingetragen hatte, vermischt und das Ganze etwa 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Darauf trennt man den aus unverändertem Kalk, Fluorcalcium und Gips bestehenden Niederschlag von der Flüssigkeit, befreit diese durch Einleiten von Kohlensäure von dem in Lösung gegangenen Calcium und hat nunmehr im Filtrat vom Calciumcarbonat eine konzentrierte ammoniakalische Lösung von Ammonium-fluorsulfonat, die nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure — von vorher in Lösung gegangenen Gips herrührend — enthält. Versetzt man diese Lösung nunmehr mit konzentrierter überschüssiger Kalilauge, so scheidet sich fast die ganze Menge der Fluorsulfonsäure als schön krystallisiertes, in Kalilauge schwer lösliches Kaliumsalz aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum gewinnt man den Rest des Salzes.

Das Rubidiumsalz der Fluor-sulfonsäure — aus dem Ammoniumsalz und Rubidiumhydroxyd in analoger Weise wie das Kaliumsalz dargestellt — schmilzt bei 304° (unkorr.) und ist wie das Kaliumsalz in Alkohol nur wenig löslich. Aus heißem Wasser läßt es sich bei einigermaßen raschem Arbeiten ohne Schwierigkeit umkrystallisieren und wird dabei in farblosen Nadeln erhalten.

0.1945 g Sbst.: 0.1399 g Rb_2SO_4 . — 0.2016 g Sbst.: 0.2579 g BaSO_4 . — 0.5390 g Sbst.: 0.1106 g CaF_2 .

RbSO_3F . Ber. Rb 46.31, S 17.34, F 10.29.

Gef. » 46.07, » 17.57, » 9.98.

Lithium-fluorsulfonat wurde gewonnen durch Eindampfen von 10 g Ammonium-fluorsulfonat mit 20 ccm 10-proz. Lithionlauge im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur.

Man erhält das Salz durch Umkrystallisieren aus sehr wenig Wasser in schönen, langen, glänzenden Nadeln, die bereits bei 60—61° schmelzen, und welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Analyse des aus Wasser umkrystallisierten Salzes:

0.2120 g Sbst.: 0.0728 g Li_2SO_4 . — 0.1842 g Sbst.: 0.2814 g BaSO_4 .

$\text{LiSO}_3\text{F} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Li 4.37, S 20.00.

Gef. » 4.30, » 21.01.

Im Vakuum über Schwefelsäure verlieren die Krystalle ihren Glanz, indem das Krystallwasser entweicht. Nach mehrtägigem Verweilen im Vakuum sind sie völlig entwässert und zeigen dann einen Schmelzpunkt von etwa 360°.

0.1872 g Sbst.: 0.0964 g Li_2SO_4 . — 0.1576 g Sbst.: 0.3518 g BaSO_4 .

LiSO_3F . Ber. Li 6.55, S 30.25.

Gef. » 6.49, » 30.65.

Lithium-fluorsulfonat ist, wie in Wasser, noch in vielen anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Essigester und Amylalkohol löslich; in Ligroin ist es unlöslich.

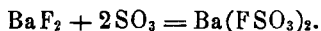
Trocknes Kalium- und Ammonium-fluorsulfonat können im allgemeinen in gewöhnlichen Glasflaschen mit gut schließenden Stopfen aufbewahrt werden. Besonders das Kaliumsalz hält sich gut, wenn es aus Kalilauge umkrystallisiert war. Es ereignete sich indessen öfters, daß die in Glasflaschen befindlichen Salze — bisweilen erst nach längerer Zeit — sich ohne erkennbare äußere Ursache unter Entwicklung saurer Dämpfe zersetzten. Um die Haltbarkeit zu vergrößern, haben wir in die die Salze enthaltenden Flaschen ein kleines, etwas festes Ammoniumcarbonat enthaltendes, offenes Gläschen eingeführt und konnten auf diese Weise insbesondere das Kaliumsalz während einiger Jahre unzersetzt erhalten. Viel weniger gut hält sich das zerfließliche Natriumsalz.

Die Lösungen der Fluorsulfonate gaben weder mit den Salzen der Erdalkalien noch mit denen des Kupfers, Bleies oder Silbers einen Niederschlag.

Das einzige schwerer lösliche Salz, welches bisher beobachtet wurde, ist das Fluorsulfonat des Nitrons, Diphenyl-endanilido-[dihydro-triazols], welches auch aus ziemlich verdünnter Lösung in schönen Nadelchen auskrystallisiert.

Die Erdalkalisalze der Fluorsulfonsäure sind bisher noch nicht in ganz analysenreinem Zustande gewonnen worden. Eine Lösung des Bariumsalzes entsteht beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge Bariumhydrat. Die Lösung hält sich eine Zeitlang; bei Versuchen, sie — unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum — einzudampfen, zersetzt sie sich. Daß Barium-

fluorsulfonat ein bei Abwesenheit von Feuchtigkeit beständiger Körper ist, geht aus den Versuchen der Anlagerung von Schwefeltrioxyd an Bariumfluorid hervor. Wurden diese in dem in der früheren Mitteilung beschriebenen, für derartige Zwecke konstruierten Apparat vorgenommen, so konnte im Verlauf einiger Tage etwa der dritte Teil des angewandten Fluorids in Fluorsulfonat übergeführt werden, entsprechend der Gleichung:



In einem diesbezüglichen Versuche hatten 16.3 g Bariumfluorid 5.2 g Schwefeltrioxyd aufgenommen. Aus dem dabei entstandenen Gemisch von Bariumfluorid und Barium-fluorsulfonat ließ sich durch Wasser, dem zur Aufrechterhaltung der alkalischen Reaktion etwas Baryt zugesetzt worden war, eine Lösung des Barium-fluorsulfonats gewinnen. Auch Alkohol löste aus dem Salzgemisch das in Alkohol lösliche Barium-fluorsulfonat heraus.

Reiner gewinnt man das Salz, wenn man, entsprechend der oben erwähnten Darstellungsweise der Chlorsulfonate aus Chlorsulfonsäure und Chloriden, Bariumfluorid mit der berechneten Menge Fluorsulfonsäure bis zur Beendigung der Flußsäure-Entwicklung erhitzt. Versuche, aus einem so hergestellten Rohprodukt durch Umkrystallisieren völlig reines Bariumsalz zu gewinnen, führten bisher noch nicht zum gewünschten Erfolg. Das rohe Bariumsalz erwies sich indessen als geeignet, um für die weiterhin beschriebenen Versuche, betreffend das Verhalten der Fluorsulfonate beim Erhitzen verwendet werden zu können.

Für die Darstellung der freien Fluor-sulfonsäure war bereits in der ersten Mitteilung gesagt worden, daß es nicht nötig ist, wie ihre Entdecker Thorpe und Kirmann vorschrieben, Schwefeltrioxyd und reinen, trocknen Fluorwasserstoff auf einander einwirken zu lassen. Die Säure kann viel einfacher durch Destillation eines Fluorids mit Anhydridhaltiger Schwefelsäure erhalten werden. Als praktisches Beispiel war damals die Darstellung der Säure durch Destillieren von Ammoniumfluorid mit rauchender Schwefelsäure angeführt worden¹⁾.

In einer später erschienenen Arbeit hat O. Ruff²⁾ vorgeschlagen, zur Darstellung der Säure ein Gemisch von Flußspat und rauchender Schwefelsäure der Destillation aus einem eisernen Gefäße zu unterwerfen. Da Calciumfluorid das am leichtesten zugängliche und billigste Fluorid ist, so ist diese Darstellungsweise jedenfalls als die wohlfeilste zu empfehlen.

¹⁾ B. 46, 2526 [1913]. ²⁾ B. 47, 652 [1914].

Auch saure Fluoride können, wie wir fanden, zur Darstellung der Fluorsulfonsäure Verwendung finden. Die erste Einwirkung dieser Salze auf rauchende Schwefelsäure ist indessen äußerst heftig und man erleidet erhebliche Verluste an Schwefeltrioxyd, wenn man das Reaktionsgemisch nicht sehr sorgfältig abkühlt.

Über die Beständigkeit der Fluor-sulfonate in wäßriger Lösung.

Die nach der Gleichung



verlaufende Hydrolyse der Alkali-fluorsulfonate geht, wenn der Versuch mit ganz reinem Salz angestellt wird, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vonstatten. In einer Lösung, die bei Zimmertemperatur aufbewahrt wird, ist nach 24 Stunden gewöhnlich noch nicht die geringste Menge Schwefelsäure nachweisbar. Daß man die Salze sogar aus heißem Wasser umkrystallisieren kann, sofern man nur einigermaßen rasch arbeitet, ist schon mehrfach erwähnt worden.

Die Zersetzung der Fluorsulfonate verläuft sehr viel rascher — bei gewöhnlicher Temperatur aber immer noch verhältnismäßig langsam —, wenn der wäßrigen Lösung eine Säure zugefügt wird. In einer Lösung von Kalium-fluorsulfonat, die auf ein Molekulargewicht desselben ein Molekulargewicht Chlorwasserstoff enthielt, und welche in Bezug auf das Salz 16-prozentig war, waren innerhalb 22 Stunden nur 1.9 % des Fluorsulfonats in Bisulfat und Flußsäure gespalten. Um den Grad der Zersetzung quantitativ festzustellen, war die Lösung im gegebenen Zeitpunkt ammoniakalisch gemacht und zur Fällung der entstandenen Schwefelsäure mit Bariumchlorid versetzt worden. Das gefällte Bariumsulfat wurde abfiltriert, mit Säure ausgewaschen und zur Wägung gebracht.

Wurde bei gleichbleibendem Gehalt an Fluorsulfonat die Konzentration der Salzsäure gesteigert, so wuchs innerhalb gewisser Grenzen der Prozentgehalt des während einer bestimmten Zeit zersetzten Salzes.

In Lösungen, die bei einem Gehalt an Kalium-fluorsulfonat von 3.4 % auf ein Molekulargewicht des Salzes $\frac{1}{2}$ bzw. 1 bzw. $1\frac{1}{2}$ bzw. 2 Molekulargewichte Salzsäure enthielten, waren nach 22 Stunden 2.48 bzw. 4.20 bzw. 8.20 bzw. 8.20 % des Salzes zerlegt.

Kocht man eine Lösung von Fluorsulfonat mit Mineralsäure, so erfolgt innerhalb einiger Minuten völlige Spaltung in Flußsäure und Schwefelsäure, ein Verhalten, das zweckmäßig in vielen Fällen für die quantitative Bestimmung der Fluorsulfonate

verwertet werden kann. Hat man Fluorsulfonat neben Schwefelsäure zu bestimmen, so fällt man die letztere zuerst in ammoniakalischer Lösung mit Bariumchlorid, filtriert vom Bariumsulfat ab, kocht das Filtrat bis zur völligen Zersetzung des Fluorsulfonats und fällt die neu entstandene Schwefelsäure wieder mit Bariumchlorid.

In alkalischer Lösung sind die Fluorsulfonate wesentlich beständiger als in saurer. Man kann z. B. nicht zu verdünnte Lösungen von Kalium-fluorsulfonat, denen einige Prozente Kalilauge zugesetzt sind, ohne völlige Zersetzung befürchten zu müssen, auf dem Wasserbade zur Krystallisation eindampfen.

Als eine Lösung von 0.5 g Kalium-fluorsulfonat, nachdem man ihr 10 ccm n_{10} -Natronlauge zugefügt hatte, während 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurden zur Neutralisation der Lösung nunmehr 4.65 ccm n_{10} -Salzsäure verbraucht. Wie leicht zu berechnen ist, waren also nur 7.38 % der Fluorsulfonate in Sulfat und Fluorid gespalten worden. Bei einem zweiten gleichen Versuche waren 10.7 % des angewandten Fluorsulfonats der Zersetzung anheimgefallen.

Daß Fluorsulfonate von Ammoniak in wäßriger Lösung hauptsächlich in Amino-sulfonate und nur zum kleinen Teile in Sulfate und Fluoride übergeführt werden, ist in der nachfolgenden Arbeit von W. Traube und E. Brehmer näher ausgeführt.

Verhalten der Fluor-sulfonate beim Erhitzen.

Darstellung von Sulfurylfluorid.

Die Alkali-fluorsulfonate schmelzen beim Erhitzen im Capillarrohr bei einer, wie oben angeführt, nicht weit oberhalb 300° liegenden Temperatur und zwar, ohne daß dabei Zersetzung eintritt.

Schmilzt man Kalium-fluorsulfonat längere Zeit im offenen Platintiegel und steigert die Temperatur auf dunkle Rotglut, so ist der Rückstand schließlich reines Kaliumsulfat.

Dieser Reaktionsverlauf ist aber offenbar nur der Dazwischenkunft der Luftfeuchtigkeit zuzuschreiben. Sobald diese ausgeschlossen wird, erweist sich das Salz beim Erhitzen selbst auf eine ziemlich hohe Temperatur als außerordentlich beständig.

Als eine größere Menge fluorsulfonsaures Kalium in einem geschlossenen Platinkolben längere Zeit bei heller Rotglut im Schmelzfluß erhalten wurde, zeigte die Analyse des Rückstandes, daß nicht mehr als 7 % des Salzes überhaupt zersetzt worden waren. Um die Produkte zu bestimmen, die bei diesem Versuche gasförmig entwichen, waren an den Platinkolben luftdicht zwei Kupfervorlagen an-

geschlossen worden, von denen die erste auf -18° , die zweite auf -75° abgekühlt wurde. Es zeigte sich, daß in der ersten Vorlage sich geringe Mengen Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Fluorwasserstoff kondensiert hatten, während die zweite Vorlage leer geblieben war. Ein Gas, welches auch die zweite Vorlage, ohne verdichtet zu werden, passierte, wurde hinter dieser letzteren über Wasser aufgefangen und erwies sich als Sauerstoff.

Entsprechende Zersetzungsprodukte wurden erhalten, als Kaliumfluorsulfonat, das sich in einem Platinschiffchen befand, in einem evakuierten, schwer schmelzbaren, gut getrockneten Glasrohr längere Zeit erhitzt worden war. Auch hier war nur ein geringer Teil des Salzes überhaupt zersetzt worden. Die Alkali-fluorsulfonate sind hiernach jedenfalls als gegen Hitze sehr beständige Verbindungen gekennzeichnet. Die geringe Zersetzung, die festgestellt werden konnte, dürfte auf einen Vorgang zurückzuführen sein, der die Umkehrung der Bildungsreaktion der Salze aus Fluorid und Schwefeltrioxyd bedeutet: $\text{SO}_3 + \text{KF} \rightleftharpoons \text{KSO}_3\text{F}$. Bei der hohen Temperatur wird allerdings das Schwefeltrioxyd zum größten Teil weiter in Schwefeldioxyd und Sauerstoff gespalten.

Wenn so die in der früheren Arbeit von dem einen von uns geäußerte Vermutung, daß fluorsulfonsaure Salze sich beim Erhitzen unter Bildung von Sulfurylfluorid zersetzen würden, für die Alkalisalze sich nicht bestätigt hat, so trifft sie doch für andere Salze, z. B. das Bariumsalz, zu. Dieses zersetzt sich in der Tat beim Erhitzen gemäß der Gleichung:



Für die Ausführung dieser Reaktion kann das nach den obigen Angaben aus Bariumfluorid und Fluorsulfonsäure dargestellte, nicht ganz reine Barium-fluorsulfonat Verwendung finden.

Man mischt in einem Eisenrohr mit eingeschweißtem Boden Fluorbarium mit der äquivalenten Menge Fluorsulfonsäure und verschließt, nachdem die Flußsäure-Entwicklung nachgelassen hat, das Rohr durch einen mit einem metallenen Zu- und Ableitungsrohr versehenen Gummistopfen. Das Zuleitungsrohr wird zunächst geschlossen und das Ableitungsrohr mit einer Luftpumpe verbunden. Das Eisenrohr wird nun evakuiert und auf etwa 150° erhitzt, um die Reaktion zwischen dem Fluorid und der Fluorsulfonsäure zu Ende zu bringen und etwa vorhandene freie Fluorsulfonsäure zu entfernen. Das Eisengefäß wird schließlich von der Luftpumpe entfernt und mit Hilfe des Zuleitungsrohrs mit einem Kohlensäure-Apparat verbunden. Die Luft im Rohr wird nun durch Kohlendioxyd verdrängt und das

Ableitungsrohr mit einem passenden Gasbehälter¹⁾ verbunden, der mit starker Kalilauge gefüllt ist. Man erhitzt jetzt das Barium-fluorsulfonat zur Rotglut, indem der obere Teil des Eisenrohrs, welches den Gummistopfen trägt, in passender Weise gekühlt wird. Das sich entwickelnde, bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich gasförmige Sulfurylfluorid wird durch die Kalilauge von Kohlensäure befreit und sammelt sich im Gasometer an. Da Sulfurylfluorid, wie bereits seine Entdecker Moissan und Lebeau²⁾ angeben, von wäßriger Kalilauge nur sehr langsam absorbiert wird, so erleidet man durch diese Art zu arbeiten nur wenig Verlust und erhält, wie die Analyse zeigte, gleich ein reines Gas. Ist das Fluorid einmal von Kohlensäure befreit, so kann es leicht in andere, auch für längere Aufbewahrung geeignete Gefäße übergeführt werden. Die Ausbeute an Sulfurylfluorid entspricht etwa 80 % der nach der obigen Gleichung berechneten Menge. Zur Analyse wurden 48.05 ccm (14°, 758 mm Druck) des Gases über Quecksilber gebracht und dazu alkoholische Kalilauge gefügt, welche nach Moissan und Lebeau das Säurefluorid rasch absorbiert bzw. zersetzt. Beim Fällen der längere Zeit in einer Platinschale mit Salzsäure erwärmten Absorptionsflüssigkeit mit Bariumchlorid wurden 0.4617 g Bariumsulfat erhalten. Hieraus ergibt sich ein Schwefelgehalt des Gases von 31.21 %, während die Theorie einen solchen von 31.37 % fordert.

Es ist bemerkenswert, daß die alkoholische Lauge, unmittelbar nachdem sie Sulfurylfluorid aufgenommen hat, keine Reaktion auf Schwefelsäure resp. nach Verdünnen mit Wasser und nach dem Ansäuern keine Fällung mit Bariumchlorid gibt. Es entsteht zunächst nach der Gleichung:



fluor-sulfonsaures Salz, das dann erst bei der weiteren Einwirkung von Säure oder Alkali Schwefelsäure entstehen läßt.

Aus der alkoholischen Kalilauge, welche zur Absorption von Sulfurylfluorid gedient hat, kann man durch Eindampfen Kalium-fluor-sulfonat isolieren. Mit wäßrigem Ammoniak reagiert Sulfurylfluorid allmählich unter Bildung von Sulfamid, ohne daß gleichzeitig Schwefelsäure entsteht.

Sulfurylfluorid ist bisher nur mit Hilfe von elementarem Fluor dargestellt worden. Moissan und Lebeau ließen Fluor zu

¹⁾ Wir verwendeten meist einen solchen aus Glas, welcher eine Art vergrößerten Dumasschen Azotometers darstellte. Sulfurylfluorid greift Glas nicht an.

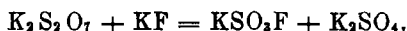
²⁾ C. r. 132, 374 [1901].

Schwefeldioxyd treten, das sich in einem Glasballon befand, und leiteten die Vereinigung der beiden Gase durch einen zum Glühen erhitzten Platinstift ein.

Nachdem jetzt die bequem darstellbaren fluorsulfonsauren Salze zu seiner Darstellung verwendet werden können, ist das Sulfurylfluorid eine sehr leicht zugängliche Substanz geworden. Es wird zur Zeit im hiesigen Institut einer eingehenderen Untersuchung unterzogen.

Über die Bildung von Fluor-sulfonaten durch Umsetzung von Fluoriden mit Pyrosulfaten.

Bereits in der früheren Mitteilung war kurz auf eine weitere Bildungsweise der Fluorsulfonate hingewiesen worden, daß sie nämlich auch beim trockenen Erhitzen eines Gemisches von Pyrosulfaten und Fluoriden entstehen:



Die Tendenz zur Bildung der Fluorsulfonate ist so groß, daß sich Fluoride mit Pyrosulfaten bis zum gewissen Grade sogar bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Fluorsulfonaten umsetzen¹⁾. Wir haben diese Reaktionen jetzt nach der quantitativen Seite studiert.

Es wurden zunächst Gemische von Kaliumpyrosulfat und Ammoniumfluorid auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Die Schmelze wurde sodann zerkleinert, in kaltem, wäßrigem Ammoniak aufgelöst und in der Lösung nach der oben angegebenen Methode das Fluorsulfonat gravimetrisch bestimmt.

Versuchsreihe I. Versuchstemperatur 350°.

Angewendet Mol.-Gew. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Angewendet Mol.-Gew. NH_4F	Ausbeute an KSO_3F in % der theoretisch möglichen Ausbeute; letztere berechnet nach der Menge des angew. SO_3 bezw. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$
1	1	17.4
1	1.2	16.8
1	1.5	26.7

Wurde Ammoniumfluorid statt mit Kaliumpyrosulfat mit Kaliumbisulfat, und zwar in äquimolekularem Verhältnis, erhitzt, so entstand nur 1.7 % der Theorie an Fluorsulfonat.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde zuerst Ammoniumfluorid über einer kleinen Flamme im Platintiegel geschmolzen und der

¹⁾ B. 46, 2526 [1913].

Schmelze sodann das Kaliumpyrosulfat in kleinen Anteilen und unter Umrühren zugefügt.

Versuchsreihe II.

Angewendet Mol.-Gew. $K_2S_2O_7$	Angewendet Mol.-Gew. NH_4F	Ausbeute an KSO_3F in % der Theorie, berechnet auf angew. SO_2 bezw. $K_2S_2O_7$
1	1	53.5
1	2	61.7
1	3	60.0
1	4	65.6
1 ($Na_2S_2O_7$)	1 (NaF)	8.2

Versuchsreihe III. Hier wurde zuerst das Pyrosulfat geschmolzen und in die Schmelze dann das Fluorid eingetragen.

Angewendet Mol.-Gew. $K_2S_2O_7$	Angewendet Mol.-Gew. NH_4F	Ausbeute an Fluorsulfonat, be- rechnet auf angew. SO_2
1	$1\frac{1}{2}$	84.4 %
1	2	70.7 »
1	1 (KF)	51.5 »
1	1 (NaF)	18.2 »

Versuchsreihe IV.

Angewendet Mol.-Gew. $K_2S_2O_7$	Angewendet Mol.-Gew. NH_4F	Temperatur	Dauer des Erhitzens in Minuten	Ausbeute an Fluorsulfonat ber. auf SO_2
1	1	180°	30	45.1 %
1	1	200°	30	51.9 »
1	1	200°	60	52.0 »
$\frac{1}{2}$	1	200°	30	30.1 »
1	1	200°	60	47.5 »
1 ($Na_2S_2O_7$)	1 (NaF)	225°	60	4.1 »

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, daß die relativ größte Menge Fluorsulfonat sich bildet beim Erhitzen von Kaliumpyrosulfat mit einem Überschuß von Ammoniumfluorid (Versuchsreihe II, 2, 3, 4 und III, 1, 2). Die Ausbeute ist merklich niedriger, wenn Ammoniumfluorid durch das Kaliumsalz ersetzt wird, und ist auffallend gering bei Anwendung des Natriumsalzes (Versuchsreihe III, 3, 4 und IV, 6).

Es wurde weiter gefunden, daß Fluorsulfonat sich auch bildet, wenn man Ammonium persulfat mit Fluorid erhitzt, indem das erstere beim Erhitzen sich in Pyrosulfat und Sauerstoff spaltet¹⁾. Als ein äquimolekulares Gemisch von Ammoniumpersulfat und Ammoniumfluorid während einer Stunde im Platingefäß auf 200° erhitzt wurde, entstanden 23.5 % der theoretisch möglichen Menge von Ammoniumfluorsulfonat. Noch bessere Ausbeuten an letzterem wurden erhalten — bis 64 % der Theorie —, wenn Ammoniumfluorid in geschmolzenes Ammoniumpyrosulfat eingetragen wurde.

Fluorsulfonat entsteht ferner, wenn ein fein gepulvertes Gemisch von Fluorid und Pyrosulfat unter hohem Druck zusammengepreßt wird. Wurde ein scharf getrocknetes, äquimolekulares Gemisch von Ammoniumfluorid und Kaliumpyrosulfat 10 Minuten lang einem Druck von etwa 300 Atm. ausgesetzt, so entstanden 5.2 % der Theorie an fluorsulfonsaurem Salz. Die Ausbeute stieg auf 9.8 %, als das Gemisch nicht scharf getrocknet wurde, sondern lufttrocken verwendet wurde, und sie stieg weiter auf 17.5 %, als der Salzmasse vor dem Zusammenpressen ganz wenig Wasser zugesetzt wurde.

139. Wilhem Traube und Elisabeth Brehmer²⁾: Über die Darstellung von Sulfamidsäuren mit Hilfe von fluor-sulfonsauren Salzen³⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1919.)

Wie in der vorstehenden Mitteilung von W. Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich gezeigt wurde, werden die fluor-sulfonsauren Salze in saurer Lösung verhältnismäßig rasch, in einer fixen Alkalien enthaltenden wäßrigen Lösung langsamer unter Bildung von Flußsäure und Schwefelsäure zerlegt. In wäßrig-ammoniakalischer Lösung erfolgt diese hydrolytische Spaltung der Fluorsulfonate nur in geringem Maße; die hauptsächlich in einer solchen

¹⁾ Dieser Reaktionsverlauf wurde durch eine besondere Versuchsreihe festgestellt. Beim Erhitzen des Persulfats auf etwa 190°, das unter lebhaftem Aufschäumen des Salzes vor sich geht, bleibt reines Ammoniumpyrosulfat zurück, ein Salz, welches auf anderen Wegen nur schwieriger zu gewinnen ist.

²⁾ Vergl. E. Brehmer, Inaugural-Dissertation, Berlin 1918.

³⁾ Die in der Literatur bisher als Sulfaminsäuren bezeichneten Verbindungen werden nach einem Vorschlage der Redaktion dieser Zeitschrift in der obigen Abhandlung als Sulfamidsäuren bezeichnet.