

aber ab und verweise nur nochmals auf meine »Bemerkungen«. Wer dieselben nach der Lektüre der »Erwiderung« durchliest, dürfte finden, daß sie trotz der »Erwiderung« oder vielmehr gerade im Hinblick auf die »Erwiderung« nichts von ihrer Aktualität eingebüßt haben.

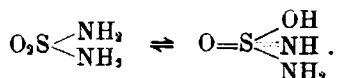
Hrn. Dr. P. Baumgarten sage ich für die mir bei der Ausführung der hier beschriebenen Versuche geleistete wertvolle Hilfe auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

251. Wilhelm Traube und Emil Reubke: Zur Kenntnis des Sulfamids.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Mai 1923.)

Das Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, ist, wie die Versuche von Hantzsch und Holl¹⁾ zeigten, in wäßriger Lösung ein Nichtelektrolyt. Andererseits war aber bekannt, daß das Sulfamid insofern einen gewissen Säurecharakter zeigte, als es sich mit einigen Schwermetalloxyden zu schwerlöslichen, salzartigen Verbindungen vereinigte²⁾. Unsere nachstehend mitgeteilten Versuche zeigen, daß Sulfamid, und zwar auch in wäßrigen Lösungen, sich unter dem Einflusse starker Basen — jedenfalls im Sinne der folgenden Gleichung — in eine *aci*-Form umzulagern vermag:



Die erste Beobachtung, die auf die Existenz einer solchen Säure-Form des Sulfamids hindeutete, verdanken wir Franklin und Stafford³⁾, die vor längerer Zeit mitteilten, daß Sulfamid sich in verflüssigtem Ammoniak löst und daß eine solche Lösung ein erhebliches elektrisches Leitvermögen zeigt. Wir konnten im Anschluß hieran die bisher nicht bekannte Tatsache feststellen, daß Sulfamid beim Zusammenreffen mit trockenem Ammoniakgas dieses bereits bei gewöhnlicher Temperatur in großen Mengen zu absorbieren und damit flüssige Ammoniakate zu bilden vermag. Zur Darstellung von Lösungen des Sulfamids in flüssigem Ammoniak braucht man daher nicht, wie Franklin und Stafford es vorschrieben, von vorher verflüssigtem Ammoniak auszugehen. Bei $+20^\circ$ vermag 1 Mol.-Gew. Sulfamid fast 1.5 Mol.-Gew. Ammoniak zu binden, bei -20° mehr als 5 Mol.-Gew. Ein bei 0° dargestelltes Ammoniakat, das auf 1 Mol. Sulfamid annähernd 3 Mol. Ammoniak enthielt, zeigte bei einem von uns angestellten Versuche einen Widerstand von 6.9 Ohm. Zum Vergleich stellten wir im gleichen Meßgefäß den Widerstand einer bei 0° gesättigten wäßrigen Sulfamid-Lösung fest, der sich zu 910 Ohm ergab, also etwa 150-mal größer. Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß die bei 0° hergestellte gesättigte wäßrige Sulfamid-Lösung weniger Sulfamid enthielt als das obige bei 0° dargestellte Sulfamid-Ammoniakat.

Auch für die wäßrige Lösung des Sulfamids läßt sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen die Existenz einer ionen-bildenden Form des-

¹⁾ B. 34, 3430 [1901].

²⁾ W. Traube, B. 26, 607 [1893].

³⁾ Am. 28, 95 [1902].

selben nachweisen: Die Leitfähigkeit einer wäßrigen Ammoniak-Lösung wird nämlich auf den etwa 25-fachen Betrag erhöht, wenn ihr die äquimolekulare Menge des für sich in wäßriger Lösung den Strom so gut wie nicht leitenden Sulfamids zugefügt wird. Diese Tatsache kann nur durch die Annahme der Umlagerung des Sulfamids in eine *aci*-Form und die dadurch ermöglichte Bildung eines Ammoniumsalzes erklärt werden. Wenn sich auch dieses Ammoniumsalz nicht hat isolieren lassen, so gelang es doch leicht, krystallisierende Salze des Sulfamids mit den Alkali- und Erdalkalimetallen sowie dem Cupri-tetrammin- und Cupri-äthylendiamin-Komplex darzustellen, und zwar auch aus wäßrigen Lösungen. Engt man z. B. eine Lösung ein, die je 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd und Sulfamid enthält, so erhält man ein krystallisierendes Sulfamid-Natrium der Zusammensetzung $\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{Na}$. Auch ein Sulfamid-Lithium wurde erhalten. Beide Salze sind nicht hygroskopisch und an der Luft haltbar. Ein gut krystallisierendes, nicht hygroskopisches Salz bildet Sulfamid ferner mit Barium, während das Calcium- wie auch das Kaliumsalz zerfließlich sind. Infolge eintretender Salzbildung löst sich Calciumhydroxyd in wäßrigen Sulfamid-Lösungen leicht auf.

Daß in allen diesen Salzen tatsächlich Verbindungen des Sulfamids vorliegen und nicht etwa Salze irgend welcher Zersetzungsprodukte des Sulfamids, also etwa amido-sulfonsaure Salze, konnte dadurch bewiesen werden, daß aus allen Salzen Sulfamid in sehr guter Ausbeute zurückgewonnen werden konnte. Bei der Einwirkung der Alkali- und Erdalkalihydroxyde auf Sulfamid in wäßriger Lösung tritt allerdings neben der Salzbildung als Nebenreaktion auch eine geringe Hydrolyse des Sulfamids zu Sulfamidsäure ein. An dieser Nebenreaktion sind aber, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, nur verhältnismäßig geringe Mengen Sulfamid beteiligt; bei der Bildung der Alkalisalze etwa 5—10, bei derjenigen der Erdalkalisalze bis zu 15% des angewandten Amids. Die restlichen 90—95 bzw. 85% dienen der Salzbildung des *aci*-Sulfamids. Infolge der gleichzeitigen Entstehung gewisser Mengen sulfamidsaurer Salze können die Alkali- und Erdalkalisalze des Sulfamids aus wäßriger Lösung nicht in völlig analysenreinem Zustande erhalten werden. Die Reindarstellung des Natrium- und Kaliumsalzes gelang aber in der Weise, daß man alkoholische Sulfamid-Lösungen zu den alkoholischen Lösungen der äquivalenten Mengen Natrium- bzw. Kalium-äthylat fügte. Beide Salze fallen dann sofort aus, und zwar in völlig reinem Zustande.

Das Kaliumsalz ist bereits früher von Franklin und Stafford⁴⁾ durch Einwirkung von Kaliumamid auf die Lösung des Sulfamids in verflüssigtem Ammoniak dargestellt worden. Die Entstehung des Salzes bei einer derartigen Reaktion läßt natürlich eine Entscheidung darüber nicht zu, ob das Salz sich von einer Säure-Form des Sulfamids ableitet, oder ob ein durch Kalium substituiertes Amid vorliegt. Franklin und Stafford haben demgemäß in ihrer Arbeit diese Frage überhaupt nicht diskutiert.

Analysenrein haben wir aus wäßriger Lösung auch das Cupri-tetrammin- und das Cupri-äthylendiamin-salz des Sulfamids erhalten.

Die hier mitgeteilten Versuche erforderten größere Mengen Sulfamid, welche wir nach einem am Schlusse dieser Abhandlung mitgeteilten Verfahren vom Sulfurylfluorid aus darstellten. Die erheblichen Sulfamid-

⁴⁾ Am. 28, 95 [1902].

Mengen, über die zu verfügen das neue Verfahren uns instand setzte, benutzten wir zu gleicher Zeit, das Verhalten des Sulfamids gegenüber verschiedenen Verbindungen der organischen Chemie festzustellen. Die meisten diesbezüglichen Versuche verliefen ohne positives Resultat. Nur die Darstellung eines Benzyliden-sulfamids, einer gut charakterisierten Verbindung, gelang.

Als ein neues anorganisches Derivat des Sulfamids wurde das bei 66° schmelzende und gut krystallisierende Monochlor-sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_2\text{Cl})$, erhalten und zwar durch Einwirkung wäßriger Lösungen von unterchloriger Säure auf Sulfamid. Die das letzt erwähnte Sulfamid-Derivat betreffenden Versuche wurden bereits vor einigen Jahren von Hrn. H. Gockel im hiesigen Institut ausgeführt⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

Sulfamid-Ammoniakate.

In einem mit Hähnen verschließbaren U-Rohr wurde eine gewogene Menge Sulfamid der Einwirkung völlig trocknen Ammoniaks bei verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und die Gewichtszunahme des sich beim Überleiten des Ammoniaks bald verflüssigenden Sulfamids durch Wägung festgestellt.

Bei + 20° absorbierten	0.0880 g $\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_4$	0.0218 g NH_3 , d. h. 1.398 Mol.-Gew. NH_3
0°	0.1618 „	0.0846 „ „ 2.951 „
– 20°	0.0351 „	0.0337 „ „ 5.419 „

Das Ammoniak wird erst beim Erwärmen vollständig vom Sulfamid abgegeben; es bleibt dann unverändertes Sulfamid als Rückstand.

Leitfähigkeitsmessungen an Sulfamid-Lösungen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in der Schaltung der Wheatstoneschen Brücke vorgenommen; da es sich hier nur um Vergleichsmessungen handelte, die alle in demselben Gefäß vorgenommen wurden, so erübrigte sich die Bestimmung von dessen Kapazität.

1. Leitfähigkeit der Sulfamid-Ammoniakate bei 0°: 25 g reines Sulfamid wurden bei 0° mit Ammoniak bis zur Sättigung behandelt und der Widerstand der so erhaltenen Flüssigkeit gemessen; er betrug 6.1 Ohm.

2. Leitfähigkeit einer wäßrigen Sulfamid-Lösung bei 0°: 3.0879 g Sulfamid wurden in 8.041 ccm Wasser gelöst, so daß die Lösung eine etwa 4.06-fach normale war. Der Widerstand wurde im gleichen Gefäß wie bei 1. bestimmt und bei 0° zu 910.0 Ohm gefunden.

3. Leitfähigkeit wäßrig-ammoniakalischer Sulfamid-Lösungen: Eine 4.06-fach normale wäßrige Ammoniak-Lösung zeigte im selben Gefäß bei 0° einen Widerstand von 111.9 Ohm. Durch Auflösen von 3.1158 g Sulfamid in 8.12 ccm dieses Ammoniaks wurde eine Lösung erhalten, die in bezug auf Sulfamid wie die obige wäßrige etwa 4.06-fach normal war. Sie zeigte einen Widerstand von nur 4.2 Ohm, d. h. einen um das 25-fache verringerten Widerstand gegenüber der obigen wäßrigen Ammoniak-Lösung.

Salze des *aci*-Sulfamids.

Sulfamid-Natrium: a) Darstellung aus alkohol. Lösung. Zu einer Auflösung von 0.48 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol wurde unter stetem Umrühren eine möglichst konz. alkohol. Lösung von 2 g Sulfamid gegeben und der sich ausscheidende Niederschlag nach dem Absaugen auf Ton im Exsiccator getrocknet.

⁵⁾ vergl. die 1920 der Philosoph. Fakultät der Berliner Universität eingereichte Inaug.-Dissertation, H. Gockels.

0.1255 g Subst.: 0.0752 g Na_2SO_4 . — 0.1184 g Subst.: 0.2379 g BaSO_4 . — 0.0618 g Subst.: 13.7 ccm N (28° , 758 mm).

$\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{Na}$. Ber. Na 19.48, S 27.15, N 23.72.

Gef. » 19.40, » 27.65, » 23.36.

Ein Salz von gleicher Reinheit wurde erhalten, als man auf ein bei -20° dargestelltes Ammoniakat einer gewogenen Menge Sulfamid die berechnete Menge metallischen Natriums einwirken ließ. Das nach dem Verdampfen allen Ammoniaks verbliebene feste Natriumsalz wurde durch Behandeln mit heißem Alkohol von nicht in Reaktion getretenem Natrium sowie von Sulfamid befreit.

b) Darstellung aus wäßriger Lösung. 2 g Sulfamid wurden in 20.8 ccm $\text{N}/1\text{-NaOH}$ gelöst, die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure fast bis zur Trockne gebracht und der krystallinische Rückstand auf Ton getrocknet und mit Alkohol gewaschen.

0.1205 g Subst.: 0.0733 g Na_2SO_4 . — 0.1239 g Subst.: 0.2490 g BaSO_4 . — 0.1092 g Subst.: 21.6 ccm N (17° , 759 mm).

$\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{Na}$. Ber. Na 19.48, S 27.15, N 23.73.

Gef. » 19.47, » 27.14, » 22.90.

Aus dem um $1/2\%$ zu niedrigen N-Gehalt ergibt sich, daß in dem Salze eine gewisse Menge einer an Stickstoff ärmeren Verbindung enthalten war. Als eine solche kommt nur das Natrium-Amidosulfonat, $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na}$, in Frage, das sich in seinem S- und Na-Gehalt sehr wenig vom Sulfamid-Natrium unterscheidet, während sein N-Gehalt nur die Hälfte desjenigen der Sulfamid-Verbindung ausmacht. Rechnerisch ergibt sich aus dem gefundenen N-Wert, daß das analysierte Salz zu 93.06% aus Sulfamid-Natrium und zu 6.91% aus Natrium-Amidosulfonat bestand. Ein etwas reineres Salz erhielt man aus wäßriger Lösung als eine mit der nötigen Menge Natronlauge versetzte wäßrige Sulfamid-Lösung durch Alkohol gefällt wurde.

Beim Verarbeiten eines reinen Sulfamid-Natriums auf Sulfamid mit Hilfe der berechneten Menge Salzsäure wurden aus 2 g des Salzes 1.52 g Sulfamid zurückgewonnen, d. h. 95% der theoretisch berechneten Menge. Das Sulfamid wurde unter Verwendung von Alkohol vom Chlornatrium getrennt.

Sulfamid-Lithium scheidet sich als krystallinischer luftbeständiger Niederschlag aus, wenn eine konz. wäßrige Sulfamid-Lösung zuerst mit der berechneten Menge Lithiumhydroxyd und dann mit Alkohol versetzt wird.

0.1281 g Subst.: 0.0691 g Li_2SO_4 . — 0.1068 g Subst.: 0.2436 g BaSO_4 . — 0.1719 g Subst.: 38.9 ccm N (20° , 767 mm).

$\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{Li}$. Ber. Li 6.87, S 31.37, N 27.43.

Gef. » 6.83, » 31.33, » 26.16.

Aus dem gefundenen N-Wert ergibt sich, daß der Sulfamid-Verbindung etwa 9.5% Lithium-Amidosulfonat beigemischt war. Ein ähnlicher Wert ergab sich, als ein Sulfamid-Lithium analysiert wurde, das durch Eindunsten einer mit der berechneten Menge Lithiumhydroxyd versetzten wäßrigen Sulfamid-Lösung dargestellt worden war.

Sulfamid-Kalium scheidet sich beim Zusammenbringen von äquimolekularen Mengen Kalium-äthylat und Sulfamid in alkohol. Lösung sogleich chemisch rein als farbloser, außerordentlich hygroskopischer Niederschlag aus.

0.0928 g Subst.: 0.0603 g K_2SO_4 . — 0.1475 g Subst.: 0.2515 g BaSO_4 . — 0.1218 g Subst.: 21.9 ccm N (18° , 756 mm).

$\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{K}$. Ber. K 29.14, S 23.89, N 20.88.

Gef. » 29.10, » 23.70, » 20.67.

Zur Darstellung von Sulfamid-Barium wurden zu einer Suspension von 1.64 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in wenig Wasser 1 g Sulfamid gefügt, worauf schnelle Lösung des Metallhydroxydes erfolgte. Das beim

Einengen der Lösung bis fast zur Trockne hinterbleibende Salz bestand seinem N-Gehalt nach aus 83.20 % Sulfamid-Barium und 16.80 % Barium-Amidosulfonat.

0.2462 g Sbst.: 0.1740 g Ba SO₄ (Ba-Bestimm.). — 0.2462 g Sbst.: 0.3536 g Ba SO₄ (S-Bestimm.). — 0.1293 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 764 mm).

(SO₂N₂H₃)₂ Ba. Ber. Ba 41.89, S 19.58, N 17.12.

Gef. » 41.59, » 19.56, » 15.56.

Aus 2 g eines auf diesem Wege gewonnenen Sulfamid-Bariums wurden beim Verarbeiten 0.93 g Sulfamid zurückgewonnen, d. h. etwa 79 % der theoretisch möglichen Menge.

Es gelang nicht, Sulfamid-Calcium in fester Form zu gewinnen, weshalb die relative Analyse einer Lösung des Salzes durchgeführt wurde. 1 g Sulfamid wurden bei Gegenwart von einigen Kubikzentimetern Wasser mit 0.3 g Calciumhydroxyd zusammengebracht, das bis auf Spuren rasch in Lösung ging. 5 ccm der filtrierten Lösung gaben je 0.1490 g Ca SO₄ und 0.5894 g Ba SO₄ (S-Bestimm.); 0.7377 g Lösung gaben 8.7 ccm N (18°, 755 mm). Aus diesen Zahlen berechnet sich, daß auf 2 At. S 3.974 At. N und 0.867 At. Ca in Lösung vorhanden waren, d. h. neben Sulfamid-Calcium, (SO₂N₂H₃)₂ Ca, noch etwas freies Sulfamid. Eine auf gleiche Weise hergestellte Lösung des Calciumsalzes wurde auf Sulfamid verarbeitet, wobei 82 % der ursprünglich angewendeten Menge desselben zurückgewonnen wurden. Hieraus geht hervor, daß, wenn sich Calciumhydroxyd in Sulfamid-Lösungen auflöst, dies nicht auf einer Verseifung des Sulfamids zu Sulfamidsäure beruht.

Setzt man zu einer stark ammoniakalischen wäßrigen Lösung von Sulfamid (2 Mol.-Gew.) 1 Mol.-Gew. Kupferhydroxyd und fügt zu der entstandenen tiefblauen Lösung Alkohol, so erhält man einen leuchtend blauen krystallinischen Niederschlag von Cupri-tetrammin-sulfamid, (SO₂N₂H₃)₂[Cu(NH₃)₄]. Das Salz hält sich unverändert, wenn es mit alkohol. Ammoniak überschichtet wird. An der Luft verliert es leicht Ammoniak und ist dann in Wasser nicht mehr klar auflöslich.

0.1264 g Sbst.: 0.0249 g Cu. — 0.1086 g Sbst.: 0.1570 g Ba SO₄. — 0.1892 g Sbst. ergaben bei der Bestimmung nach Kjeldahl soviel NH₃, als 46.93 ccm ⁿ/₁₀-HCl entspricht.

(SO₂N₂H₃)₂[Cu(NH₃)₄]. Ber. Cu 19.75, S 19.93, N 34.82.

Gef. » 19.76, » 19.86, » 34.75.

Zur Darstellung des Cupri-äthylendiamin-sulfamids löste man 2 g Kupferhydroxyd in 30 ccm 10-proz. Äthylendiamin-Lösung und fügte zu der erhaltenen Flüssigkeit 5 g Sulfamid. Die Lösung wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure eingengt, wobei sich das Salz in prachtvollen, tiefblauen, luftbeständigen Krystallen ausschied. Man kann das Salz, das meist schon gleich die richtige Zusammensetzung zeigt, in der Weise reinigen, daß man es in wenig Wasser löst und der Lösung vorsichtig Alkohol zufügt, bis die Krystallabscheidung beginnt.

0.1187 g Sbst.: 0.0202 g Cu. — 0.1245 g Sbst.: 0.1548 g Ba SO₄. — 0.1040 g Sbst.: 26.5 ccm N (17°, 770 mm). — 0.1863 g Sbst.: 0.0866 g CO₂, 0.0999 g H₂O.

(SO₂N₂H₃)₂[Cu(C₂H₆N₂)₂]. Ber. Cu 17.00, S 17.15, N 29.97, C 12.84, H 5.95.

Gef. » 17.03, » 17.08, » 29.95, » 12.68, » 6.00.

Benzyliden-sulfamid, NH₂.SO₂.N:CH.C₆H₅.

Gleiche Gewichtsmengen Sulfamid und Benzaldehyd wurden in konz. alkohol. Lösung unter Zusatz von etwas entwässertem Kupfersulfat während einiger Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und die filtrierte Flüssigkeit dann zur Krystallisation eingedampft. Um das entstandene Benzyliden-

derivat von nicht verändertem Sulfamid zu trennen, war 2-maliges Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol und darauf noch 3-maliges Umkrystallisieren aus Benzol nötig. Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug dann allerdings nur 8–10% der Theorie. Die Verbindung schmilzt bei 135°, sie löst sich kaum in Wasser und wird beim Kochen damit zersetzt. In Äthyl- wie Methylalkohol ist das Benzyliden-sulfamid leicht löslich, dergleichen löst es sich auch in heißem Benzol. Beim Erkalten scheidet es sich dann in Gestalt von Nadeln aus.

0.1374 g Sbst.: 0.2296 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 21.8 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1682 g Sbst.: 0.2092 g Ba SO₄.

C₇H₈N₂O₂S. Ber. C 45.63, H 4.38, N 15.21, S 17.41.

Gef. » 45.59, » 4.42, » 15.27, S 17.08.

Monochlor-sulfamid.

Zu einer konz. Sulfamid-Lösung ließ man die äquivalente Menge einer etwa 6-proz. wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure hinzutropfen. Die Sulfamid-Lösung befand sich in einem Kölbchen, das in einer gewöhnlichen Kältemischung stand. Durch fortdauerndes Schütteln des Kölbchens wurde erreicht, daß der Inhalt desselben nicht zu einem Klumpen gefror, sondern daß sich ein Eisbrei bildete. Die unterchlorige Säure wirkte so auch bei der niedrigen Temperatur schnell auf das Sulfamid ein. Nach Zugabe aller Säure ließ man den Kolbeninhalt sich verflüssigen und dampfte sogleich die Flüssigkeit im Vakuum zur Krystallisation ein. Das entstandene chlorierte Sulfamid wurde dem Rückstand durch Äther entzogen; es hinterblieb nach dem Verdampfen des letzteren in Krystallen zurück, die bei 66° unter Zersetzung schmolzen. Die Krystalle zeigten alle Eigenschaften eines am Stickstoff chlorierten Säure-amides: stark oxydierende Wirkung auf Pflanzenfarben, schweflige Säure, Jodwasserstoff, ferner heftigen Geruch usw. Die Verbindung ist wie in Wasser auch in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich; mit Alkalien und Ammoniak entwickelt sie Stickstoff.

0.2226, 0.2247 g Sbst.: 0.2525, 0.2534 g AgCl. — 0.1294, 0.1700 g Sbst.: 0.2204, 0.3081 g Ba SO₄. — 0.1734, 0.1665 g Sbst.: 32.5 ccm N (20°, 769 mm), 29.4 ccm N (21°, 764 mm).

SO₂N₂H₃Cl. Ber. Cl 27.16, S 24.56, N 21.46.

Gef. » 28.06, 27.90, » 23.39, 24.89, » 20.31, 21.78.

Der bei der Analyse zweier Präparate übereinstimmend zu hoch sich ergebende Cl-Gehalt scheint darauf hinzudeuten, daß der Verbindung ein wenig eines höheren Chlorierungsprodukts des Sulfamids anhaftete.

Darstellung von Sulfamid mit Hilfe von Sulfurylfluorid (teilweise nach Versuchen von F. Wunderlich und W. Lange).

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid entsteht nicht nur Sulfamid, sondern daneben noch eine Reihe anderer N-haltiger Schwefelsäure-Derivate ⁶⁾, so daß, zumal auch die Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte keineswegs einfach ist, die Ausbeute an reinem Sulfamid hier nur eine sehr geringe sein kann. Nach O. Ruff⁷⁾, der das ursprüngliche Verfahren der Sulfamid-Darstellung in mannigfacher Weise verbesserte, gelingt es nie, mehr als 8–9% des verwendeten Sulfurylchlorids in der Form von Sulfamid zu erhalten.

Eine Bildung von Nebenprodukten tritt bemerkenswerter Weise nicht ein, wenn man Ammoniak statt mit Sulfurylchlorid mit Sulfurylfluorid reagieren läßt. Hier ist Sulfamid das einzig nachweisbare N-haltige

⁶⁾ W. Traube, B. 26, 607 [1893]. ⁷⁾ B. 36, 2900 [1903].

Reaktionsprodukt⁸⁾. Da das bekanntlich gasförmige Sulfurylfluorid durch Erhitzen von Bariumfluorsulfonat ohne Schwierigkeit gewonnen und eine Zeit lang ohne größere Verluste im Glasgasometer über Wasser aufbewahrt werden kann und da ferner die Verarbeitung des Reaktionsproduktes auf Sulfamid hier eine sehr einfache ist, so ist nach unseren Erfahrungen für die fortlaufende Gewinnung größerer Sulfamid-Mengen die Verwendung des Sulfurylfluorids derjenigen des Chlorids vorzuziehen.

Zur Sulfamid-Darstellung schüttelt man 25-proz. im starken Überschuß angewandtes wäßriges Ammoniak in einer mit Sulfurylfluorid gefüllten Flasche, die mit dem den Gasvorrat enthaltenden Gasometer kommuniziert, die sonst aber geschlossen ist. Die Aufnahme von 5 l Sulfurylfluorid nimmt bei mäßig schnellem, ununterbrochenem Schütteln etwa 6 Stdn. in Anspruch. Nach beendeter Reaktion fällt man das Fluor aus der Lösung mit der gerade hinreichenden Menge Baryt aus, die sich nach dem Volumen des absorbierten Fluorids leicht berechnen läßt, und dampft das Filtrat vom Bariumfluorid zur Krystallisation ein, wobei bis zur Zersetzung des Sulfamid-Ammoniakates zu erhitzen ist. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes erhält man reines Sulfamid in einer Ausbeute von etwa 54 % der Theorie.

Zweckmäßiger noch verfährt man in der Weise, daß man dem in diesem Falle mindestens in 4-fachem Überschuß über die theoretische Menge angewendeten wäßrigen Ammoniak Calciumcarbonat in erheblichem Überschuß zufügt zur sofortigen Ausfällung der sich im Laufe der Reaktion bildenden Fluor-Ionen. Die Umsetzung des Sulfurylfluorids erfolgt unter diesen Umständen rascher; 1 l wird in wenig mehr als 15 Min. vom Ammoniak absorbiert. Die nach Beendigung der Reaktion von den schwer löslichen Calciumverbindungen getrennte Flüssigkeit wird zunächst im gewöhnlichen Vakuum bei 40° eingedampft und der infolge seines Gehaltes an Sulfamid-Ammoniakat flüssige Rückstand dann ins Hochvakuum über Schwefelsäure gebracht, worauf er rasch fest wird. Durch einmaliges Umkrystallisieren des so erhaltenen, schon fast reinen Sulfamids gewinnt man ein ganz reines, bei 92° schmelzendes Präparat. Aus 4 l Sulfurylfluorid wurden etwa 15 g reines Sulfamid erhalten, d. h. mehr als 90 % der Theorie.

Sulfamid, ebenfalls in fast theoretischer Ausbeute, ist auch zu gewinnen, wenn man Ammoniak und Sulfurylfluorid ohne Gegenwart eines eigentlichen Lösungsmittels aufeinander wirken läßt. Da die Einwirkung der Gase aufeinander aber sonst nur sehr langsam verläuft, so verfährt man so, daß man etwas fertiges Sulfamid mit Hilfe trocknen Ammoniaks erst in das flüssige Ammoniakat verwandelt und in diese Flüssigkeit, die auf -20° abgekühlt wird, gleichzeitig Ammoniak und Sulfurylfluorid einleitet. Die Reaktion verläuft unter diesen Versuchsbedingungen genügend rasch, indem innerhalb 1 Stde. etwa 2 l Fluorid umgesetzt werden. Bei geeigneter Apparatur⁹⁾ gelingt es leicht, die Gasströme so zu regulieren und aufeinander einzustellen, daß von keinem der beiden Gase irgend erhebliche Mengen unverbraucht die Apparatur passieren bzw. verloren gehen. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt in der Weise, daß man aus demselben durch Erhitzen zunächst das in Form des Ammoniakates vorhandene Ammoniak austreibt und den Rückstand, ein Gemenge von Sulfamid und Ammoniumfluorid, im Soxhlet-Apparat mit absol. Alkohol extrahiert.

Sulfurylfluorid wurde gewöhnlich in einer Menge von 4–5 l in einem Versuche dargestellt. In 50 g rohe Fluorsulfonsäure — dargestellt durch Destillation von Calciumfluorid mit rauchender Schwefelsäure —, die sich in einem unten geschlosse-

⁸⁾ vergl. W. Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich, B. 52. 1281 [1919] u. F. Wunderlich, Inaug.-Dissertat., gedruckt Berlin 1919.

⁹⁾ Eine solche ist in der von dem einen von uns der Philosoph. Fakultät der Universität Berlin 1922 eingereichten Dissertation ausführlich beschrieben.

nen Eisenrohr von 28 cm Länge und 3,5 cm lichter Weite befand, wurden unter gutem Durchrühren 45 g getrocknetes Bariumfluorid eingetragen. Die vor Feuchtigkeit geschützte Mischung wurde einige Zeit sich selbst überlassen und zur Beendigung der Reaktion bzw. Entfernung der frei werdenden Flußsäure vorsichtig erhitzt. Das Rohr wurde schließlich evakuiert und das Erhitzen und Evakuieren wiederholt, da nur nach Entfernung möglichst allen Fluorwasserstoffs aus der Apparatur auf eine befriedigende Ausbeute an Sulfurylfluorid gerechnet werden kann. Das Rohr wurde nun durch eine aufschraubbare Kappe verschlossen, in die ein rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr eingeschweißt war. Man erhitzte darauf das Rohr erst mit einem, dann mit mehreren kräftigen Brennern und verband, sobald die Luft aus der Apparatur verdrängt war, das Ableitungsrohr mit dem unteren Tubus der einen von zwei miteinander durch einen Schlauch verbundenen Mariotteschen Flaschen, die als Gasometer dienten. Die Menge des entwickelten Sulfurylfluorids schwankte zwischen $4\frac{1}{2}$ und $4\frac{3}{4}$ l, was einer Ausbeute von etwa 80 % der Theorie entsprach.

252. W. Ipatiew und A. Starynkewitsch:
Über die Verdrängung der Metalle der II. Gruppe ungerader Reihen
des periodischen Systems durch Wasserstoff aus Salzlösungen
bei hoher Temperatur und unter hohem Druck.

(Eingegangen am 19. März 1923.)

In den früheren¹⁾ Arbeiten wurde gezeigt, daß bei bestimmten Werten von Temperatur und Druck, die wir als kritisch bezeichnet haben, der Wasserstoff die Fähigkeit besitzt, aus der Salzlösung das Metall zu verdrängen, welches dabei in krystallinischem Zustande ausscheidet. Bevor jedoch das Metall aus der Salzlösung ausscheidet — bei jeder Temperatur unter der kritischen — finden ohne Zweifel bei den unter den kritischen liegenden Temperaturen die Erscheinungen der Salz-Hydrolyse statt, weil sich entweder basische Salze oder direkt Metalloxyde bilden, wobei die einen wie die anderen in Form von gut entwickelten Krystallen ausfallen. Bis jetzt sind nur Versuche mit Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalzen gemacht worden, d. h. mit Salzen solcher Metalle, die einen Lösungsdruck von weniger als 1 Atm. oder nicht mehr als 2×10 Atm. (bei Kobalt) besitzen.

Um die Frage über die Ausscheidungsmöglichkeit der Metalle mit enorm großem Lösungsdruck zu entscheiden, wurden Versuche mit den Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems (Mendelejeff) vorgenommen, wobei auch die Verdrängung des Quecksilbers aus den Salzlösungen untersucht wurde.

Die Ausscheidung des Quecksilbers.

Mercuronitrat: In die Glasröhre, die im Apparat von Prof. Ipatiew eingestellt war, wurden 50 ccm gesättigter Lösung des Mercuronitrats eingeführt und der Wasserstoff bis 100 Atm. eingepumpt. Nach dem Erwärmen im Laufe von 13 Stdn. bei 160° schieden sich hellgelbe, ins Grünliche schimmernde Krystalle und ebenfalls auch metallisches Quecksilber aus, das sich in Tropfenform auf dem Boden der Röhre befand. In den gelben Krystallen befanden sich die ganz feinen Quecksilbertröpfchen eingeschlossen, die nur unter dem Mikroskop sichtbar sind.

Das entstandene gelbe Salz löste sich in der schwachen Salpetersäure und ergab folgenden Gehalt an Quecksilber: I. 83,30, II. 83,02, III. 85,25 % Hg. Die Formel $2 \text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 83,50 %.

¹⁾ *Z.* 41. 779 [1909], 43. 1746 [1911], 44. 1712 [1912].