

519. Otto Ruff: Katalytische Reactionen. II Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure.

(Eingegangen am 23. Juli 1901; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Aus den Arbeiten Schreinemaker's geht hervor, dass in Systemen mehrerer Componenten, welche kritische Punkte aufweisen, sich die Temperatur der Letzteren durch Zusatz eines fremden Stoffes ausserordentlich ändern lässt. So hat er gezeigt, dass in einem System von Wasser und Phenol die kritische Temperatur durch Zusatz kleiner Mengen Chlornatrium, Weinsäure und Aceton erhöht, durch Alkohol dagegen erniedrigt wird. Nach einer neueren¹⁾ Mittheilung scheint es aber auch erwiesen, dass nicht-kritische Punkte, wie z. B. der Siedepunkt, in binären Gemischen durch Zusatz fremder Stoffe sowohl gesteigert, als auch erniedrigt werden können.

Hiernach scheint es a priori nicht unmöglich, dass auch für die Verschiebung von Dissociationstemperaturen durch Katalysatoren, welche ich in meiner letzten Abhandlung als wahrscheinlichen Grund der Reactionsbeschleunigung hingestellt habe, ähnliche Beziehungen gelten, sodass also verschiedene Substanzen, ihrer individuellen Natur entsprechend, verschieden wirken werden. Dies zu beobachten ist mir bei den bisher betrachteten Reactionen²⁾ nicht möglich gewesen; doch gelang es mir, eine andere Reaction zu finden, welche eine solche gradweise Abstufung der katalytischen Wirkung leicht zu verfolgen gestattet.

Es ist dies die Zersetzung der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure nach der empirischen Gleichung



Die von Williamson³⁾ entdeckte Bildung des Sulfurylchlorids tritt nicht schon bei dem Siedepunkt der Chlorsulfonsäure (152—153°), wohl aber bei wenig höherer Temperatur (160—180°) bei 12- bis 14-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre ein⁴⁾ und ist stets von dem Auftreten kleiner, bei höherer Temperatur grösserer Mengen schwefliger Säure und Chlor begleitet; doch führt sie niemals zur völligen Zersetzung der Chlorsulfonsäure nach obiger Gleichung⁵⁾. Zur Erklärung der Reaction nahmen Beckurts und Otto⁵⁾ intermediäre Bildung von Chlor und Dithionsäure resp. schwefliger Säure und Schwefelsäure an, während Heumann und Köchlin⁶⁾ dieselbe

¹⁾ Schreinemaker, Zeitschr. für phys. Chem. 38, 243.

²⁾ Ruff, diese Berichte 34, 1749 [1901].

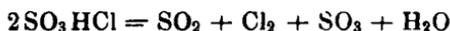
³⁾ Williamson, Journ. für prakt. Chem. 73, 73.

⁴⁾ Behrend, diese Berichte 8, 1004 [1875].

⁵⁾ Beckurts u. Otto, diese Berichte 11, 2060 [1878].

⁶⁾ Heumann u. Köchlin, diese Berichte, 16, 604 [1883].

auf die bei 184° schon fast vollständige Dissociation der Chlorsulfonsäure zurückführen, welche nach der Gleichung



vor sich gehen soll. Die Bildung des Sulfurylchlorids wäre durch das in beiden Fällen angenommene, vorübergehende Vorhandensein von Chlor und schwefliger Säure und deren Vereinigung veranlasst.

Dem gegenüber möchte ich zunächst auf Grund meiner eigenen Versuche Folgendes bemerken:

Bei Temperaturen unter 170° und bis etwa 190° ist das Auftreten wesentlicher Mengen Chlor und schwefliger Säure nicht zu beobachten, doch ist dies mit steigender Temperatur in steigendem Maasse der Fall. Die Reaction führt bei 170° binnen 72 Stunden zu dem Gleichgewicht: 1 Mol. Sulfurylchlorid, 1 Mol. Schwefelsäure, 2.5 Mol. Chlorsulfonsäure und ist umkehrbar, also:



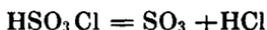
Bedingung für die Umkehrbarkeit ist aber die Verwendung von Schwefelsäuremonohydrat und damit also auch die Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid, welches nach Maignac schon bei 30–40° in Folge theilweiser Dissociation des reinen Hydrats entsteht. Erhitzt man statt des reinen Hydrats, welches durch Zudestilliren der berechneten Menge Schwefelsäureanhydrid zu gewöhnlicher Schwefelsäure gewonnen wurde, gewöhnliche 90-procentige Schwefelsäure mit Sulfurylchlorid auf 170°, so lässt sich zwar das Auftreten von Chlor und schwefliger Säure, nicht aber dasjenige von Chlorsulfonsäure beobachten¹⁾. Hieraus geht hervor, dass nicht schweflige Säure und Chlor, wohl aber Schwefelsäureanhydrid für die Umkehrbarkeit der Reaction von Bedeutung sind.

Die Unhaltbarkeit der Annahme, dass Chlor und schweflige Säure eine Rolle bei der Bildung des Sulfurylchlorids in obiger Reaction spielen, ergibt sich aber definitiv aus folgendem Versuch:

Bei Verwendung von Katalysatoren lässt sich, wie ich zeigen werde, die Bildung des Sulfurylchlorids bei dem Siedepunkt der Chlorsulfonsäure erreichen. Leitet man nun im Dunkeln durch siedende Chlorsulfonsäure einen Strom von Chlor und schwefliger Säure, so wird bei Gegenwart eines Katalysators nicht wesentlich mehr Sulfurylchlorid gebildet, als auch ohne den durchziehenden Gasstrom entstehen würde.

¹⁾ Schwefelsäuremonohydrat und Sulfurylchlorid mischen sich nicht, so lange nicht eine gewisse Menge Chlorsulfonsäure gebildet ist. Die Reaction erreicht ihr Gleichgewicht in Folge dessen erheblich langsamer, als dies von der Chlorsulfonsäure aus geschieht. Ein Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid bewirkt sofortige Lösung des Sulfurylchlorids.

Es erscheint hiernach die von Williams¹⁾ ursprünglich angenommene Dissociation der Chlorsulfonsäure nach der Gleichung:



für die bei der Bildung des Sulfurylchlorids in Betracht kommenden Temperaturen viel wahrscheinlicher, und die Bildung des Chlors und der schwefligen Säure lässt sich dann auf eine weitere, bei höherer Temperatur stärker werdende Umsetzung des Schwefeltrioxyds mit der Salzsäure nach der Gleichung:



oder wohl genauer zu dem Gleichgewicht des Systems (2SO_2 , 2HCl , Cl_2 , O , H_2O) zurückführen.

Es ist also das endgültige Gleichgewicht, welches sich beim Erhitzen der Chlorsulfonsäure herstellt, gleichzeitig dasjenige des Systems $\text{SO}_3 + \text{HCl}$.

Dasselbe findet bei gewöhnlicher Temperatur bis nahe an den Siedepunkt der Chlorsulfonsäure in dieser seine Gleichgewichtslage, bei höherer in einem Gemenge von Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid und Schwefelsäure, und bei noch höherer treten auch Chlor, schweflige Säure und Wasser hinzu. Hiermit scheint mir mit möglichster Annäherung der Beweis erbracht, dass eine Herabsetzung der Bildungstemperatur des Sulfurylchlorids einer Erniedrigung der Dissociationstemperatur der Chlorsulfonsäure entspricht.

Eine solche Erniedrigung nun bis zu deren Siedepunkt lässt sich als Folge des Zusatzes einer ganzen Reihe von Metallsalzen beobachten; dabei ist der quantitative Effect unter sonst gleichen Bedingungen während gleicher Zeiten ein recht verschiedener, wie dies aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Dieselben wurden möglichst gleichmässig so ausgeführt, dass je 50 g Chlorsulfonsäure mit 1 pCt. des betreffenden Metallsalzes (grössere Mengen brachten keine grössere Beschleunigung der Reaction) am Rückflusskühler während einer Stunde gekocht wurden; die Temperatur des Kühlers wurde auf 80° gehalten, die den Kühler uncondensirt passirenden Sulfurylchloriddämpfe (Sdp. 69°) wurden in einem anderen, sehr gut wirkenden Kühler condensirt und in einer durch Eis gekühlten Vorlage aufgefangen. Ich gebe in nachstehender Tabelle unter »gebildete Menge Sulfurylchlorid« die aus der Gewichtszunahme der Vorlage ermittelten Zahlen. Dieselben können auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen, da die grosse Apparatur selbst bei aufmerksamster Bedienung leicht zu kleinen Unregelmässigkeiten Veranlassung gab; doch sind die meisten Zahlen mit nicht sehr erheblichen Schwankungen öfters gewonnen worden. Sie zeigen

¹⁾ Williams, Journ. Chem. Soc. 7, 304.

auf jeden Fall deutlich, wie gradweise verschieden die Wirkung der verschiedenen Katalysatoren ist.

Angewendet 50 g Chlorsulfonsäure.

Katalysator	Zeit	Gebildete Menge
	Minuten	Sulfurylchlorid g
Hg Cl ₂	60	13.0
Hg SO ₄	60	13.0
Hg	60	12.0
Sb Cl ₃	60	7.5
Sb Cl ₅	60	7.5
Sn Cl ₄	60	5.8
Bi Cl ₃	60	3.3
Pt Cl ₄	60	2.5
UO ₂ Cl ₂	60	1.7
Au Cl ₃	60	1.2
Cu SO ₄	60	0.8
W O Cl ₃	60	0.8
Pb Cl ₂	60	0.7
Co SO ₄	60	0.5
Mg Cl ₂	60	0.5
Zn Cl ₂	60	—
Al ₂ Cl ₆	60	—
Fe ₂ Cl ₆	60	—
Ca Cl ₂	60	—
Na Cl	60	—
K SO ₄	60	—

Die intensivste katalytische Wirkung kommt also dem Quecksilber und seinen Salzen zu. Ganz wirkungslos sind die Alkalien, Erdalkalien und die meisten Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

Da die Chlorsulfonsäure sich durch einfache Vereinigung von Salzsäure und Schwefeltrioxyd gewinnen lässt, und Letzteres nach dem Contactverfahren ausserordentlich billig zu erhalten ist, so ist die Darstellung des Sulfurylchlorids aus Chlorsulfonsäure unter Verwendung von Quecksilbersalzen als Katalysatoren eine äusserst einfache und billige und erlaubt, unter Benutzung des oben geschilderten Apparates binnen 2½ Stunden etwa 80 pCt. der angewendeten Chlorsulfonsäure zu zerlegen¹⁾.

Die in gleichen Zeiten zerlegten Mengen Chlorsulfonsäure nehmen während des Erhitzens natürlich rapide ab, wie dies stets bei Reactionen

¹⁾ Das Studium der Frage nach einer billigen und bequemen Ueberführung der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid für technische Zwecke ist aus einer Anregung des Hrn. Prof. Wohl hervorgegangen, welcher das gleiche Problem verfolgt hatte. Das technische Verfahren, welches sich auf die oben mitgetheilten Versuche gründet, ist Gegenstand einer gemeinschaftlichen Patentanmeldung.

der Fall ist, die zu einem Gleichgewicht führen. So beobachtet man z. B. bei Verwendung von 300 g Chlorsulfonsäure:

Zeit	Gebildete Menge	Zerlegte Menge
	Sulfurylchlorid	Chlorsulfonsäure
	g	pCt.
In den ersten 10 Min.	38.5	22.15
» » zweiten » »	24.5	14.10
» » dritten » »	14.5	8.92
» » vierten » »	11.5	6.62
» » fünften » »	8.6	4.95
» » sechsten » »	6.4	3.68

Man wird deshalb gut thun, nach 120 Minuten, d. h. wenn bei gut geleiteter Operation ca. 80 pCt. der Chlorsulfonsäure zerlegt sind, die Destillation zu unterbrechen, alsdann die unzersetzte Chlorsulfonsäure abzudestilliren und von neuem in gleicher Weise zu verarbeiten.

Das zugesetzte Quecksilbersalz destillirt zum Theil mit der Chlorsulfonsäure ab, zum Theil krystallisirt es beim Erkalten aus der Schwefelsäure, sodass es vollständig wiedergewonnen werden kann. Die gebildete Schwefelsäure wird zur Darstellung von Salzsäure aus Kochsalz verwendet, welches mit neuen Mengen Schwefeltrioxyd zu Chlorsulfonsäure vereinigt wird. Es treten also in den Process von neuem stets nur Kochsalz und Schwefeltrioxyd ein, das Quecksilbersalz bleibt erhalten, und die Endproducte sind Natriumsulfat und Sulfurylchlorid, für das sich voraussichtlich, nachdem es so leicht zugänglich geworden ist, umfangreiche technische Verwendung finden wird.

Analyse eines mit Quecksilberchlorid als Katalysator gewonnenen Präparates (Sdp. 69°).

0.4429 g Sbst.: 0.9447 g AgCl.

SO₂Cl₂. Ber. Cl 52.60. Gef. Cl 52.79.

Es liegt hier eine Katalyse vor in dem Sinne, dass die zugefügte Substanz nach Abschluss der Reaction unverändert zurückgewonnen werden kann. Dies gilt für die verwendeten Chloride jedoch nur in demjenigen Grade wie sie katalytisch wirken, und ist nicht uninteressant: Trägt man in kalte, frisch destillierte Chlorsulfonsäure unter Ausschluss von Feuchtigkeit Natriumchlorid ein, so löst es sich unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure und bildet eine dicke Flüssigkeit, aus welcher sich durch Abkühlen und Hinzufügen von Sulfurylchlorid ein Salz abscheiden lässt; dieses wurde mittelst des früher beschriebenen Apparates¹⁾ abfiltrirt, mit frisch destillirtem Sulfurylchlorid gewaschen, bei 90–95° getrocknet und dann analysirt. Es

¹⁾ Ruff, diese Berichte 34, 1756 [1901].

besitzt nahezu¹⁾ die Zusammensetzung des chlorsulfonsauren Natriums: $\text{NaO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$.

2.041 g Sbst.: 1.991 g AgCl , 3.678 g BaSO_4 .

NaSO_3Cl . Ber. Cl 24.13, SO_3 61.75.

Gef. » 25.63, » 57.76.

Das Salz zersetzt sich mit Wasser äusserst heftig unter Bildung von Salzsäure und Natriumbisulfat.

Man sollte erwarten, dass auch das Quecksilber in ähnlicher Weise ein ähnliches Salz bilden würde. Dem ist aber nicht so; ob man Quecksilber-Chlorid oder -Sulfat oder metallisches Quecksilber in kalter oder heisser Chlorsulfonsäure löst, stets erhält man Quecksilberchlorid zurück.

a) Quecksilbersalz aus Quecksilberchlorid und Chlorsulfonsäure:

0.1474 g Sbst.: 0.1575 g AgCl .

HgCl_2 . Ber. Cl 26.20. Gef. Cl 26.43.

b) Quecksilbersals aus Quecksilber und Chlorsulfonsäure:

3.4700 g Sbst.: 0.1409 g Hg_2Cl_2 + 3.3291 g HgCl_2 . — 3.3291 g Sbst.: 2.8522 g HgS .

HgCl_2 . Ber. Hg 73.80. Gef. Hg 73.86.

c) Quecksilbersalz aus Quecksilbersulfat und Chlorsulfonsäure:

1.2340 g Sbst.: 0.0035 g BaSO_4 = 0.0005 g S.

Damit ist nun zwar durchaus nicht erwiesen, dass die Chlorsulfonsäure mit Quecksilber überhaupt kein Salz bilde — dies lässt sich auf anderem Wege, aus Quecksilberchlorid und Schwefeltrioxyd, schon erreichen —, es zeigt aber an dem Beispiel des Quecksilbersulfats, dass die Chlorsulfonsäure ausserordentlich leicht Salzsäure abgibt, d. h. in Schwefelsäureanhydrid und Salzsäure dissociirt, welche letztere mit dem Quecksilber zu dem in kalter Chlorsulfonsäure wenig löslichen Quecksilberchlorid zusammentritt. Die katalytische Wirkung der Quecksilbersalze hängt sicher mit diesem Verhalten eng zusammen; denn der Wirkungswerth der oben genannten Katalysatoren nimmt in demselben Maasse ab, in welchem die Intensität der Salzsäureentwicklung beim Zugeben von deren Chloriden zunimmt.

Uebrigens ist zu bemerken, dass die Schwefelsäure bezüglich der Intensität der Salzsäureentwicklung aus den in Betracht kommenden Katalysatoren sich der Chlorsulfonsäure durchaus analog verhält, sodass es z. B. nicht möglich ist, durch Erhitzen von Quecksilberchlorid mit concentrirter Schwefelsäure etwa Quecksilbersulfat zu erhalten. So wurden auch die bisher bekannten katalytischen Wirkungen der Quecksilbersalze nur in concentrirter Schwefelsäure als Lösungsmittel beobachtet, und zwar einerseits bei der Stickstoffbe-

¹⁾ Jede Spur Feuchtigkeit bewirkt eine Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Bisulfat. Es ist deshalb sehr schwierig, genauere Analysenzahlen zu gewinnen.

stimmung nach Kjeldahl, andererseits bei der der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik patentirten Phtalsäuregewinnung aus Naphtalin — in beiden Fällen beschleunigen sie die oxydirende Wirkung der Schwefelsäure, d. b. deren Zerfall in Schwefligsäure, Sauerstoff und Wasser. Ich hoffe, dass weiteres Studium der Salze der Chlorsulfonsäure mir hierin weitere Aufklärung bringen wird.

Bei der Zersetzung der Chlorsulfonsäure ändert der Katalysator nicht allein die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch das Gleichgewicht: Erhitzt man 85 g Chlorsulfonsäure (50 ccm) 72 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 170°, so findet man durch fractionirte Destillation folgendes Gleichgewicht (Mittel aus 3 Bestimmungen):

A. Mit Katalysator:			B. Ohne Katalysator:		
	g	Mol.		g	Mol.
Sulfurylchlorid . .	27.2	1.07	Sulfurylchlorid . .	23.5	0.92
Chlorsulfonsäure . .	39.7	2.11	Chlorsulfonsäure . .	46.2	2.46
Schwefelsäure . .	18.5	1.0	Schwefelsäure . .	15.8	1.0

Hieraus berechnet sich die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{c_1 c_2}{c^2}$ für A zu 0.239 und für B zu 0.152.

Es ist diese Erscheinung nicht befremdend, weil dadurch, dass der Katalysator sich in der Chlorsulfonsäure löst, das Medium geändert wird, in welcher sich die Reaction abspielt. Sie befindet sich auch im Einklang mit den Beobachtungen anderer Forscher in ähnlichen Fällen, bei welchen es sich um Aenderungen der Reaktionsgeschwindigkeit in wässrigen Lösungen in Folge der Gegenwart von Säuren und Neutralsalzen handelte.

Wird das zu jeder Zeit gebildete Sulfurylchlorid durch Destillation immer wieder entfernt und dadurch das Gleichgewicht wieder aufgehoben, wie dies bei der oben beschriebenen Darstellungsweise derselben der Fall ist, so wird die Zerlegung der Chlorsulfonsäure immer weiter fortschreiten und zwar so lange, bis der durch den Löslichkeitscoefficienten des Sulfurylchloriddampfes in der Schwefelsäure-Chlorsulfonsäure-Mischung bedingte Partialdruck des Sulfurylchlorids mit demjenigen der siedenden Chlorsulfonsäure gleich geworden ist, sodass also eine weitere Trennung der beiden Componenten durch Destillation nicht länger möglich ist. Praktisch ist dieser Punkt, bei welchem wegen der geringen Löslichkeit des Sulfurylchlorids in Schwefelsäure nahezu quantitative Zerlegung der Chlorsulfonsäure stattfinden müsste, nicht erreichbar, weil eine Kühlvorrichtung in solcher Vollkommenheit nicht möglich ist; nach etwa 6-stündigem Kochen beträgt die Ausbeute an Sulfurylchlorid ca. 90 pCt. der theoretisch möglichen.