

Azelainsäure, aber diese sind, wie wir gezeigt haben, nicht die einzigen Produkte. Im Dunkeln nimmt die Ölsäure in Gegenwart von Sauerstoff nur eine geringe saure Reaktion an.

Hrn. Emilio v. Sernagiotto, der uns auch bei Ausführung dieser Arbeit aufs eifrigste unterstützte, sind wir zu Dank verpflichtet.

Bologna, 1. Februar 1914.

93. Otto Ruff und Hans Julius Braun: Über Flußsäure und Fluorsulfonsäure.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 7. Februar 1914.)

A. Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure.

In der Literatur ist die Darstellung der Flußsäure gewöhnlich als glatt nach der Formel:



verlaufend angegeben. Der abdestillierende Fluorwasserstoff wird als wasserhaltig bezeichnet. Näheres über die Ausbeuten an Fluorwasserstoff und über dessen Wassergehalt in Abhängigkeit von der Menge und Konzentration der verwendeten Schwefelsäure scheint aber nicht bekannt zu sein¹⁾, obwohl verschiedene Umstände wie z. B. die ungenügenden Ausbeuten und die lange Destillationsdauer darauf hinweisen, daß der chemische Umsatz kein so einfacher ist, sondern daß sich vielleicht intermediär Zwischenprodukte, z. B. Salze der Fluorsulfonsäure, bilden, deren Bildungsweise von der Menge und Konzentration der angewandten Schwefelsäure wesentlich abhängig ist.

Zur Klärung dieser Verhältnisse wurden Destillationsversuche mit Schwefelsäure wechselnder Menge und Konzentration ausgeführt und einerseits die Ausbeuten an Flußsäure und ihr Gehalt an reinem Fluorwasserstoff bestimmt, andererseits der Destillationsrückstand auf das Vorhandensein von fluorsulfonsaurem Calcium untersucht.

I. Ausbeuten.

Die Destillationen wurden in einem Fraktionierkolben aus Platin von etwa 150 ccm Inhalt ausgeführt, der in einem Ölbad erhitzt

¹⁾ Bezüglich der Literatur s. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb., 7. Aufl., S. 14.

wurde. An das seitliche Ansatzrohr schloß sich ein Liebig-Kühler mit Kühlrohr aus Platin, an dessen Ende ein rechtwinklig nach unten gebogenes Bleirohr angebracht war, welches mit seiner trichterförmigen Erweiterung in eine mit etwa 250—300 ccm Wasser beschickte Gutta-perchaschale tauchte. Die Verbindungsstellen von Platin-Platin wurden mit Schwefel, die von Platin-Blei mit Paraffin abgedichtet. Nach bestimmten Zeiten wurde die Vorlage gewechselt und die absorbierte Flußsäure titrimetrisch bestimmt. Das Anheizen dauerte etwa 15—20 Minuten. Die unten angegebenen Destillationszeiten rechnen immer erst von dem Augenblick an, in welchem an der Mündung des Trichterrohres Dämpfe von Fluorwasserstoff auftraten.

Während der Destillation schied sich gewöhnlich etwas Schwefelblei in der Vorlage ab; gleichzeitig trat Geruch nach Schwefelwasserstoff auf.

Der zur Verwendung gebrachte Flußspat war vorher bei schwacher Rotglut gegläht und fein gepulvert. Dessen Untersuchung ergab Abwesenheit von Kohlensäure und Kieselsäure; die zur Umwandlung in Sulfat nötige Menge Schwefelsäure und der Fluorgehalt entsprachen ziemlich genau den theoretischen. Das Flußspatpulver war so fein, daß auf einem Sieb von 0,08 mm Seitenlänge jeder Masche (entspr. etwa 5500 Maschen pro cm^2) nur 3.3 % größere Teilchen hinterblieben.

Vor Beginn der Destillation wurde das Reaktionsgemisch mit einem Bleistab sehr gut durchgerührt. — Da die Apparatur am Schlusse der Destillation nicht ausgeblasen werden konnte, so blieb sie mit Fluorwasserstoff-Dampf gefüllt; die mitgeteilten Ausbeuten sind deshalb um einen, 0.1 g wohl in keinem Falle übersteigenden Betrag niedriger als die im günstigsten Fall erzielbaren.

Einfluß der Temperatur und Zeitdauer der Destillation.

Angewandt in Versuch 1 und 2 je 25 g CaF_2 + 32.4 g H_2SO_4 von 97% (berechnete Menge).

Tabelle 1.

Ver- such Nr.	Temperatur im Ölbad	Erhalten HF:				% der Theorie (12.82 g)
		nach 1 Std. g	nach weiteren 2 Stdn. g	nach weiteren 4 Stdn. g	insgesamt g	
1	150°	5.0	3.0	2.2	10.2	79.6
2	185—195°	9.15	0.47	—	9.62	75.0

Durch Erhöhung der Temperatur wird also die zur Destillation der Säure nötige Zeit wesentlich verkürzt. Mit dem Fluorwasserstoff

waren in beiden Versuchen je etwa 1 g Wasser übergegangen, im Rückstand aber in allen Fällen diejenigen Mengen von Calciumsulfat, Calciumfluorid und Schwefelsäure hinterblieben, welche nach den Ausbeuten an Fluorwasserstoff und Wasser zu erwarten waren. Ein Teil der im Rückstand verbliebenen Schwefelsäure war, wie ein dritter Versuch 2 bewies, welcher bei etwa 150° ausgeführt worden war und hinsichtlich der Ausbeuten mit Versuch 1 übereinstimmte, in Form von fluorsulfonsaurem Salz gebunden; dessen Menge (über die Bestimmungsform s. u.) entsprach etwa 0.67 g HF.

In dem ersten Destillat des ersten Versuches fanden sich 0.0125 g H_2SO_4 , in allen übrigen Destillaten nur Spuren davon.

Die Analyse der Destillate wurde derart ausgeführt, daß der Inhalt der Vorlagen in einen paraffinierten Meßkolben gespült wurde, aus welchem mit einer paraffinierten Pipette aliquote Teile herausgenommen, mit 1-n. NaOH übersättigt und dann mit 1-n. HCl zurücktitriert wurden. Ein anderer Teil wurde zur Bestimmung der Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdampft; die etwa bleibende Schwefelsäure wurde mit 1-n. NaOH titriert.

Einfluß der Schwefelsäure-Menge und Schwefelsäure-Konzentration.

Angewandt in Versuch

- 4: 25 g CaF_2 + 48.6 g H_2SO_4 von 97% ($1\frac{1}{2}$ -faches der berechneten Menge).
 5: 25 » » + 35.0 » » » 89.7% (berechnete Menge).
 6: 25 » » + 52.5 » » » 89.7% ($1\frac{1}{2}$ -faches der berechneten Menge).
 7: 25 » » + 39.1 » » » 80.4% (berechnete Menge).
 8: 25 » » + 58.7 » » » 80.4% ($1\frac{1}{2}$ -faches der berechneten Menge).

Ölbad-Temperatur in allen Fällen 180—240°.

Tabelle 2.

Ver- such Nr.	nach 1 Std. g	nach weiteren 2 Stdn. g	Erhalten HF:		
			nach weiteren 1—4 Stdn. g	insgesamt g	% der Theorie (12.8)
4	10.3	0.4	0.2 (4h)	10.9	85.0
5		10.35	0.34 (3h)	10.69	83.4
6		10.40	0.22 (1.5h)	10.62	82.8
7		8.72	2.17 (2.5h)	10.89	85.0
8		10.58	—	10.58	82.7

Durch die Anwendung eines Schwefelsäure-Überschusses wurde also die Geschwindigkeit der Zersetzung bei der 97-prozentigen und 80.4-prozentigen Säure wesentlich vergrößert, im ersten Fall auch die Ausbeute gesteigert; dagegen war die Verwendung eines solchen Überschusses bei der 89.8-prozentigen Säure ohne merkbaren Einfluß

Von erheblicher Bedeutung für die Zersetzungsgeschwindigkeit erscheint die Konzentration der Schwefelsäure. Bei Anwendung der theoretisch nötigen Säuremenge erhält man nach 3 Stdn. Destillation bei einer 97-prozentigen Säure etwa 75,0, bei einer 89,7-prozentigen etwa 81%; aber bei einer 80,4-prozentigen Säure nur noch etwa 68% der Theorie an Fluorwasserstoff. Nur durch eine entsprechende Verlängerung der Destillationszeit oder Verwendung eines Schwefelsäure-Überschusses läßt sich auch im letzteren Fall die Ausbeute zu einer befriedigenden gestalten.

Die mit dem Fluorwasserstoff übergegangenen Wassermengen waren: bei Versuch 4: etwa 1,6 g, Versuch 5: 3,6 g, Versuch 6: 5,4 g und noch mehr in den Versuchen 7 und 8. Der Rückstand war bei den Versuchen 1—6 immer teigartig, bei Versuch 7 und 8 ein fester, harter Gipskuchen.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß man bei der Darstellung von wäßriger Flußsäure aus Flußspat am besten eine etwa 90-prozentige Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,820 verwendet; von dieser genügte die theoretisch nötige Menge, um unter den hier eingehaltenen Bedingungen schon nach dreistündigem Erhitzen auf etwa 200° Außentemperatur etwa 81% der theoretisch möglichen Ausbeute abdestillieren zu lassen. Durch weiteres, etwa vierstündiges Erhitzen war keine erhebliche Steigerung dieser Ausbeute mehr möglich (nur ca. 3—5%).

Zur Herstellung etwas größerer Mengen Flußsäure empfehlen wir den von Hempel¹⁾ beschriebenen Apparat aus Eisen in welchem wir auf 1 kg feingepulverten Flußspat z. B. 1300 g einer 90-prozentigen Schwefelsäure (der Theorie entsprechend) verwendeten. Flußspat und Schwefelsäure werden mit einem Blei- oder Holzstab gut gemischt; dann heizt man auf einem Fletcher-Brenner langsam an, so daß die Säure nach etwa 1/2 Stunde aus dem bis dahin trocken gehaltenen, vorgelegten Bleizylinder abzutropfen beginnt. berieselt den Zylinder nun mit Wasser und unterhält das Feuer in gleicher Stärke etwa 4 Stunden.

Der Rückstand läßt sich aus der Retorte leicht entfernen²⁾.

II. Gehalt an reinem Fluorwasserstoff.

Ein besonderes Interesse bot die Frage, bis zu welchem Betrag der Gehalt der abdestillierenden Säure an reinem Fluorwasserstoff gesteigert werden, bezw. inwieweit solche Säure als Ersatz für die

¹⁾ B. 18, 1438 [1885].

²⁾ Wir haben ihn meist mit etwas Wasser oberflächlich abgespült, mit Sodalösung aufgeköcht und dann sofort aus der Retorte herausgespült.

wasserfreie Säure aus Kaliumbifluorid z. B. bei der Darstellung von Fluor Verwendung finden könnte.

Es wurde deshalb in einer ähnlichen Apparatur, wie der eben beschriebenen die Konzentration der übergehenden Säure untersucht. Das rechtwinklig nach unten gebogene, trichterförmig erweiterte Bleirohr war hier durch ein ebenfalls gebogenes, dünnes Platinrohr ersetzt, welches in ein gegen Feuchtigkeit geschütztes Platinfläschchen mündete. Letzteres wurde während der Destillation in einem Dewar-Zylinder mit flüssiger Luft gekühlt. Es wurden 4 Versuche angestellt. Sie galten der Ermittlung der günstigsten Zeitdauer der Destillation. Temperatur des Ölbad und Schwefelsäure-Konzentration.

Erster Versuch: 25 g CaF_2 + 32.4 g H_2SO_4 von 97% (ber. Menge). Die Ölbad-Temperatur wurde binnen 25 Minuten auf etwa 180° gesteigert, 35 Minuten so gehalten und dann im Verlaufe von etwa 1 1/2 Stunden bis auf 210° gebracht. (Temperatur im Kolben 60—105°.) Ausbeute: 7.00 g Destillat enthaltend 88.9% HF; etwas war durch Undichtwerden der Apparatur während des Destillierens verloren gegangen.

Das in der 97-prozentigen Schwefelsäure enthaltene Wasser war also in der Hauptmenge mit überdestilliert.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß das verschlossene Platinfläschchen, nachdem es annähernd Zimmertemperatur angenommen hatte, gewogen und dann wieder mit flüssiger Luft abgekühlt wurde. Der Inhalt wurde dann nach und nach mit Eisstückchen versetzt, die ebenfalls durch flüssige Luft stark abgekühlt waren. Dann ließ man den Inhalt des Fläschchens auftauen, den man nun ohne Verluste beliebig verdünnen konnte. Trotz dieser Maßnahmen gelang es nicht vollkommen, geringe Verluste an Flußsäure (maxim. 0.005 g) zu vermeiden, so daß die günstigstenfalls erzielbaren Konzentrationen vielleicht noch ein wenig höher sein dürften, als unsere Zahlen angeben.

In einem Teil der Flußsäurelösung wurde der Säuregehalt titrimetrisch ermittelt, in einem andren nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade der Schwefelsäuregehalt. Der letztere war seiner geringen Menge wegen meist nicht bestimmbar; nur in dem Destillat des 4. Versuchs fanden sich 0.035 g Schwefelsäure, welche von dem erst ermittelten Säuregehalt in Abzug gebracht worden sind.

Zweiter Versuch: 25 g CaF_2 + 32.4 g H_2SO_4 von 97% wie zuvor. Das Destillat wurde in zwei Teilen aufgefangen, der erste Teil innerhalb 1 Stunde 52 Minuten, bis etwa 190° (Temperatur im Kolben 65—107°) mit 2.56 g, enthaltend 94.2% HF; der zweite Teil innerhalb weiterer 2 1/2 Stunden bei 200—215° (Temperatur im Kolben 90—116°) mit 2.61 g Destillat, enthaltend 71.9% HF.

Dritter Versuch: 25 g CaF_2 + 31.4 g H_2SO_4 von etwa 97.5% (etwas konzentrierter als zuvor). Erster Teil aufgefangen binnen 1 Stde. 15 Min. bis etwa 186° (Temperatur im Kolben 78—97°) 7.42 g Destillat mit 95.4% HF. Zweiter Teil aufgefangen binnen 1 Stunde 19 Minuten. Schlußtemperatur 234° (Temperatur im Kolben etwa 112°) 0.67 g Destillat mit 78.0% HF.

Vierter Versuch: 25 g CaF_2 + 31.3 g H_2SO_4 mit 1.5% Anhydrid. Temperatur innerhalb 30 Minuten auf etwa 175°, dann in weiteren 45 Minuten auf 185° (Kolbentemperatur 53–66°).

Ausbeute 6.14 g Destillat mit 95.5% HF und 0.57% H_2SO_4 .

Die Versuche zeigen, daß man zu Beginn der Destillation und bei einer 185° nicht übersteigenden Temperatur eine konzentriertere Säure erhält, als gegen Ende und bei höherer Temperatur, sowie auch, daß man mit einer 97.5–100-prozentigen Schwefelsäure mit Sicherheit eine wenigstens 95-prozentige Flußsäure mit einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie erhalten kann. Der Partialdampfdruck des Wasserdampfes über so hochkonzentrierter Flußsäure scheint noch kleiner zu sein, als derjenige über 100-prozentiger Schwefelsäure.

Zur Darstellung einer etwa 95-prozentigen Flußsäure in größerem Maßstabe (etwa 250 g auf einmal) empfehlen wir die Verwendung eines etwa 3 l haltenden Dampftopfs aus Gußeisen, wie solche in Küchenwarengeschäften zu haben sind. Auf diesem sitzt aufgeschliffen und durch einen Bügel festgehalten, ein Deckel mit einem Sicherheitsventil und einem Hahn. An Stelle des letzteren schraubt man ein eisernes Rohr von etwa 1 1/2 cm lichtigem und 2 cm äußerem Durchmesser und 15 cm Länge ein, welches oben eine Muffe trägt. In die Muffe setzt man ein 1 m langes Bleirohr von 2 cm Durchmesser ein und dichtet die Verbindungsstelle mit einer Paste aus Mennige und Schwefelsäure. Über das Rohr zieht man einen Kühlermantel von etwa 50 cm Länge, biegt es etwa 10 cm dahinter nach unten und schiebt über das Ende bis etwa 10 cm von unten einen doppelt durchbohrten, mit Paraffin durchtränkten Kork, welcher zu einer aus einem 5 cm weiten Bleirohr gefertigten Bleiflasche von etwa 20 cm lichter Höhe paßt und in der zweiten Durchbohrung ein etwa 20 cm langes, mehrfach gebogenes Bleirohr von etwa 0.5 cm Durchmesser trägt. Letzteres vermittelt den Druckausgleich mit der Außenluft, ohne der Feuchtigkeit allzuviel Zutritt zu gestatten. Die Bleivorlage steht in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz.

Der gußeiserne Topf wird, damit keine Überhitzung eintritt, in einem tiefen Sandbad aus starkem Eisenblech auf einem Fletcher-Brenner erhitzt. Die Temperatur des Sandbades soll an der unteren Topfkante 185° nicht überschreiten.

Im übrigen arbeitet man, wie wir dies eben bei der Darstellung der wäßrigen Flußsäure angegeben haben.

Die Ausbeute an 95-prozentiger Flußsäure beträgt etwa 60% der Theorie; sie kann in der Bleivorlage, welche von ihr stark angegriffen wird, nicht aufbewahrt werden, muß zu diesem Zweck vielmehr in Kupferbomben umgefüllt werden. Die Säure eignet sich z. B. zur Darstellung von Titan-tetrachlorid nach dem von dem einen von uns angegebenen Verfahren¹⁾.

¹⁾ B. 36, 1777 [1903].

III. Die Fluorsulfonsäure im Rückstand.

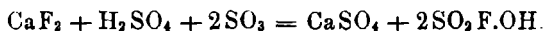
Da bei den unter I beschriebenen Versuchen im wesentlichen verlustfrei gearbeitet und trotzdem nie mehr als etwa 85% der theoretischen Flußsäuremenge erhalten worden waren, mußten die restlichen 15% im Rückstand verblieben sein. Sie waren darin zum Teil, jedenfalls, in Form von unzersetztem Calciumfluorid enthalten¹⁾; in den bei der Verwendung von 97- und höher prozentiger Schwefelsäure gebliebenen Destillationsrückständen aber außerdem auch noch in Form eines in Wasser löslichen Salzes, welches seinen Eigenschaften zufolge kaum etwas anderes als fluorsulfonsaures Calcium sein konnte.

Die Untersuchung wurde derart ausgeführt, daß ein Teil des Kolbenrückstandes unter Berücksichtigung der leichten Hydrolysierbarkeit der fluorsulfonsauren Salze schnell mit Eisstückchen und einer Lösung von CaCl_2 versetzt und darauf filtriert wurde. Die gebildete Salzsäure wurde mit Sodalösung abgestumpft; dann erhitze man die Lösung auf dem Wasserbade, filtrierte den Niederschlag ab und glühte ihn, nachdem er zuvor bei etwa 400° getrocknet worden war. Der geglühte Rückstand wurde zweimal mit verdünnter Essigsäure eingedampft, dann mit wenig heißem Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filter wurde wieder wie vorhin getrocknet, geglüht und gewogen. Eine zweite Wägung geschah nach dem Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Bei Versuch A₃ wurde die Analyse des Rückstandes quantitativ durchgeführt. Von dem Gesamtrückstand (50.2 g) wurden 5.7 g untersucht. Es wurden 0.2310 g $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ erhalten; die Gewichtszunahme nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 betrug 0.1162. Nach der Gleichung $\frac{136-78}{78} = \frac{0.1162}{x}$ errechneten sich 0.1563 g CaF_2 , oder 0.076 g HF oder 0.70 HF im Gesamtrückstand, welche als Fluorsulfonsäure im Kolben geblieben waren, d. h. also rund 5½% der vorhandenen Flußsäure.

B. Fluorsulfonsäure aus Flußspat und Schwefelsäure.

Wenn man, wie bisher beschrieben, Flußspat mit Schwefelsäure destilliert, aber eine stark anhydridhaltige Säure verwendet, so erhält man keinen Fluorwasserstoff mehr, sondern Fluorsulfonsäure nach der Gleichung



Diesen Versuch hat der eine von uns gemeinschaftlich mit O. Johannsen bereits vor etwa 10 Jahren ausgeführt, indem er 40 g Fluß-

¹⁾ Es mag sein, daß man bei Verwendung noch feineren Flußspat-Pulvers in derselben Zeit eine noch etwas weiter gehende Zersetzung des Flußspats erreichen kann.

spat und 100 g Schwefelsäure von etwa 60 % freiem Schwefelsäureanhydrid-Gehalt destillierte und hierbei eine auf den Schwefelsäureanhydrid-Gehalt berechnete, fast theoretische Ausbeute an Fluorsulfonsäure erhielt.

Die Ausgangsstoffe wurden in einer Platinretorte gemischt und diese nach kurzem Stehen, unter langsamer Steigerung der Temperatur, in einem Ölbad derart erhitzt, daß die Destillation der Fluorsulfonsäure nach 1—2 Stunden praktisch beendet war. Die übergegangene Säure wurde rektifiziert, und hierbei wurden etwa 70 g einer zwischen 160—170° siedenden Fluorsulfonsäure aufgefangen. Die Arbeit litt besonders dadurch, daß die Schiffe des Platinapparats und die Schwefeldichtungen nicht dicht zu bekommen waren.

Ausbeute also fast 95 % der Theorie (auf Schwefelsäureanhydrid berechnet).

In der Absicht, auch für die Darstellung der Fluorsulfonsäure, ähnlich wie oben für die Darstellung der Flußsäure, die günstigsten Bedingungen zu finden, haben wir die beiden folgenden Versuche angestellt. Bei dem oben erwähnten Versuch fand ein kleiner Überschuß von Schwefelsäure und ein größerer von Flußspat Verwendung (auf 60 g SO_2 wären theoretisch 36.7 g H_2SO_4 und 29.3 g Flußspat erforderlich gewesen). Nunmehr sollte noch festgestellt werden, ob die Ausbeute durch einen Überschuß an Schwefelsäure günstig oder ungünstig beeinflusst wird.

Die Ausführung der Destillationen geschah in der bereits bei der Darstellung der Flußsäure (Vergl. A, II) beschriebenen Platinapparatur. Dagegen konnte die Kühlung der Vorlage mit flüssiger Luft in Anbetracht des hohen Siedepunktes der Fluorsulfonsäure (ca. 162°) unterbleiben. Verwendung fanden bei dem

1. Versuch: 25 g CaF_2 + 108 g rauchende Schwefelsäure mit 51 % Anhydrid, entsprechend 55 g SO_2 + 53 g H_2SO_4 .

2. Versuch: 25 g CaF_2 + 147.4 g rauchende Schwefelsäure mit 34.8 % Anhydrid, entsprechend 51.3 g SO_2 und 96.1 g H_2SO_4 .

Theoretisch erforderlich wären in beiden Fällen 51.3 g SO_2 und 31.4 g H_2SO_4 , entsprechend 82.7 g einer 60.2-prozentigen rauchenden Schwefelsäure gewesen und hätten eine Ausbeute von 64.2 g Fluorsulfonsäure geben müssen.

Um Klumpenbildung zu vermeiden, wurde der Flußspat in die Säure eingetragen und in dieser mit einem Bleistab verrührt; unter lebhafter Wärmeentwicklung trat hierbei die Reaktion ein.

Beim ersten Versuch wurde die Temperatur des Ölbadest erst langsam, d. h. im Verlaufe von etwa $4\frac{1}{2}$ Stunden auf etwa 258° (Innentemperatur etwa 190°) gebracht und hierbei eine erste Fraktion von 43.8 g erzielt; dann wurde das Ölbad entfernt und mit freier Flamme weiter erhitzt, bis die Innentemperatur etwa 300° erreicht hatte und 16.6 g Destillat übergegangen waren (zweite Fraktion). Die Hauptmenge der Fluorsulfonsäure fand sich in der ersten Fraktion

und war bei etwa 200—250° Ölbad- bzw. 160—190° Innentemperatur übergegangen; sie ergab bei der weiteren Fraktionierung 37.6 g einer zwischen 162—170° übergehenden Fluorsulfonsäure. In der zweiten Fraktion fanden sich nur noch 6.1 g Fluorsulfonsäure; der Rest bestand aus Schwefelsäure. Die Gesamtausbeute erreichte somit rund 68 % der theoretischen.

Die aus beiden Fraktionen erhaltene Säure wurde analysiert. Ein aliquoter Teil der mit der nötigen Vorsicht in Wasser gelösten Säure wurde auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende Schwefelsäure titriert.

Die erste Fraktion ergab einen Gehalt von 80.4 % Schwefelsäureanhydrid; die zweite Fraktion einen solchen von 80.5 % (berechnet 80.1 %).

Zweiter Versuch. Da beim Mischen des Flußspats mit der weniger anhydrid-haltigen Schwefelsäure eine wesentlich geringere Wärmeentwicklung festzustellen war, als bei den Versuchen mit den anhydrid-reicheren Säuren, wurde das Gemisch zunächst 4 Stunden sich selbst überlassen und dann etwas rascher als beim vorbegehenden Versuch destilliert.

Die Ölbad-Temperatur wurde im Verlaufe von 2 Stunden auf etwa 320° gebracht (Innentemperatur bis 230°); dabei destillierten als erste Fraktion 46.4 g, welche 36 g Fluorsulfonsäure mit einer Siedetemperatur von 162—170° ergaben.

Beim Erhitzen über freier Flamme entwichen gegen 250° Innentemperatur Anhydriddämpfe, und es destillierten bis 336° 59.1 g einer Säure, die fast nur aus Schwefelsäure bestand.

Die Gesamtausbeute erreichte hier somit nur etwa 56 % der Theorie. Die Analyse der aus der ersten Fraktion erhaltenen Fluorsulfonsäure ergab 80.4 % Schwefelsäureanhydrid.

Die besten Ausbeuten an Fluorsulfonsäure erzielt man somit bei Verwendung einer wenigstens 50—60-proz. anhydrid-haltigen Säure und eines auf den Anhydridgehalt berechneten Überschusses von Flußpat: der Schwefelsäuregehalt reicht auch noch bei einer 60-prozentigen anhydrid-haltigen Säure aus, um eine vollständige Umwandlung des Anhydrids in Fluorsulfonsäure zu gewährleisten.

Wir empfehlen hiernach das folgende Verfahren zur Darstellung von Fluorsulfonsäure:

Da Flußeisen, wie wir festgestellt haben, von Fluorsulfonsäure nur wenig angegriffen wird, kann die Darstellung der Fluorsulfonsäure in einer geschmiedeten eisernen Retorte vorgenommen werden, welche z. B. aus einem Schutzrohr mit verschweißtem Boden für Schieß-

rohre¹⁾ hergestellt wird. Für die nachstehend genannten Mengen genügt ein Rohr von etwa 150 ccm Inhalt, d. h. von etwa 150 mm Höhe bei 36 mm Durchmesser. Es wird oben durch einen aufzuschraubenden Deckel verschlossen, in welchem ein Gasrohr von etwa 5 mm lichter Weite eingesetzt ist. Das Rohr wird schräg nach unten abgelenkt; über dessen Ende wird ein Kühlmantel gezogen.

In die Retorte kommen 100 g rauchende Schwefelsäure mit 60 % Schwefelsäure-anhydrid, und dabinein rührt man mit einem Eisendraht 40 g Flußspat; die Retorte wird verschlossen, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen und dann im Ölbad im Verlaufe von etwa 2 Stunden derart bis auf etwa 250° Außentemperatur erhitzt, daß die Säure aus dem gekühlten Rohr in die Vorlage, welche gleichfalls aus Eisen bestehen kann, gleichmäßig abtropft.

Das Übergangene kommt, nachdem die Retorte gereinigt worden ist, in die Retorte zurück und wird erneut destilliert; es wird hierbei aber nur das zwischen 165 und 200° (Ölbad-Temperatur) Übergehende aufgefangen; das vorher Übergehende wird verworfen.

Die erhaltene Säure enthält nur sehr wenig Eisen²⁾. Wird sie vollkommen eisenfrei verlangt, muß sie aus Platin destilliert werden. Die reine Fluorsulfonsäure siedet unter Atmosphärendruck bei 162.6° und ist, wie in der folgenden Arbeit noch insbesondere dargetan werden soll, außerordentlich temperaturbeständig. Reduzierende Stoffe zersetzen sie zu Schwefeldioxyd und Fluorwasserstoff.

Mit festem Natriumchlorid oder -fluorid gibt sie unter stürmischer Entwicklung von Chlor- bzw. Fluorwasserstoff fluorsulfonsaures Natrium; gefällte Kieselsäure wird unter stürmischer Entwicklung von Siliciumtetrafluorid gelöst, dagegen zeigen Quecksilberfluorid und Siliciumtetrachlorid keine sichtbare Reaktion.

Zusammenfassung.

1. Bei der Darstellung von wäßriger Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure ist es am vorteilhaftesten, eine etwa 90-prozentige Schwefelsäure zu verwenden.

2. Mit einer 97—100-prozentigen Schwefelsäure läßt sich bei einer Ausbeute von etwa 60 % zwar eine 95—96-prozentige Flußsäure gewinnen, aber keine wasserfreie.

3. In den Destillationsrückständen findet sich neben Calciumsulfat und unverändertem Calciumfluorid auch etwas fluorsulfonsaures Calcium.

¹⁾ Die Böden der Rohre sind häufig nur gelötet.

²⁾ In einem Versuch wurden 4.5 g Fluorsulfonsäure in einem Stahlzylinder 1 Stunde lang auf 150° gehalten. Die Säure bedeckte etwa 2.5 qcm und nahm 0.7 mg Eisen auf.

4. Aus rauchender Schwefelsäure und Flußspat erhält man Fluorsulfonsäure. Die Ausbeuten sind bei größerem Anhydridgehalt der Schwefelsäure größer, als bei kleinerem. Eine nahezu theoretische Ausbeute gibt eine Schwefelsäure mit etwa 60% Anhydrid; eine solche enthält die zur Bildung der Fluorsulfonsäure nötige Schwefelsäure nur in sehr geringem Überschuß.

5. Es werden Vorschriften zur Darstellung von wäßriger und von etwa 95-prozentiger Flußsäure, sowie zur Darstellung von Fluorsulfonsäure mitgeteilt.

94. Otto Ruff: Zur Kenntnis der Fluorsulfonsäure.

[Aus dem Anorgan. und Elektrochem. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 7. Februar 1914.)

Die vorstehende Arbeit gibt mir Veranlassung, noch über einige weitere, 9—10 Jahre zurückliegende Versuche mit der Fluorsulfonsäure zu berichten, welche ich gemeinschaftlich mit Wilhelm Plato und Otto Johannsen angestellt habe. Es handelte sich hierbei zunächst um die Darstellung fluorsulfonsaurer Salze, insbesondere des fluorsulfonsauren Natriums, und dann auch um die Frage, ob sich die Fluorsulfonsäure zur Darstellung von Sulfuryl-, Chromyl- und Manganylfluorid verwerten lassen würde.

Hinsichtlich der letzterwähnten Frage haben sich zwar unsere Erwartungen nicht erfüllt; unsere Versuche führten aber doch zu Ergebnissen, die heute im Hinblick auf die Mitteilungen von Wilhelm Traube¹⁾ auch über unser Laboratorium hinaus einigem Interesse begegnen dürften.

Fluorsulfonsaures Natrium.

Die Darstellung von fluorsulfonsaurem Natrium, welches Wilhelm Traube¹⁾ aus NaF und SO₂ bereitet hat, gelingt aus Fluorsulfonsäure in einfachster Weise wie folgt:

50 g Fluorsulfonsäure und 92.2 g fein gepulvertes und geglühtes Natriumchlorid werden in einer Platinretorte vermischt; dabei erwärmt sich die Mischung stark unter stürmischer Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Nun erhitzt man die Retorte am Rückflußkühler im Ölbad auf etwa 230° (Ölbad-Temperatur) während etwa 1/2 Stunde und kann dann nach dem Erkalten den Salzkuchen aus der Retorte unschwer entfernen oder aber auch in der Retorte über freier Flamme

¹⁾ B. 46, 2513, 2525 [1913].