

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 Traube<sup>1)</sup> auch über unser Laboratorium hinaus einigem Interesse begegnen dürften.

#### Fluorsulfonsaures Natrium.

Die Darstellung von fluorsulfonsaurem Natrium, welches Wilhelm Traube<sup>1)</sup> aus NaF und SO<sub>2</sub> 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

<sup>1)</sup> B. 46, 2513, 2525 [1913].

schmelzen und in einen eisernen Mörser ausgießen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Salz enthält noch Spuren Chlornatrium. Um es von diesem zu befreien, kocht man es mit der drei- bis vierfachen Menge absolutem Alkohol auf und filtriert die heiße Lösung von ungelöst bleibendem Kochsalz rasch ab. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Salz aus der Lösung in Form irisierender Blättchen oder Nadeln oder eines dicken Salzbreis aus, der sich aber nur schwer absaugen läßt. Wir haben ihn deshalb früher auf Ton gestrichen und im Exsiccator getrocknet, fanden es jetzt aber<sup>1)</sup> nach dem Vorgang W. Traubes<sup>2)</sup> besser, ihn aus der alkoholischen Lösung mit Äther zu fällen.

Die Analyse des Salzes entspricht der Formel  $\text{SO}_2\text{FONa}$ :

0.3843 g Stbst.: 0.2237 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entspr. 18.82 % Na (ber. 18.85 % Na).

Die Eigenschaften des Salzes entsprechen denjenigen des von Wilhelm Traube beschriebenen, mit dem es sonach als identisch anzusehen ist.

#### Versuche zur Darstellung von Sulfurylfluorid aus Fluorsulfonsäure.

Nach Thorpe und Kirmann<sup>3)</sup> soll sich siedende Fluorsulfonsäure entsprechend der Gleichung:



in Sulfurylfluorid und Schwefelsäure spalten.

Um diese Behauptung zu prüfen, haben wir folgende Versuche angestellt:

1. 50 g frisch destillierter Fluorsulfonsäure wurden in einer Platinretorte mit schräg gestelltem Rückflußkühler aus Platin (alle Teile sorgfältig in einander geschliffen, da Dichtungsmittel der Fluorsulfonsäure gegenüber nicht standhalten) 6 Stunden im Sieden erhalten. Die aus dem Kühler etwa entweichenden Gase hatten nach einander ein gut paraffiniertes Glasrohr, gefüllt mit erbsengroßen Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium (zur Beseitigung von nicht zersetzter Fluorsulfonsäure und von Flußsäure), eine Glasvorlage in einer Kältemischung von  $-15^\circ$ , eine weitere, durch flüssige Luft-Alkohol-Mischung auf  $-64^\circ$  gekühlte und eine dritte, allein durch flüssige Luft gekühlte zu passieren, ehe sie schließlich durch ein Trockenrohr ins Freie traten. Nur in der letzten dieser Vorlagen sammelten sich Spuren eines Kondensats; dieses aber bestand aus Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff, welch letzterer wohl durch Umsetzung der zu Beginn des Versuches mit der Luft aus der Retorte austretenden Fluorsulfonsäure-Dämpfe mit dem vorgelegten Chlorcalcium entstanden war.

<sup>1)</sup> Es hat mich hierbei Hr. Dr. Braun unterstützt.

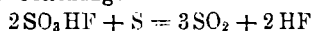
<sup>2)</sup> Wilhelm Traube, loc. cit.

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 3, 63 [1893].

2. In der eben beschriebenen Versuchsanordnung wurde die Retorte mit einem Zuleitungsrohr aus Kupfer für trockne, kohlenensäure-freie Luft versehen und der Kühlermantel über dem Kühlerrohr durch einen Widerstandssofen ersetzt. An den letzteren schloß sich erst eine kupferne Vorlage zur Verdichtung der Fluorsulfonsäure-Dämpfe und an diese dann die übrige Apparatur an. Zur Dichtung der Metallteile bezw. ihrer Schiffe in einander wurde geschmolzener Schwefel benutzt, der während der Versuche mehrfach zu Undichtigkeiten Veranlassung gab.

50 g Fluorsulfonsäure wurden im Verlaufe von 1–2 Stunden durch den Apparat destilliert; weder bei 500–600°, noch bei etwa 900° wurden irgendwie erhebliche Mengen von Gas gebildet, vielmehr fand sich die ganze Menge der Fluorsulfonsäure unverändert wieder in der Kupfervorlage. Die geringen Mengen Kondensat, welche sich auch hier wieder in der letzten Vorlage gesammelt hatten, bestanden aus Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Das letztere aber war nur infolge einer Reaktion des bei den Dichtungen verwendeten Schwefels mit der Fluorsulfonsäure entstanden. Es ergibt sich dies aus dem folgenden Versuch, für den wir genau dieselbe Versuchsanordnung, wie für den ersten benutzt haben.

3. In der Platinretorte wurden 15 g Fluorsulfonsäure mit 5 g fein gepulvertem Schwefel 5 Stunden lang gekocht; etwa die Hälfte Schwefel wurde hierbei verflüchtigt. In der ersten und zweiten Vorlage hatte sich dafür reines Schwefeldioxyd, in der dritten Chlorwasserstoff gesammelt. Der letztere war durch Umsetzung des bei der Reaktion des Schwefels mit der Fluorsulfonsäure, entsprechend der Gleichung:



gebildeten Fluorwasserstoffs mit dem Chlorcalcium des vorgelagerten Rohrs gebildet worden.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die Fluorsulfonsäure im Gegensatz zu den Angaben von Thorpe und Kirman eine außerordentlich temperaturbeständige Verbindung ist, welche selbst bei 900° noch keine Zersetzung erfährt, des weiteren aber auch, daß diese Verbindung durch Schwefel schon bei ihrer Siedetemperatur zu Schwefeldioxyd und Fluorwasserstoff zersetzt wird.

Es mag hinzugefügt werden, daß auf siedende Fluorsulfonsäure und Fluorsulfonsäure-Dämpfe in ähnlicher Weise auch andre Reduktionsmittel wirken, wie z. B. Blei und organische Substanzen.

#### Versuche zur Darstellung von Chromylfluorid (A) und Manganylfluorid (B).

A. Nach älteren Literaturangaben<sup>1)</sup> entsteht ein Chromfluorid der Zusammensetzung  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  oder  $\text{CrF}_6$  als Gas oder als leicht siedende blutrote Flüssigkeit beim Erhitzen von Kaliumbichromat oder

<sup>1)</sup> Dumas, A. ch. [2] 31, 435; Unverderben, N. Journ. Pharm., 1824. Rose, P. A. 27, 565. Berzelius' Lehrbuch. Olivieri, G. 6, 218.

Bleichromat mit Calciumfluorid und Schwefelsäure. Bei der Nachprüfung dieser Angaben erhielten wir einen in fester Form roten, bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoff, der beim Austritt in die Luft hellrote, schneeige Flocken bildete, wobei gleichzeitig ein weißer, glasätzender Dampf auftrat. Die Ausbeute war aber so gering, daß eine Untersuchung dieses empfindlichen Stoffes praktisch ausgeschlossen war. Sie wurde wesentlich besser, als wir statt Flußspat und Schwefelsäure Fluorsulfonsäure verwandten. Da diese mit Natriumchromat sehr heftig reagierte, und da durch die Wärmeentwicklung die unbekannt Verbindung offenbar zerstört wurde, benutzten wir für unsere Versuche Kaliumbichromat und Chromtrioxyd. Diese wurden unter guter Kühlung in die in einer Platinretorte befindliche Fluorsulfonsäure eingetragen. Auf die Retorte setzten wir ein mit Kühlmantel versehenes Platinrohr, und an dieses schloß sich eine durch eine Kältemischung gekühlte Platinvorlage an. Beim Erwärmen der Fluorsulfonsäure entwickelte sich das chromhaltige Gas und destillierte zusammen mit Fluorwasserstoff in die Vorlage. Um den Fluorwasserstoff zu entfernen, leiteten wir das Gas durch ein Platinrohr mit Koks, welcher mit Titan-tetrachlorid getränkt war, oder auch über Natriumfluorid und verdichteten es dann erneut in einer zweiten Vorlage aus Platin. So erhielten wir aus 10–20 g Kaliumbichromat oder Chromtrioxyd bis zu 1 g der gasförmigen Verbindung. Sie erwies sich aber nicht als einheitlich; sei es nun, daß sie sich rasch freiwillig zersetzte, was uns am wahrscheinlichsten erscheint, sei es, daß von vornherein zwei verschiedene Stoffe neben einander gebildet wurden.

Unser Kondensat enthielt einen leichter flüchtigen (unter 20°), chromhaltigen, an der Luft einen roten Dampf bildenden Bestandteil und einen schwerer flüchtigen (gegen 20°), chromfreien, farblosen, an der Luft einen weißen Dampf bildenden Bestandteil, dessen Menge mit der Zeit immer größer zu werden schien; auch ließ sich in dem letzteren immer Fluorwasserstoff nachweisen. Die Trennung beider Gase gelang uns der Zersetzlichkeit des roten Bestandteiles wegen und auch deshalb nicht, weil beide Gase von Glas außerordentlich leicht zersetzt wurden, und darum ausschließlich in Platin aufgefangen und aufbewahrt werden konnten. Zur Beschaffung aller hierfür nötigen Gefäße reichten unsere Mittel nicht. Mit den vorhandenen bestimmten wir die Dichte des Gases, so gut es ging, indem wir dieses in einzelne Fraktionen zerlegten, und fanden sie in den ersten chromhaltigen Fraktionen zu etwa 60–90 ( $H_2 = 2$ ), in den späteren, chromärmeren bis herunter zu 30.

Das Ergebnis dieser Versuche, die uns einer Fortsetzung wohl wert erscheinen, war die Erkenntnis, daß alle bisherigen Spekulationen

über die Zusammensetzung des roten Gases jeder analytischen Unterlage entbehren, und daß die Aufklärung über dessen Natur vor allem den Besitz geeigneter Platingerätschaften voraussetzt.

B. Beim Übergießen von Kaliumpermanganat mit Fluorsulfonsäure und schwachem Erwärmen entweicht aus der Mischung ein prächtig violette Dämpfe bildendes Gas, welches sich in die Luft austretend unter Abscheidung brauner Flocken (wohl von Mangandioxyd) zersetzt. Das Gas explodiert bei der geringsten Erschütterung oder stärkerea Erwärmung, auch bei der Berührung mit oxydablen Substanzen, und konnte deshalb nicht einmal fraktioniert werden. Es ist darum ungewiß, ob es Fluor als wesentlichen Bestandteil enthält, nicht einmal [unmöglich, daß man es einfach mit Manganheptoxyd zu tun hat.

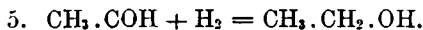
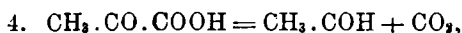
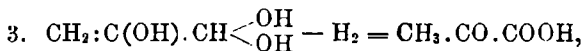
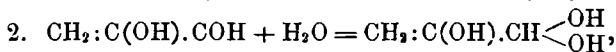
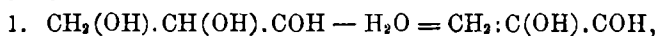
### 95. A. v. Lebedew: Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung III. Zellenfreie Gärung der Polyoxy-carbonsäuren.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium des Donschen Polytechnikums zu Nowotscherkask.]

(Eingegangen am 24. Januar 1914.)

#### I. Die Vergärbarkeit der Glycerinsäure durch Hefe-Macerationssaft und Trockenhefe nach v. Lebedew.

In meiner letzten Arbeit<sup>1)</sup>, die ich an dieser Stelle veröffentlicht habe, habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß die Spaltung des Glycerinaldehyds bei der Gärung durch die Zwischenstufe Methyl-glyoxal erfolgt, nach dem Schema<sup>2)</sup>:



Indessen ergaben alle meine Bemühungen, Methyl-glyoxal durch Hefe-Macerationssaft oder Trockenhefe zu vergären, ein zweifelhaftes Resultat; ich konnte zunächst nicht weiterkommen, da ich keinen andren Weg sah, die Vergärbarkeit des Glycerinaldehyds

<sup>1)</sup> B. 45, 3256 [1912].

<sup>2)</sup> Bl. [4], 11—12, 1040 [1912]; Bio. Z. 46, 488 [1912].