

mit Bleiacetat. Das Bleisalz wird abfiltriert, ausgewaschen und bei 150° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2375 g Sbst. verbr. 26.50 ccm 0.5100-n. NaOH. — 0.2995 g Sbst.: 0.2866 g PbSO₄.
 $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{P})_2 + 1.5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. P 6.5, Pb 65.4. Gef. P 6.3, Pb 65.4.

Dieses Bleisalz wird in Wasser aufgeschlämmt, die Säure mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand krystallisiert nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure zu einer klebrigen, sehr hygroskopischen Masse. Diese wird auf einen Tonteller gepreßt, dann mit Äther digeriert und schließlich über Phosphorpentoxyd getrocknet. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Schmilzt sehr unscharf bei 75—95°. Gibt keine Fällung mit Quecksilberchlorid.

0.1109 g Sbst. verbr. 38.58 ccm 0.5106-n. NaOH.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_5\text{P}$ (154.1). Ber. P 20.1. Gef. P 19.6.

Das tertiäre Silbersalz erhält man, wenn man die neutrale Alkalilösung der Säure mit Silbernitrat fällt, als weiße, krystallinische Fällung.

0.2173-g. Sbst.: verbr. 25.11 ccm 0.5106-n. NaOH. — 0.3003 g Sbst.: 0.2702 g AgCl.

$\text{Ag}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{P}$ (474.7). Ber. P 6.5, Ag 68.2. Gef. P 6.5, Ag 67.7.

Auch das analoge Mangansalz, durch Fällung mit MnSO_4 erhalten, wurde analysiert. Der Prozentgehalt stimmte für Phosphor sehr gut mit dem berechneten überein, für Mangan wurden aber zu niedrige Werte erhalten.

Upsala, Medizin.-chem. Institut d. Universität, April 1924.

204. Wilhelm Traube und Willi Lange:

Über die bei der Umsetzung der konzentrierten Schwefelsäure mit Calciumfluorid sich abspielenden Reaktionen.

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

(Eingegangen am 9. Mai 1924.)

Nachdem früher gezeigt worden war¹⁾, daß beim Zusammentreffen von konz. Schwefelsäure mit Flußsäure unter Entstehung von Fluorsulfonsäure ein Gleichgewicht im Sinne der Gleichung: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{F}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ sich ausbildet, konnte es nicht zweifelhaft sein, daß bei der üblichen Darstellungsweise der Flußsäure aus konz. Schwefelsäure und Flußspat sich Fluorsulfonsäure als Zwischenprodukt bilden mußte. Daß dem in der Tat so ist, davon kann man sich leicht überzeugen; man kann aus einem bei Zimmertemperatur frisch hergestellten Gemisch äquimolekularer Mengen von Schwefelsäure und Calciumfluorid die alsbald entstandene Fluorsulfonsäure sowohl in Gestalt ihres schwer löslichen Nitronsalzes als auch des viel leichter löslichen Kaliumfluorsulfonats isolieren.

Versuchsreihe 1. a. Ein Gemisch von 5 g 93.7-proz. Schwefelsäure und von 4 g gepulvertem Flußspat wurde nach halbstündigem Stehen in überschüssiges wäßriges Ammoniak eingetragen und darauf die Fluorwasserstoff- und die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Zusatz von Kalk aus der Lösung entfernt. Das Filtrat von den Kalksalzen wurde durch einen Kohlendioxidstrom von dem Rest des Calciums befreit und das Filtrat vom Calciumcarbonat schließlich mit konz. Kalilauge versetzt. Hiernach schieden sich 0.6 g Kaliumfluorsulfonat als gallertartiger

¹⁾ W. Traube und E. Reubke, B. 54, 1618 [1921].

Niederschlag ab, aus dem durch Umkrystallisieren 0,4 g reines, durch Analyse identifiziertes Salz erhalten wurden.

b) Ein Gemisch von 2 g Flußspatpulver mit 2,55 g Schwefelsäure (93,7-proz.) wurde kurz nach seiner Herstellung unter guter Kühlung in Ammoniaklösung eingetragen, aus der Lösung durch Bariumchlorid die Schwefelsäure und Flußsäure gefällt und das Filtrat von den Bariumsalzen nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Nitronacetatlösung versetzt. Aus der abgekühlten Lösung schieden sich 1,0408 g Nitron-fluorsulfonat ab.

Da das Nitron-fluorsulfonat nicht ganz unlöslich in Wasser ist, ergibt der letzte Versuch, daß jedenfalls mehr als der zehnte Teil der angewendeten Schwefelsäure in Fluorsulfonsäure übergegangen war. Die Versuche zeigen also, daß die Umsetzung des Calciumfluorids mit Schwefelsäure ein keineswegs so einfach verlaufender Prozeß ist, als man bisher anzunehmen geneigt war.

Schon Ruff und Braun²⁾ hatten allerdings — nachdem inzwischen die früher übersehene Beständigkeit der Fluorsulfonsäure bekannt geworden war³⁾ — darauf hingewiesen, daß die ungenügenden Ausbeuten an Flußsäure und die lange Destillationsdauer bei der üblichen Flußsäure-Darstellung wohl auf die Entstehung von Zwischenprodukten, z. B. von Fluorsulfonsäure, zurückgeführt werden können. Die Autoren beobachteten auch in dem bei der Flußsäure-Darstellung verbleibenden Rückstand ein lösliches Salz, das sie zwar nicht isolierten, das sie aber auf Grund einer indirekten Analyse als Calciumfluorsulfonat ansprachen.

Nachdem jetzt die Entstehung erheblicher Mengen Fluorsulfonsäure gleich beim Zusammengeben von Flußspat und konz. Schwefelsäure auf direkte Weise festgestellt ist, ist es klar, daß es sich bei dem Flußspat-Schwefelsäure-Gemisch um ein kompliziertes Gleichgewichtssystem handelt, an dem drei Säuren nebst ihren Salzen Teil haben. Die Sachlage ist um so verwickelter, als bei der Salzbildung hier nicht nur die Entstehung neutraler und saurer, sondern auch gemischter Salze in Rechnung zu stellen sein dürfte. Bei Temperaturerhöhung ändert sich fortlaufend die Zusammensetzung des Gemisches bis zum Endpunkt der Reaktion, an dem es nach dem Abdestillieren allen Fluorwasserstoffs im wesentlichen in Calciumsulfat übergegangen sein wird.

Es dürfte kaum gelingen, die verschiedenen, das Gemisch zusammensetzenden Säuren und Salze in irgend welchem Zeitpunkte vor Ablauf der Reaktion nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Es bot dagegen keine Schwierigkeit, die Menge der in den einzelnen Phasen der Flußsäure-Darstellung aus Flußspat und Schwefelsäure vorhandenen Fluorsulfonsäure bzw. der Fluorsulfonsäure-Ionen festzustellen. Wir bedienen uns hierzu des folgenden hier kurz als Nachfällungsmethode⁴⁾ bezeichneten Verfahrens:

Das zu untersuchende Gemisch von Schwefelsäure und Calciumfluorid wurde vorsichtig in stark — auf etwa 17° — abgekühlte 10-proz. Kalilauge eingetragen und aus der Lösung die Schwefelsäure und Flußsäure durch Bariumchlorid gefällt. Die geringen Mengen des in Lösung verbleibenden Fluorbariums störten die weitere Verarbeitung nicht. Das Filtrat von den Bariumsalzen wurde mit Salzsäure angesäuert und gekocht, bis die Fluorsulfonsäure vollständig unter Bildung von Schwefelsäure zerfallen war. Aus der Menge dieser nachträglich entstandenen Schwefelsäure, die wieder als Bariumsulfat bestimmt wurde, ergab sich die Menge der ursprünglich vorhandenen Fluorsulfonsäure.

²⁾ B. 47, 646 [1914].

³⁾ W. Traube, B. 46, 2225 [1913].

Die mit Hilfe der »Nachfällungsmethode« erhaltenen Resultate stellen untere Grenzwerte dar; es ist nicht zu vermeiden, daß beim Mischen der stark sauren Reaktionsprodukte mit Alkalilauge auch bei sorgfältiger Kühlung infolge örtlicher Überhitzung gewisse Mengen Fluorsulfonsäure sich zersetzen, also der folgenden quantitativen Bestimmung sich entziehen. Wie sich aus entsprechenden Parallelversuchen ergab, werden die Resultate ferner, zwar nicht in prinzipieller Weise, aber doch in nicht ganz unerheblichem Maße beeinflußt durch die Beschaffenheit des zur Verwendung kommenden Calciumfluorids. Es macht einen gewissen Unterschied, ob die Versuche mit gefällttem und nur durch gelindes Erhitzen getrocknetem, also amorphem, oder mit natürlichem krystallinischem Calciumfluorid angestellt werden⁴). Die jeweils erhaltenen Zahlenwerte werden deshalb ganz genau nur dann wieder erhalten werden können, wenn man von völlig gleich beschaffenem und vorbehandeltem Calciumfluorid ausgeht. Für die im folgenden beschriebenen Versuche diente, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben ist, immer der gleiche, fein gepulverte Flußspat, der 99.7% Calciumfluorid enthielt.

Versuchsreihe 2. Für jeden einzelnen der in die nachstehende Tabelle aufgenommenen Versuche wurden 2.55 g (1 Mol.) 93.7-proz. Schwefelsäure und 2.0 g (1 Mol.) Flußspatpulver in einem Platintiegel mit einem Platindraht gut gemischt und das Gemisch bei Zimmertemperatur im Exsiccator belassen. Nach Verlauf der angegebenen Zeit erfolgte die Feststellung des Fluorsulfonsäure-Gehaltes des Gemisches nach der »Nachfällungsmethode«.

Versuchsdauer in Minuten	BaSO ₄ -Nachfällung in g	In FSO ₃ H übergeg. H ₂ SO ₄ bzw. CaF ₂ in Prozenten der angew. Mengen
I. 210	0.9108	15.6 bzw. 7.8
II. 240	0.8878	15.2 bzw. 7.6
III. 960	0.9070	15.5 bzw. 7.7

In den in gleicher Weise bereiteten Gemischen stellt sich also, nachdem 15—16% der Schwefelsäure in Fluorsulfonsäure übergegangen sind, ein Gleichgewicht ein, das innerhalb längerer Zeit erhalten bleibt. Durch Anwendung einer konzentrierteren, nämlich 98.2-proz. Säure wurde bei sonst gleichbleibender molekularer Konzentration der reagierenden Verbindungen der Prozentsatz der sich zu Fluorsulfonsäure umsetzenden Schwefelsäuremoleküle auf 20.7 erhöht. Ein Gemisch von 2.50 g dieser Schwefelsäure und 2.00 g Calciumfluorid hatte nach 1-stdg. Stehen bei der Verarbeitung nach der »Nachfällungsmethode« eine zweite Fällung von 1.2113 g BaSO₄ ergeben.

Gemäß dem Massenwirkungsgesetz erfolgt reichlichere Fluorsulfonsäure-Bildung auch dann, wenn die Menge der Schwefelsäuremoleküle im Verhältnis zu der des Calciumfluorids vermehrt wird.

Angewandt 5.1 g (2 Mol.) H₂SO₄ (93.7-proz. und 2.0 g CaF₂ (1 Mol.). Versuchsdauer: 960 Min. BaSO₄-Nachfällung: 1.5260 g. Hieraus berechnet sich, daß 13.1% des Calciumfluorids bzw. des aus diesem entwickelten Fluorwasserstoffs in Fluorsulfonsäure übergegangen waren. Bei den in der obigen Tabelle angeführten

⁴ vergl. hierzu die im Mai 1923 bei der Universität Berlin eingereichte Doktor-Dissertation des einen von uns, in der diesbezügliche, hier nicht mitgeteilte Versuchsreihen beschrieben sind.

Versuchen, bei denen äquimolekulare Mengen Schwefelsäure und Calciumfluorid zur Verwendung kamen, wurden nur 7—8% des letzteren bzw. des aus ihm entwickelten Fluorwasserstoffs in Fluorsulfonsäure übergeführt.

Versuchsreihe 3. Eine Reihe weiterer Versuche — angestellt wieder mit 93.2-proz. Schwefelsäure in äquimolekularem Gemisch mit Fluorcalcium — ergab, daß das Maximum der Fluorsulfonsäure-Bildung nicht immer gerade bei Zimmertemperatur erreicht wird. Bei Verwendung des für alle vorstehenden Versuche angewandten Flußspatpulvers lag dieses Maximum erst bei 35°. Wurde eine Mischung von 2.00 g dieses Präparates mit 2.55 g der obigen Schwefelsäure, nachdem sie 2 Stdn. auf dieser Temperatur erhalten worden war, verarbeitet, so ergab sich eine Nachfällung von 1.1097 g BaSO₄, entsprechend einer Beteiligung von 19.0% der Schwefelsäure und 9.5% des Fluorids an der Bildung der Fluorsulfonsäure, gegenüber nur 15.5 bzw. 7.7%, wenn der Versuch bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde. Eine Steigerung der Temperatur nur wenige Grade über 35° führte bereits wieder zu einer Abnahme der Fluorsulfonsäure. Daß das Maximum der Fluorsulfonsäure-Bildung bei dem für den betreffenden Versuch angewandten Gemisch erst beim gelinden Erwärmen eintrat, führen wir darauf zurück, daß sich die Schwefelsäure mit dem verwendeten Flußspatpulver infolge von dessen kristallinischer Struktur bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht vollkommen umsetzte. Bei Verwendung eines gefällten 99-proz. Calciumfluoridpräparates lag das beobachtete Maximum der Fluorsulfonsäure-Bildung bei Zimmertemperatur; wozu bemerkt sei, daß Beobachtungen bei tieferen Temperaturen nicht angestellt wurden. Es ist aber wohl anzunehmen, daß bei solchen sich eine stärkere Fluorsulfonsäure-Bildung ergeben würde, falls ein leicht angreifbares Calciumfluorid zur Verwendung käme.

Temperatursteigerung über eine gewisse Grenze hinaus bedingt jedenfalls im allgemeinen eine Verringerung des Fluorsulfonsäure-Gehaltes in dem Schwefelsäure-Calciumfluorid-Gemisch. Wie später noch genauer anzuführende Versuche zeigen, verschwindet die Fluorsulfonsäure aus einem äquimolekularen Gemisch von Calciumfluorid und Schwefelsäure, wenn es längere Zeit auf 80° oder kürzere Zeit auf 100° erhitzt wird. Mit der Temperatursteigerung ist eine Abgabe von Fluorwasserstoff aus dem Gemisch verbunden. Die folgenden Versuche dienen der Feststellung, inwieweit beim Erhitzen der Gemische Fluorwasserstoff-Abgabe und Abnahme des Fluorsulfonsäure-Gehaltes parallel laufen.

Versuchsreihe 4. Der das Calciumfluorid-Schwefelsäure-Gemisch enthaltende Platintiegel wurde in ein größeres Wäggläschen gebracht, in dessen Deckel — um den entweichenden Dämpfen den Austritt zu gestatten — ein gewundenes enges Glasrohr eingeschmolzen war. Das Wäggläschen selbst befand sich während des Versuches in einem Viktor-Meyerschen doppelwandigen, kupfernen Ölbad, welches in üblicher Weise auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde. Der Platintiegel blieb während des Versuches mit einem gut anschließenden etwas eingebuchteten Deckel verschlossen, nachdem in diese Einbuchtung eine gewisse Menge Phosphor-pentoxyd gebracht worden war. Letzteres geschah, um den Tiegelinhalt nach Möglichkeit vor Feuchtigkeit zu schützen. Die Versuchsanordnung genügte allerdings nicht, um den Zutritt jeder Spur von Luftfeuchtigkeit zu hindern. Wie Kontrollversuche aber ergaben, kommt die geringe Gewichtsvermehrung, welche konz. Schwefelsäure unter den Versuchsbedingungen während der verhältnismäßig nicht langen Versuchsdauer erfährt, nicht in Betracht gegenüber der ungleich bedeutenderen durch die Fluorwasserstoff-Abgabe bedingten Gewichtsverminderung.

Nach Verlauf der angegebenen Zeit wurde der Platintiegel, nachdem er im Exsiccator erkaltet war, ohne Deckel in ein gut schließendes gewöhnliches Wägeschälchen von bekanntem Gewicht gebracht, mit dem zusammen er gewogen wurde. Die Gewichtsverminderung, die der Tiegel während des Versuches erfuhr, wurde der Menge des entwichenen Fluorwasserstoffs gleichgesetzt. Durch die schon erwähnten Kontrollversuche war festgestellt worden, daß unter den Bedingungen des Versuches 2.5 g einer 98.2-proz. Schwefelsäure innerhalb von 6 Stdn. — der Maximaldauer der Versuche — um etwa 0.011 g durch Wasseraufnahme an Gewicht zunehmen. Die wirklichen Werte für die Flußsäure-Abgabe liegen also bis zu 1.1% höher als die in den nachfolgenden Tabellen angeführten Werte, die entsprechend den Gewichts-differenzen des Platintiegels vor und nach den Versuchen eingesetzt sind.

Für jeden einzelnen der in die nächsten Tabellen aufgenommenen Versuche wurde ein frisch bereitetes Calciumfluorid-Schwefelsäure-Gemisch verwendet; denn es empfahl sich nicht, das Gewicht des Tiegelinhaltes zu verschiedenen Zeiten nacheinander in einer einzigen Versuchsreihe zu kontrollieren. Das für die jedesmalige Gewichts-feststellung nötige Unterbrechen des Erhitzens mußte eine Entmischung des Tiegelinhaltes herbeiführen, die durch das erneute Erhitzen wohl nicht ohne weiteres rückgängig zu machen war. Eine Gewähr für einen ebenso gleichmäßigen Verlauf der Reaktion wie beim ununterbrochenen Erhitzen war dann nicht mehr gegeben.

Nachdem nach Verlauf der für jeden Versuch angegebenen Zeit die Gewichtsabnahme des Tiegels festgestellt worden war, wurde der Gehalt des Reaktionsproduktes an Fluorsulfonsäure nach der »Nachfällungsmethode« festgestellt.

Die für die vorliegende Versuchsreihe verwendeten Gemische bestanden aus je 2.5 g (1 Mol.) 98.2-proz. Schwefelsäure und 2 g (1 Mol.) Calciumfluorid. Die Versuchstemperatur war 60°. Eine Verfälschung der Resultate durch eine neben der Fluorwasserstoff-Abgabe erfolgende Abgabe von Wasser war nicht zu befürchten; denn nach den Versuchen von Ruff und Braun⁵⁾ ist anzunehmen, daß bei 60° und selbst bei 80° so gut wie reiner Fluorwasserstoff aus dem Calciumfluorid-Schwefelsäure-Gemisch entweicht. Bei dem hohen Konzentrationsgrad der hier verwendeten Schwefelsäure kommen überhaupt nur so geringe Wassermengen in Frage, daß durch sie die Resultate kaum beeinflusst werden können.

	Dauer der Versuche in Stdn.	Fluorwasserstoffabgabe in g	Gasförmig entw. HF in % der theor. mögl. Menge	BaSO ₄ -Nachfällung in g	In FSO ₃ H übergeg. H ₂ SO ₄ bzw. CaF ₂ in % der angew. Mengen
I.	1	0.0281	2.7	1.8538	23.2 bzw. 11.6
II.	2	0.0989	9.7	1.1371	19.5 bzw. 9.7
III.	3	0.1613	16.1	0.8648	14.8 bzw. 7.4
IV.	6	0.3372	33.7	0.2040	3.5 bzw. 1.7

Versuchsreihe 5. Die in der vorigen Versuchsreihe erhaltenen Resultate werden ergänzt durch die folgenden Versuche, bei denen nicht äquimolekulare Gemische von Schwefelsäure und Calciumfluorid verwandt wurden, sondern bei denen einmal Gemische von 1 Mol. Calciumfluorid mit 2 Molen Schwefelsäure, das andere Mal Gemische von 1 Mol. Calciumfluorid mit nur 0.5 Molen Schwefelsäure der Erhitzung auf 60° ausgesetzt wurden.

⁵⁾ B 47. 646 [1911].

	Dauer der Versuche in Stdn.	Fluorwasserstoffabgabe in g	Gasförmig entwich. HF in % der theor. mögl. Menge	BaSO ₄ -Nachfällung in g	In FSO ₃ H übergeg. H ₂ SO ₄ bzw. CaF ₂ in % der angew. Mengen
1. Reaktionsmischung: 5.0 g (2 Mol.) H₂SO₄ (98.2-proz.) und 2.0 g (1 Mol.) CaF₂.					
I.	1	0.0052	0.5	3.2461	27.8 bzw. 27.8
II.	2	0.0334	3.3	3.0182	25.9 bzw. 25.9
III.	3	0.0441	4.4	2.7126	23.2 bzw. 23.2
IV.	6	0.0888	8.8	2.3944	20.5 bzw. 20.5
2. Reaktionsmischung: 1.25 g (0.5 Mol.) H₂SO₄ (98.2-proz.) und 2 g (1 Mol.) CaF₂.					
I.	1	0.0589	11.8	0.6898	23.6 bzw. 11.8
II.	2	0.1457	29.0	0.3420	11.7 bzw. 5.8
III.	3	0.2322	46.4	0.0708	2.4 bzw. 1.2
IV.	6	0.3627	72.5	Spuren	—

Zu den in der zweiten Abteilung der vorstehenden Tabelle aufgenommenen Versuchen sei bemerkt, daß durch die für dieselben angewendete geringere Menge Schwefelsäure nur die Hälfte des im Flußspat enthaltenen Fluorwasserstoffs in Freiheit gesetzt werden konnte. Die in Spalte 4 und 6 der Tabelle angeführten Prozentzahlen beziehen sich sinngemäß auf diese für die Umsetzung allein in Betracht kommenden Fluorwasserstoffmengen.

Es wurde noch eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, in der Gemische von 3 Molen Schwefelsäure mit 1 Mol. Calciumfluorid während einiger Stunden auf 60° erhitzt wurden. Im Vergleich zu den in der ersten Abteilung der obigen Tabelle mitgeteilten Versuchsergebnissen war dann einerseits die Menge des gasförmig entwickelten Fluorwasserstoffs geringer, der Prozentsatz der in Fluorsulfonsäure verwandelten Flußsäure größer geworden.

Aus den noch mehrfach kontrollierten Versuchen der 5. Versuchsreihe geht in Verbindung mit denen der Versuchsreihe 4 unzweifelhaft hervor, daß eine Vermehrung der Schwefelsäure in Calciumfluorid-Schwefelsäure-Gemischen dazu führt, die Abgabe von Fluorwasserstoff aus dem nur gelinde erlitzten Gemisch zu verzögern; ein Ergebnis, das nur auf den ersten Blick überraschend erscheinen kann. In Wirklichkeit entspricht es dem Massenwirkungsgesetz.

Wird Schwefelsäure im Überschuß zu Fluorcalcium gefügt, so wird zwar der Fluorwasserstoff rascher und vollständiger als durch eine geringere Schwefelsäuremenge in Freiheit gesetzt werden; es wird aber andererseits mehr Schwefelsäure zur Verfügung stehen, um den entstandenen Fluorwasserstoff vor dem Entweichen abzufangen und ihn in Fluorsulfonsäure überzuführen. Je größer die Menge der für die letztere Umsetzung zur Verfügung stehenden Schwefelsäure ist, eine um so geringere Menge Fluorwasserstoff wird sich also vorerst, d. h. bei einer noch gelinden Temperaturerhöhung entwickeln können.

Wie die Tabelle in ihrem zweiten Teile zeigt, erfährt, was zunächst ebenfalls paradox erscheinen kann, bei Anwendung einer der Theorie nach ungenügenden Menge Schwefelsäure die Entwicklung des Fluorwasserstoffs im Gegenteil eine Beschleunigung. Dies erklärt sich aber in einfacher Weise dadurch, daß die Schwefelsäure hier durch das im Überschuß vorhandene Calciumfluorid für dessen Zersetzung sogleich in so hohem Betrage in Anspruch genommen wird, daß dem entstehenden

Fluorwasserstoff nur eine vergleichsweise geringere Möglichkeit zum Übergange in Fluorsulfonsäure gegeben ist. Er wird also in größerer Menge frei entweichen können.

Versuchsreihe 6. Angew. Gemische von 2,5 g H_2SO_4 98,2-proz. und 2,0 g CaF_2 , die 1 bzw. 2 bzw. 3 Stdn. auf einer Temperatur von 80° gehalten wurden. Während dieses Zeitraumes wurden 0,2218 g bzw. 0,4270 g bzw. 0,5794 g HF aus den Gemischen abgegeben, d. h. 22,1 bzw. 42,7 bzw. 57,9% der theoretisch möglichen Menge. In Fluorsulfonsäure waren nach 1 Stde. 14,5% der angewendeten Schwefelsäure übergegangen, nach 2 Stdn. nur noch 1,7%. Nach 3 Stdn. war die Fluorsulfonsäure aus dem Gemisch verschwunden.

Wurde bei der Versuchstemperatur von wiederum 80° die Menge der Schwefelsäure verdoppelt, so wurden nach 1 bzw. 2 Stdn. nur 10,2% bzw. 20,6% der theoretischen Menge Fluorwasserstoff entwickelt. Der Prozentsatz der in Fluorsulfonsäure übergegangenen Schwefelsäure betrug 19,1 bzw. 15,4%.

Beim Erhitzen äquimolekularer Calciumfluorid-Schwefelsäure-Gemische auf 80° tritt also gegenüber den Versuchen der Reihe 4 (Versuchstemperatur 60°) eine starke Abnahme der Fluorsulfonsäure ein, die bis zum Verschwinden derselben führt, und offenbar in Verbindung damit Steigerung der Fluorwasserstoff-Abgabe. Vermehrung der Schwefelsäure bewirkt auch hier wieder eine Verzögerung beider Reaktionen.

Versuchsreihe 7. Erhitzte man ein äquimolekulares Gemisch von Calciumfluorid und 98,2-proz. Schwefelsäure auch nur 1 Stde. auf 100° , so war alle Fluorsulfonsäure verschwunden; die Menge des abgegebenen Fluorwasserstoffs betrug etwa 57,2% der theoretischen Menge. Wurde die Menge der Schwefelsäure verdoppelt, so waren auch nach 2-stdg. Erhitzen des Gemisches auf 100° noch merkliche Mengen Fluorsulfonsäure-Ionen im Gemisch nachzuweisen. Ihre Menge betrug 0,2891 g, wenn die Menge der Schwefelsäure 5 g betragen hatte.

Aus den hier mitgeteilten Versuchen ergeben sich folgende allgemeine Gesichtspunkte für die Beurteilung der Umsetzung von Schwefelsäure mit der äquimolekularen Menge Calciumfluorid, d. h. in Gemischen, wie sie für die Flußsäure-Darstellung in der Praxis wohl immer angewendet werden: Beim Zusammentreffen der beiden Verbindungen wird sogleich ein Teil des Fluorids unter Freiwerden von Fluorwasserstoff zersetzt werden, wobei die Größe dieses Anteils bis zu einem gewissen Grade abhängig sein wird von der Schnelligkeit der Durchmischung der Verbindungen sowie der Korngröße des Salzes. Der entstehende Fluorwasserstoff reagiert nun mit dem Anteil der Schwefelsäure, der nicht gleich Gelegenheit fand, auf das Calciumfluorid einzuwirken, und es entsteht gemäß der obigen Gleichgewichts-Gleichung Fluorsulfonsäure. Die Menge der letzteren wird um so größer sein, je tiefer — innerhalb gewisser Grenzen — die Temperatur liegt und je geringer der Wassergehalt der Schwefelsäure ist. Diese sofort einsetzende Fluorsulfonsäure-Bildung beim Mischen von Flußspat mit Schwefelsäure führt also, wie ohne weiteres klar ist, zu einer Verzögerung der Umsetzung dieser beiden Verbindungen zu Fluorwasserstoff und Calciumsulfat im Sinne der Gleichung: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$. Die Menge der entstehenden Fluorsulfonsäure ist, wie die betreffenden Versuche der Reihe 2 zeigen, keineswegs gering. Infolge der Fluorsulfonsäure-Bildung erfährt nun die Acidität des Calciumfluorid-Schwefelsäure-Gemisches eine beträchtliche Verminderung, indem an Stelle von zweibasischer Schwefelsäure die einbasische Fluorsulfonsäure tritt. Wenn auch also in dem äquimolekularen Gemisch die Menge der Schwefelsäure an und für sich hinreicht, um das

Fluorcalcium im Sinne der letzten Gleichung vollständig zu zersetzen, so wird infolge der Fluorsulfonsäure-Bildung der quantitative Ablauf dieser Reaktion zunächst unmöglich. Zwar wird auch die Fluorsulfonsäure einen Teil des noch nicht umgesetzten Calciumfluorids zersetzen; diese Zersetzung kann sich bei den hier in Frage kommenden Mengenverhältnissen aber nicht auf die ganze Menge des restlichen Calciumfluorids erstrecken, eben weil die Fluorsulfonsäure zum Unterschiede von der in ihr latent gebundenen Schwefelsäure nur mit einem halben Molekül des Salzes zu reagieren vermag. Ein gewisser Anteil des Fluorids muß also zunächst unangegriffen bleiben.

Die hierdurch bewirkte Hemmung im Ablauf der Reaktion wird durch Erhitzen des Gemisches allmählich überwunden. Wie sich ergab, wird Fluorsulfonsäure in diesen Gemischen bei einer Temperatur von 100° alsbald vollständig zu Fluorwasserstoff und Schwefelsäure hydrolysiert, so daß nun auch der letzte Rest des Calciumfluorids zersetzt werden kann.

In der Zwischenbildung von Fluorsulfonsäure bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Flußspat ist jedenfalls zunächst die Ursache dafür zu erblicken, daß diese Reaktion nicht ebenso glatt verläuft wie die Umsetzung der konz. Schwefelsäure mit Chloriden, bei der die intermediäre Bildung von Chlor-sulfonsäure ausgeschlossen ist⁶⁾. Ob neben der Fluorsulfonsäure-Bildung noch andere Ursachen an dem langsamen Verlaufe der Umsetzung der Schwefelsäure mit Flußspat mitwirken, muß dahingestellt bleiben. Als solche kämen evtl. in Betracht die durch seine mineralische Natur vielleicht bedingte schwere Angreifbarkeit des Flußspats durch Reagenzien überhaupt, sowie ferner die Möglichkeit der Bildung schwer zersetzlicher, saurer oder gemischter Salze des Calciums, auf die oben schon kurz hingewiesen wurde.

Zu berücksichtigen ist natürlich von vornherein auch die Tatsache, daß der Fluorwasserstoff-Dampf bis +40° der Formel H_2F_2 entspricht, und daß im Zusammenhange damit der Siedepunkt des Fluorwasserstoffs höher liegt als derjenige des Chlorwasserstoffs und der anderen Halogenwasserstoffsäuren.

205. Wilhelm Traube, Herbert Zander und Hans Gaffron: Über Sulfamidsäure-ester und deren Umlagerung in betain-artige Verbindungen.

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

(Eingegangen am 9. Mai 1924.)

Während ein Ester einer disubstituierten Sulfamidsäure, das dimethyl-sulfamidsäure Äthyl, $(CH_3)_2N.SO_2C_2H_5$, schon vor längerer Zeit von R. Behrend¹⁾ beschrieben wurde, sind weder Ester einer Monoalkyl-sulfamidsäure, noch Ester der Sulfamidsäure selbst bekannt geworden. Das dimethyl-sulfamidsäure Äthyl entsteht nach Behrend bei der Einwirkung des Dimethyl-sulfamidsäure-chlorids auf Natriumäthylat als ein Öl mit den charakteristischen Eigen-

⁶⁾ Bildung von Chlorsulfonsäure tritt bekanntlich erst ein, wenn die sich mit einem Chlorid umsetzende Schwefelsäure Anhydrid enthält.

¹⁾ A. 222, 116 [1884].