

Tabelle 1. Vernetzungspolymerisation von Styrol ohne Starterzusatz bei 110°

Vernetzer	Polymerisationsdauer		Viskositätszahl des Polymeren cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
	Stunden	Umsatz %	
8,95 · 10 <sup>-5</sup> Mol II/Mol Styrol .....	3	14,95	153
	44	91	218
9,17 · 10 <sup>-5</sup> Mol I/Mol Styrol .....	3	14,8	145
	44	89	198
8,88 · 10 <sup>-5</sup> Mol I/Mol Styrol <sup>6</sup> .....	3	13,4	145
	44	85,7	193

stehen, was für eine etwas bessere Wirkung als Vernetzer spricht. Das qualitative Bild ist aber völlig gleich und auch die quantitativen Unterschiede sind so gering, daß sie für die Schlüsse, die wir seinerzeit aus unseren Versuchen gezogen haben, ohne jede Bedeutung sind<sup>7</sup>.

Herrn *F. Grass* danken wir für Durchführung und Auswertung der IR-Aufnahmen.

<sup>6</sup> Siehe Anm. 1, Tabelle 1.

<sup>7</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Versuche mit höheren Konzentrationen zeigen, daß beide Verbindungen auch eine Polymerisationsverzögerung hervorrufen. Die Azoverbindung ist der wirksamere Verzögerer.

## Eigenschaften des Disulfurylfluorides

(Kurze Mitteilung)

Von

**E. Hayek und A. Czaloun**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Eingelangt am 15. Oktober 1956)

S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> hat gute Lösungsfähigkeit für unpolare Substanzen. Seine Stabilität gegen Fluor ist bemerkenswert. Als Anhydrid der Fluorsulfonsäure kann man es zur Herstellung von reiner verdünnter Lösung dieser Säure benutzen. In seiner Giftwirkung ist das Disulfurylfluorid dem Phosgen ähnlich.

Im Laufe unserer Arbeiten über Schwefel, Sauerstoff und Fluor enthaltende Verbindungen haben wir weitere Erfahrungen über das vor einiger Zeit<sup>1</sup> beschriebene Disulfurylfluorid (Pyrosulfurylfluorid S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>) gesammelt. Da die Substanz jetzt relativ leicht zugänglich ist<sup>2</sup> und

<sup>1</sup> *E. Hayek* und *W. Koller*, Mh. Chem. **82**, 942 (1951).

<sup>2</sup> *E. Hayek*, *A. Aignesberger* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. **86**, 735 (1955).

trotz ihrer Giftwirkung als Lösungsmittel für spezielle Zwecke von Bedeutung sein kann, werden diese Daten im folgenden wiedergegeben.

Was zunächst die *Lösungsmittelleigenschaften* betrifft (Versuche von A. Aignesberger) wurde völlige Mischbarkeit festgestellt mit

HNO <sub>3</sub> absol.	SO <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>
PCl <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> F	CCl <sub>4</sub>
SOCl <sub>2</sub>	AsF <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> F) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (Freon 114)
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ClF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

Mit POCl<sub>3</sub> im Verhältnis 1 : 1 vermischt, entsteht zunächst eine weiße Fällung, welche nach zirka 20 Min. verschwindet.

Eine geringe Aufnahmefähigkeit der Schwefelsäure für S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> wurde durch 10 Min. Schütteln von 20 cem 98%iger Säure bei 18° mit 2 g des Fluorides und anschließender Fluoranalyse der abgetrennten Säure bestimmt. Sie ergab in 31,2 g 125 mg F<sup>-</sup> entsprechend 600 mg S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> oder 2 Gewichtsprozent.

Über die thermische *Stabilität* (in Glas bis zirka 350°) haben wir schon berichtet<sup>2</sup>. Die chemische Widerstandsfähigkeit ist überraschend groß. Es wurden (Versuche von A. Engelbrecht) 2 g S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> mit etwa 4 g ClF<sub>3</sub> flüssig vermischt. Bei 0° trat während 12 Stdn. keine Reaktion ein. Ferner wurde flüssiges S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> bei 25° dem Druck einer Atmosphäre Fluor ausgesetzt. Innerhalb 30 Min. zeigte sich keine Druckänderung, also auch keine Reaktion, welche voraussichtlich unter Volumänderung verlaufen wäre.

Im *Verhalten gegen Wasser* wurde festgestellt, daß S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>, vollkommen frei von SO<sub>3</sub>, an der Luft nicht raucht. Durch Eis wird es nur sehr langsam zersetzt.

Die Hydrolyse bei normaler Temperatur verläuft zunächst praktisch ausschließlich nach S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 2 HSO<sub>3</sub>F, die erhaltenen verdünnten Lösungen geben keine Fällung mit Ba<sup>2+</sup>, diese setzt erst nach Stunden ein. Es verhält sich also das Fluorid als Anhydrid der Fluorsulfonsäure und gestattet die Herstellung reiner Lösungen von dieser, welche durch Verdünnung der Säure selbst wegen der heftigen Reaktion nicht zu erhalten sind.

*Versuche:* Zweimal über NaF destilliertes S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> wurde in Glaskugeln eingewogen und diese in Schliffkolben unter Wasser zertrümmert. Bei Mengen bis 0,5 g wurde im Maximum nach 10 Min. völlige Hydrolyse (bei 20°) erreicht, wobei die Endkonzentration 0,05 m war. Durch Titration mit 0,1 n KOH wurde das Molverhältnis KOH : S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> bestimmt und zu 1,98, 1,92, 1,95, 2,00 gefunden. Eine konduktometrische Titration ergab einen Wert von 1,99. Der Minderverbrauch an OH<sup>-</sup> deutet auf geringen Glasangriff hin. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit als Maß der Hydrolysegeschwindigkeit (in einer Polyäthylenflasche) ergab für eine 0,0135 n Lösung bei 25° eine ungefähr lineare Erhöhung um zirka 10% nach 12 Tagen und zirka 20% nach 25 Tagen.

Die Absolutwerte der *Leitfähigkeit* frisch bereiteter Lösungen von  $\text{HSO}_3\text{F}$  im Konzentrationsbereich 0,005 bis 0,05 n stimmen mit den Angaben von *Woolf*<sup>3</sup> (Lösung aus  $\text{KSO}_3\text{F}$  im Ionenaustauscher) auf  $\pm 1\%$  im Mittel überein.

Versuche über *Toxizität* wurden im Gewerbehygienischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer A. G., Elberfeld, von Herrn Dr. *G. Hecht* durchgeführt. Das  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$  ist demnach ein intensives Inhalationsgift, welches Lungenödem verursacht und in dieser Hinsicht dem Phosgen ähnlich wirkt. Noch 0,5 mg/l (Anfangskonzentration in einem 400-l-Glaskäfig) verursachte bei 4stünd. Einwirkung schweres Lungenödem, zum Teil erst am folgenden Tag. Eine Konzentration von 1 mg/l hatte den Tod etwa der Hälfte der Versuchstiere (Katzen, Ratten, Mäuse) zur Folge.

Die Tödlichkeitsgrenze der Konzentration des Phosgens für Menschen wird mit 0,05 mg/l angegeben<sup>4</sup>. Sie liegt also etwa eine Zehnerpotenz tiefer. Trotzdem — und obwohl das  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$  sich durch seinen unangenehmen Geruch leicht zu erkennen gibt — ist bei seiner Verwendung Vorsicht geboten.

<sup>3</sup> *A. W. Woolf*, *J. Chem. Soc. London* 1954, 2840.

<sup>4</sup> *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin. 1943.

## Die Leitfähigkeit des Dischwefeldichlorids

(Kurze Mitteilung)

Von

V. Gutmann und G. Schöber

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingelangt am 30. Oktober 1956)

Während *Walden* die Leitfähigkeit des Dischwefeldichlorids bei 25° einerseits zu  $\kappa = 7,5 \cdot 10^{-8}$  rez.  $\text{Ohm}^1$ , andererseits  $\kappa < 10^{-8}$  rez.  $\text{Ohm}^2$  angibt, ist bei *Abegg*<sup>3</sup> ein Wert von  $\kappa \sim 10^{-3}$  bei 18° zu finden. Es wurde nun die Eigenleitfähigkeit eines sorgfältig gereinigten Produktes gemessen und diese zu  $\kappa = 1,3 \cdot 10^{-10}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 20° C gefunden.

Gleichfalls haben wir die Leitfähigkeit einiger Lösungen untersucht. Bei einer 0,07 m Lösung von Aluminium(III)-chlorid in Dischwefeldichlorid wurde  $\kappa = 9 \cdot 10^{-8}$  rez.  $\text{Ohm}$  gefunden, während diejenige einer 0,1 m Lösung von Tetraäthylammoniumchlorid um 5 Größen-

<sup>1</sup> *P. Walden*, *Z. anorg. Chem.* 25, 209 (1900).

<sup>2</sup> *P. Walden*, *Elektrochemie nicht-wässriger Lösungen*, S. 85. 1927.

<sup>3</sup> *R. Abegg*, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. IV, S. 287. 1927.