Fluorsulfonsäure.

Von

T. E. THORPE und W. KIRMAN.¹

Flüssiger Fluorwasserstoff wirkt, wie GORE angiebt, mit großer Heftigkeit auf flüssiges Schwefeltrioxyd ein. Trägt man dafür Sorge, die beiden Körper im geeigneten Verhältnis und bei möglichst niedriger Temperatur zu mischen, so ist das Reaktionsprodukt eine bewegliche farblose Flüssigkeit, die sich wie die von WILLIAMSON entdeckte Chlorsulfonsäure verhält, und die deshalb passend als Fluorsulfonsäure bezeichnet werden kann.

Zur Darstellung der Fluorsulfonsäure bedienten wir uns des Platinapparates, den der eine von uns schon gemeinsam mit Herrn F. J. HAMBLY benutzt hatte² zur Darstellung des flüssigen Fluorwasserstoffs, der für die Versuche über die Dampfdichte des Körpers erforderlich war. Eine Quantität Schwefeltrioxyd, dargestellt durch gelindes Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäureanhydrid (bezogen von den Herren CHAPMANN und MESSER) und Phosphorpenoxyd, wurde in die Vorlage, deren Gewicht bekannt war, überdestilliert. Nach nochmaligem Wägen, wodurch man die vorhandene Menge Schwefeltrioxyd feststellte, wurde die Vorlage mit der Retorte verbunden, in welcher man eine Quantität von Fluorkalium-Fluorwasserstoff erhitze. Das Kondensationsrohr und die Vorlage wurden durch eine Mischung von Eis und Chlorcalcium abgekühlt. Man wandte das Doppelfluorid in solcher Menge an, daß die Gegenwart eines Überschusses an Fluorwasserstoff in der Vorlage über die zur Bildung der Verbindung $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{F}$ nötige Menge hinaus festgestellt werden konnte, was eine abermalige Wägung der Vorlage bewies. Um den ungebundenen Fluorwasserstoff zu entfernen, wurde die Vorlage nebst Inhalt auf eine Temperatur zwischen 25° und 35° erwärmt und durch die Flüssigkeit ein Strom trockener Kohlensäure geleitet. Von einem der Präparate verlor eine Probe, welche etwa 60 g wog, durch diese Behandlungsweise folgendermaßen an Gewicht:

¹ Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von HERMANN MORAHT.

² *Chem. Soc. Trans.* (1889), 163.

nach $4\frac{1}{2}$ Stunden 2.1 g, nach 6 weiteren Stunden 0.85 g, nach fernerer zweistündiger Behandlung 0.4 g, und nach siebenstündigem fortgesetzten Verfahren, währenddessen der Kohlensäurestrom zeitweilig sehr heftig war, 1.5 g. Ein Teil dieses Verlustes, namentlich während des letzteren Zeitraums, rührt zweifellos sowohl von einer Verflüchtigung der Fluorsulfonsäure, als von dem Verjagen etwa noch gelösten Fluorwasserstoffs her. Nach der zweiten Periode zeigte eine Analyse der Flüssigkeit, daß das Verhältnis von SO_3 zu HF $= 1$ zu 1.15 war, nach der letzten Periode ergab das Mittel von zwei übereinstimmenden Analysen das Verhältnis 1 : 1.13.

Die Analyse von Fluorsulfonsäure ist mit einiger Schwierigkeit verbunden wegen der außerordentlichen Energie, mit welcher der Körper auf Wasser einwirkt; die Zersetzung ist in der That von fast explosiver Heftigkeit. Am besten führt man diese Operation nach unserer Erfahrung in folgender Weise aus: etwa 1 ccm der Flüssigkeit wurde in ein kleines Platinrohr eingefüllt. Dieses ließ man dann in destilliertes Wasser gleiten, welches sich in einer Platinf Flasche von solchen Dimensionen befand, daß das Wasser mit der Flüssigkeit nicht in Berührung kam, solange die Flasche vertikal verblieb. Nun wurde die Flasche fest mittelst eines Kautschukstopfens verschlossen und mit Eis umgeben. Nach einiger Zeit neigte man die Flasche vorsichtig derart, daß die Flüssigkeiten zur Mischung gelangten. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung und einigem Stehen wurde die Lösung in eine Platinschale gespült und ihr Säuregehalt bestimmt durch Titration mit einer Normallösung von reiner Soda; danach fällte man die Schwefelsäure durch Zusatz von Chlorbaryum und Salzsäure. Nach dem Wägen wurde das Baryumsulfat auf etwa beigemengtes Fluorid geprüft, und wenn solches zugegen war, bestimmte man seine Menge durch Erhitzen mit reiner Schwefelsäure, Glühen und abermaliges Wägen. Die Gewichtszunahme rührte von der Umsetzung von BaFl_2 in BaSO_4 her, so daß man durch Subtraktion des Gewichtes BaFl_2 , das dieser Abweichung vom ersten Gewicht des Niederschlages entsprach, die wirkliche Menge BaSO_4 und daraus die Menge SO_3 erhielt. Der Gesamtsäuregehalt der Lösung wurde in Zahlen für SO_3 bestimmt, die Differenz ergab also das Äquivalent von SO_3 für Fluorwasserstoffsäure. Die Menge Fluorbaryum, die mit dem Baryumsulfat gefällt wurde, wechselte zwischen 0.8 und 1.5% vom Gewicht des Niederschlages.

Die Resultate einer auf diese Weise ausgeführten Analyse ergaben:

SO₃..... 1.0891 g

HFl..... 0.3053 „

oder 1 Molekül SO₃ auf 1.11 Moleküle HFl.

Zwei Analysen eines späteren Präparates ergaben:

SO₃ 0.8797 g 0.7871 g

HFl 0.2516 „ 0.2196 „

was einem Verhältnis von 1 Molekül SO₃ zu 1.14, bzw. 1.12 Molekülen HFl entspricht.

Um den Siedepunkt der Fluorsulfonsäure zu bestimmen, wurde eine kleine Platinretorte dem Kondensationsrohr des Fluorwasserstoff-Apparates angepaßt. Die Retorte war mit einem Halsstück versehen, in welches ein dünnes, am Boden geschlossenes Platinrohr eingeschoben wurde, um als Thermometergefäß zu dienen. Destillierte man Wasser in diesem Apparat, so zeigte das benutzte Thermometer 99°.3 an unter dem Barometerdruck von 764.6 mm bei 17°. Da der wahre Siedepunkt des Wassers unter diesen Bedingungen 100°.2 ist, betrug die Korrektion + 0°.9. Etwa 30 g Fluorsulfonsäure wurden in die Retorte gefüllt und vorsichtig erhitzt. Die Temperatur, wie man sie am Thermometer ablas, stieg schnell bis 158° und wuchs dann langsam bis 160°, bei welcher Temperatur fast die ganze Flüssigkeit überdestillierte. Die Resultate von vier verschiedenen Destillationen, korrigiert für Beobachtungsfehler und herausragenden Faden, ergaben

(1) 163°.3 (2) 162°.3 (3) 162°.0 (4) 162°.9.

Demgemäß kann man als Siedepunkt der Fluorsulfonsäure ohne merklichen Fehler 162°.6, den Mittelwert aus den vorstehenden Bestimmungen, annehmen.

In Wirklichkeit kann Fluorsulfonsäure, gleich der Chlorsulfonsäure, nicht ohne gröfsere oder geringere Zersetzung destilliert werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sie dabei eine gröfsere oder geringere Menge von Sulfuryl-Difluorid, analog dem Sulfuryldichlorid, das BEHREND durch Erhitzen von Chlorsulfonsäure unter Druck erhielt:

Der Beweis für diese Voraussetzung wird durch die Thatsachen erbracht, dafs das Verhältnis von HFl zu SO₃ im Destillat kontinuierlich durch aufeinanderfolgende Destillationen wächst, und dafs schliesslich stets ein Rückstand von Schwefelsäure in der Retorte

hinterblieb. SO_2F_2 würde bei Zersetzung mit Wasser natürlich das Verhältnis von 1SO_3 zu 2HFl liefern.

Nach dem Vertreiben des Überschusses an HFl durch trockene Kohlensäure war also das Verhältnis von SO_3 zu $\text{HFl} = 1$ zu $1,11$; nach mehreren Destillationen war das Verhältnis $= 1$ zu $1,37$. In einer zweiten Beobachtungsreihe war vor der Destillation das Verhältnis von SO_3 zu $\text{HFl} = 1$ zu $1,13$; nach dem Destillieren war es $= 1$ zu $1,32$ und 1 zu $1,30$ (2 Analysen). Die abermals destillierte Flüssigkeit ging, wie man fand, bei $163^{\circ}.6$ über, was nur wenig höher ist, als das Mittel der eben angegebenen verschiedenen Siedepunkte.

Wir hegen geringen Zweifel, daß Sulfuryldifluorid leicht durch BEHREND'S Methode erhalten werden kann, d. h. durch Erhitzen von Fluorsulfonsäure in einem verschlossenen Platingefäß auf eine genügend hohe Temperatur.

Fluorsulfonsäure ist eine dünne, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und unter geringer Zersetzung bei $162^{\circ}.6$ siedet. Sie besitzt schwach stechenden Geruch und wirkt nur wenig auf die trockene Haut ein; sie fühlt sich bei der Berührung fettig an und besitzt nicht die hochgradig blasenziehende Wirkung des Fluorwasserstoffs. Sie greift Glas nur langsam an, schneller bei Gegenwart von feuchter Luft; auf Blei wirkt sie rasch unter Bildung von Bleisulfat und -fluorid ein.

Es ist bemerkenswert, daß Fluorsulfonsäure bei einer beträchtlich höheren Temperatur siedet, als die analoge Chlorsulfonsäure, deren Siedepunkt der eine von uns¹ bei $155^{\circ}.3$ fand. Diese Thatsache hängt möglicherweise zusammen mit dem verhältnismäßig hohen Siedepunkt des Fluorwasserstoffs im Vergleich mit dem des Chlorwasserstoffs.

Royal College of Science. South Kensington. London.

¹ THORPE. *Chem. Soc. Trans.* (1880), 358.