

gelblicher, flacher Nadeln (1.4 g). Sie werden abgesogen, in stark verdünnter Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzint und dann mit Natriumacetat versetzt: es fällt in schwachgelblichen Krystall-schuppen *m*-Amino-benzoyl-aceton,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

0.0859 g Sbst.: 0.2145 g  $\text{CO}_2$ , 0.0458 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 67.79, H 6.21.

Gef. » 68.10, » 6.01.

Der Körper schmilzt bei 66—67°, ist leicht in Äther, Alkohol und Essigester, schwerer in Benzol, noch weniger in Ligroin löslich und wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

*p*-Nitro-benzoyl-aceton wurde analog der *m*-Verbindung aus dem *p*-Nitro-benzoyl-acetessigester<sup>1)</sup> gewonnen. Nadeln, die bei 98° erweichen und bei 102° klar geschmolzen sind; färbt sich in Alkohol wie die *o*- und *p*-Verbindung mit Eisenchlorid dunkelrot:

0.1308 g Sbst.: 0.2782 g  $\text{CO}_2$ , 0.0500 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1252 g Sbst.: 7.2 ccm N (16.5°, 761.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$ . Ber. C 57.97, H 4.35, N 6.76.

Gef. » 58.01, » 4.28, » 6.73.

Es gibt, wie die *m*-Verbindung mit Zinnchlorür wie oben reduziert und weiter behandelt, das *p*-Amino-benzoyl-aceton, das aus Benzol in citronengelben, wetzsteinähnlichen Krystallen anschießt und bei 94—95° schmilzt:

0.1081 g Sbst.: 0.2698 g  $\text{CO}_2$ , 0.0579 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1150 g Sbst.: 8.1 ccm N (14.5°, 754 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 67.79, H 6.21, N 7.91.

Gef. » 68.08, » 5.99, » 8.23.

### 189. Wilhelm Traube und Emil Reubke: Über das Gleichgewicht: Fluorwasserstoff— Schwefelsäure— Fluorsulfonsäure.

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

(Eingegangen am 8. Juni 1921.)

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> war über die unerwartet große Beständigkeit berichtet worden, die die Salze, insbesondere die Alkalisalze, der Fluorsulfonsäure,  $\text{HSO}_3\text{F}$ , in wäßriger Lösung zeigen. Weiterhin<sup>3)</sup> war festgestellt worden, daß die freie Fluorsulfonsäure, wenn sie auch ähnlich der Chlorsulfonsäure mit Wasser unter sehr starker Wärmeentwicklung reagiert, bei dieser Reaktion

<sup>1)</sup> ebenda, 930.

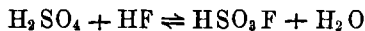
<sup>2)</sup> W. Traube, B. 46, 2525 [1913].

<sup>3)</sup> W. Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich, B. 52, 1272 [1919].

doch keineswegs wie Chlorsulfonsäure quantitativ in Schwefelsäure und Halogenwasserstoff gespalten wird. Eine gewisse Menge Fluorsulfonsäure wird vielmehr unzersetzt vom Wasser aufgenommen. Dies ging aus der Tatsache hervor, daß aus einer solchen Lösung nach Zusatz von überschüssiger Bariumchloridlösung wohl eine erhebliche Menge Bariumsulfat ausfiel, daß aber eine neue Fällung von Bariumsulfat erfolgte, als das Filtrat von der ersten Fällung mit Salzsäure erwärmt wurde. Es gelang auch, die Fluorsulfonsäure aus einer solchen wäßrigen Lösung in Gestalt ihres charakteristischen Ammoniumsalzes zu isolieren, indem man die Lösung mit Ammoniak übersättigte, sie zur Trockne brachte und dem Rückstand durch Alkohol das in diesem Lösungsmittel lösliche Ammonium-fluorsulfonat entzog.

Bezüglich der Entstehung der Fluorsulfonsäure hatte sich ergeben, daß sie sich immer bildet, wenn Schwefeltrioxyd mit Fluorwasserstoff in Berührung kommt, doch war andererseits die Beobachtung gemacht worden, daß Fluorsulfonsäure-Ionen auch dann auftreten, wenn in wäßriger Lösung Ammoniumfluorid mit Kaliumpyrosulfat zusammengebracht wird, wobei die Lösung natürlich saure Reaktion annimmt.

Die beiden Tatsachen, daß einerseits Fluorsulfonsäure in wäßriger Lösung nur langsam gespalten wird, und daß sie andererseits in saurer, wäßriger Lösung entstehen kann, legten die Vermutung nahe, daß sich bei Gegenwart nicht zu großer Wassermengen ein Gleichgewicht zwischen Fluorsulfonsäure auf der einen Seite und Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure auf der anderen Seite im Sinne der Gleichung:



ausbilden würde. Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt.

Daß Fluorsulfonsäure beim Zusammentreffen von Fluorwasserstoff und Schwefelsäure bei Gegenwart nicht unerheblicher Wassermengen entsteht, kann, wie wir jetzt fanden, mit Hilfe des schon früher beschriebenen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nitronsalzes der Fluorsulfonsäure unmittelbar gezeigt werden.

*Versuch 1:* Mischte man 3.0 g einer 62-proz. Flußsäure mit 9.4 g einer 94-proz. Schwefelsäure in einem Platingeß unter guter Kühlung und trug diese Mischung in eine zur Neutralisation bzw. Anfällung aller Schwefelsäure und Flußsäure mehr als hinreichende Menge gesättigten und noch Bariumhydroxyd suspendiert enthaltenden Barytwassers ein, säuerte darauf das Filtrat von den unlöslichen Bariumsalzen mit Essigsäure an, so schied sich auf Zusatz von Nitronacetat-Lösung ein Niederschlag von Nitron-fluor-

sulfonat<sup>1)</sup> aus. Eine weitere Menge wurde beim Einengen des Filtrats von der ersten Fällung im Vakuum gewonnen. Die Menge des gesamten Fluorsulfonates betrug 4.28 g, woraus sich berechnet, daß sich mindestens 11.5% der angewendeten Schwefelsäure mit 8.9% der Flußsäure zu Fluorsulfonsäure umgesetzt hatten.

Das Nitron-fluorsulfonat krystallisiert in Nadeln, die leicht grünlich gefärbt sind und bei 225° (unkorr.) schmelzen.

0.2081 g Subst.: 24.20 ccm N (20.5°, 769.8 mm).

$C_{20}H_{16}N_4, HSO_3F$ . Ber. N 13.59. Gef. N 13.46.

Daß Fluorsulfonsäure einen offenbar nie fehlenden Bestandteil in der so häufig dargestellten und vielfach gebrauchten Mischung von konz. Schwefelsäure und Flußsäure bildet, ist durch diesen Versuch über allen Zweifel hinaus festgestellt. Ihre Gegenwart in diesem Gemisch war bisher übersehen worden.

Da es möglich ist, Fluorsulfonsäure mit hinreichender Genauigkeit neben Flußsäure und Schwefelsäure zu bestimmen, so haben wir es unternommen, das obige Gleichgewicht etwas genauer zu studieren und zwar untersuchten wir zunächst die Zersetzungsgeschwindigkeit der Fluorsulfonsäure in wäßrigen Lösungen.

Um die starke Wärmeentwicklung zu vermeiden, die beim Mischen reiner Fluorsulfonsäure mit Wasser eintritt, haben wir bei unseren ersten Versuchen die Fluorsulfonsäure mit Nitro-benzol, von dem sie ohne Zersetzung aufgenommen wird, verdünnt und diese Lösung mit Wasser ausgeschüttelt<sup>2)</sup>.

Es wurde dann zu verschiedenen Zeitpunkten eine bestimmte Menge der so erhaltenen wäßrigen Fluorsulfonsäure-Lösung, die durch Filtrieren sorgfältig von suspendiertem Nitro-benzol befreit war, abgewogen und zunächst mit 15-proz. Kalilauge übersättigt. Dabei bildeten sich die Kaliumsalze der Schwefelsäure, Flußsäure und Fluorsulfonsäure. Schwefelsäure- und Fluor-Ionen wurden darauf

<sup>1)</sup> Die Gegenwart von Fluorsulfonsäure in der Lösung gibt sich auch dadurch zu erkennen, daß diese beim Erwärmen auf Zusatz von Salzsäure und event. noch Bariumchlorid einen reichlichen Niederschlag von Bariumsulfat ausscheidet.

<sup>2)</sup> Beim Ausschütteln einer Nitro-benzol-Lösung von Fluorsulfonsäure mit Wasser geht die Säure, da sie vom Wasser zum Teil unzersetzt aufgenommen wird, nicht vollständig in die wäßrige Schicht über, sondern sie verteilt sich in bestimmtem Verhältnis zwischen beiden Lösungsmitteln, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde. Verdünnte Alkalilösungen entziehen, wie wir ebenfalls feststellten, die Fluorsulfonsäure dem Nitro-benzol völlig: ein Beweis dafür, daß Fluorsulfonsäure sich mit Nitro-benzol nicht umgesetzt hat.

durch Hinzufügen von überschüssiger Bariumchlorid-Lösung quantitativ gefällt. Das Filtrat von dem sorgfältig ausgewaschenen Bariumsulfat und -fluorid enthielt dann alle zur Zeit der Neutralisation vorhandene Fluorsulfonsäure als Salz in Lösung; denn wie die früheren Versuche<sup>1)</sup> gezeigt hatten, erfolgt in der kurzen Zeit, die das Filtrieren beanspruchte, in der alkalisch reagierenden Lösung keine Zersetzung der fluorsulfonsauren Salze. Durch Erhitzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung bis zum Sieden und weiteres genügend langes Kochen wurde das Fluorsulfonat dann quantitativ in Sulfat und Fluorid gespalten, von denen das erste als Bariumsulfat ausfiel, da die Lösung ja überschüssiges Bariumchlorid enthielt. Es wurde zur Wägung gebracht und besonders festgestellt, daß es frei von Bariumfluorid war. Seine Menge gestattete ohne weiteres die Berechnung der zur Zeit der Neutralisation vorhandenen Fluorsulfonsäure-Menge.

Es war nun noch festzustellen, wie viel Fluorsulfonsäure ursprünglich aus dem Nitro-benzol in die Versuchslösung übergegangen war; denn daß die in dem Nitro-benzol gelöste Fluorsulfonsäure nicht quantitativ aus dem Nitro-benzol in das Wasser übergeht, ist bereits oben erwähnt worden. Es wurde deshalb eine abgewogene Menge der Flußsäure, Schwefelsäure und Fluorsulfonsäure enthaltenen Versuchslösung in Kalilauge eingetragen, mit Salzsäure übersättigt, bis zur Spaltung der Fluorsulfonsäure gekocht und die gesamte, in der Lösung dann vorhandene Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Es sei bemerkt, daß für alle im Folgenden beschriebenen Versuche, soweit es sich dabei um saure Flüssigkeiten handelte, ausschließlich Platingefäße zur Verwendung kamen.

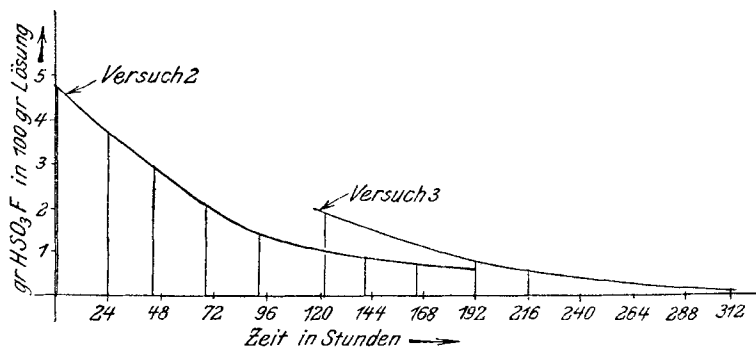
Versuch 2: 100 g Versuchslösung hatten ursprünglich enthalten 8.6788 bzw. nach einer zweiten Analyse 8.7170 g  $\text{HSO}_3\text{F}$ , entspr. 0.2199 g aus 1.0861 g Lösung gefälltem  $\text{BaSO}_4$  (bzw. 0.5064 g aus 2.4901 g Lösung gefälltem  $\text{BaSO}_4$ ). Die weiteren Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle enthalten.

Zeit in Stunden	1/4	24	45	69	93	141	165	192
Abgeschiedenes $\text{BaSO}_4$ in g	1.3344	0.7831	0.7317	0.5344	0.2594	0.1993	0.1291	0.0733
Aus g Lösung	12.4132	9.0240	10.7890	10.8126	7.7481	9.6503	7.7899	6.1643
Entspr. g $\text{HSO}_3\text{F}$ in 100 g Lösung	4.7805	3.7198	2.9070	2.1184	1.4351	0.8871	0.7104	0.5097

Wie auch die graphische Darstellung dieses Versuches deutlich zeigt, verläuft die Reaktion  $\text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$  also außerordentlich langsam. Selbst bei einem Mengenverhältnis von

<sup>1)</sup> W. Traube, loc. cit.

1 Mol.  $\text{HSO}_3\text{F}$  auf 58.3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , wie es hier vorlag, bedurfte es einer Zeit von mehr als 6 Tagen, um bei Zimmertemperatur die Anfangsmenge auf ihren zehnten Teil zu zersetzen.



*Versuch 3:* In einem weiteren Versuch, dessen Ergebnisse in der folgenden Tabelle verzeichnet sind, und dessen Verlauf ebenfalls in der graphischen Darstellung eingezeichnet ist, war die Anfangskonzentration 1 Mol.  $\text{HSO}_3\text{F}$  auf 47.2 Mol. Wasser. Erst nach 13 Tagen war die Konzentration der Fluorsulfonsäure auf ihren 100. Teil gefallen.

100 g der Versuchslösung enthielten ursprünglich 10.521 g  $\text{HSO}_3\text{F}$  (aus 7.1252 g Lösung: 1.7488 g  $\text{BaSO}_4$ ) bzw. nach einer zweiten Analyse 10.540 g  $\text{HSO}_3\text{F}$  (aus 3.2588 g Lösung: 0.8013 g  $\text{BaSO}_4$ ).

Die folgende Tabelle enthält die weiteren Versuchsergebnisse.

Zeit in Stunden . . . . .	123	192	216	264	312
Abgeschiedenes $\text{BaSO}_4$ in g . . . . .	0.3962	0.1558	0.1298	0.0554	0.0433
Aus g Lösung . . . . .	9.0305	8.8227	10.2478	9.2318	19.3939
Entspr. g $\text{HSO}_3\text{F}$ in 100 g Lösung	1.8806	0.7569	0.5408	0.2572	0.0957

Der letzte Versuch zeigte, daß, wenn auch recht langsam, bei den angewendeten Konzentrationen schließlich eine so gut wie vollständige Hydrolyse der Fluorsulfonsäure eintrat. Wir bemühten uns daher, Lösungen höherer Konzentration zu erhalten, in der Hoffnung, an ihnen vielleicht die Einstellung eines Gleichgewichtes zu beobachten.

Zu solchen Lösungen verhält uns das folgende Verfahren: Wir kühlen in einer Platinflasche von ungefähr 150 ccm Inhalt Fluorsulfonsäure auf  $-20^\circ$  ab und versetzen sie langsam mit Eisstückchen, die auf dieselbe Temperatur abgekühlt waren. Wenn nach dem Zugeben bei verschlossener Flasche geschüttelt und mit dem Zugeben von neuem Eis gewartet wurde, bis die Mischung wieder die Temperatur von  $-20^\circ$  angenommen hatte, wurde die

Reaktion niemals so heftig, daß irgendwelche Verdampfung der Lösung eingetreten wäre. Es war daher möglich, die Fluorsulfonsäure direkt einzuwägen und darauf durch eine zweite Wägung die zugegebene Wassermenge zu bestimmen.

Um bei derart konzentrierten Lösungen die unzersetzte Fluorsulfonsäure zu bestimmen, änderten wir unser Untersuchungsverfahren etwas ab. Der zur Untersuchung der Lösung bestimmte Teil wurde in einer zweiten Platinflasche gewogen und in dieser mit der nötigen Menge Kalilauge schnell übersättigt. So wird vermieden, daß in das zu untersuchende Reaktionsgemisch Wasser hineingebracht wird, ehe die Fluorsulfonsäure durch die Reaktion mit Kalilauge, d. h. also durch Salzbildung, gegen diesen Eingriff unempfindlich geworden ist.

*Versuch 4:* Wir mischten in einem solchen Versuch 21.7028 g Fluorsulfonsäure mit 4.2165 g Wasser, was einem Molekularverhältnis  $\text{HSO}_3\text{F} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.079$  entspricht. Als wir sofort nach vorgenommener Mischung den Fluorsulfonsäure-Gehalt bestimmten, erhielten wir aus 1.0363 g Lösung 0.8384 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 34.678 g Fluorsulfonsäure in 100 g Lösung. Eine weitere Untersuchung nach 96 Stdn. ergab aus 0.7486 g Lösung 0.6152 g  $\text{BaSO}_4$ , was einem Gehalt von 35.227 g Fluorsulfonsäure in 100 g Versuchslösung entspricht. Während weiterer 12 Tage hielt sich dieser Wert mit geringen Schwankungen in befriedigendem Maße konstant.

*Versuch 5:* In einem anderen Versuch, in dem wir 19.5436 g Fluorsulfonsäure mit 8.6313 g Wasser zusammenbrachten — das Molekularverhältnis betrug hier  $\text{HSO}_3\text{F} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2.45$  —, zeigte sich, daß nach der Mischung noch 5.3249 g Fluorsulfonsäure in 100 g Versuchslösung vorhanden waren (0.2945 g  $\text{BaSO}_4$  aus 2.3707 g Lösung). Nach 168 Stdn. fanden wir 4.6631 g Fluorsulfonsäure, entsprechend 0.2863 g  $\text{BaSO}_4$  aus 2.6317 g Lösung.

In beiden Fällen (Versuch 4 und 5) zeigte sich also, daß keineswegs eine vollständige Hydrolyse eintrat, sondern daß sich entsprechend den reagierenden Mengen ein Gleichgewicht eingestellt hatte.

Durch den oben (S. 1619) beschriebenen Versuch Nr. 1 war schon gezeigt worden, daß dieses Gleichgewicht auch von der anderen Seite, nämlich durch Bildung von Fluorsulfonsäure aus wasserhaltiger Schwefelsäure und Flußsäure erreicht werden kann. Um diese Reaktion genauer verfolgen zu können, wurden folgende Versuche an- gestellt:

*Versuch 6:* Es wurden 28.1960 g Schwefelsäure (94.62%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit 9.3948 g Flußsäure (62.75% HF) gemischt, was einer Konzentration von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1.0836 Mol. HF und 1.024 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup> entspricht. Beide Komponenten waren vorher auf 0° abgekühlt worden; sie wurden unter weiterer guter Kühlung miteinander gemischt, damit durch die Reaktionswärme keine

<sup>1)</sup> Die Bildung etwaiger weiterer Hydratisierungsstufen der Schwefelsäure ist bei dieser Berechnung außer Betracht gelassen

Verdampfung von Fluorwasserstoff eintrat. Nachdem die Mischung Zimmertemperatur angenommen hatte, wurden 0.5375 g in derselben Weise, wie oben bei Versuch 2 angegeben ist, untersucht. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht, und aus der alkalischen Lösung die Schwefelsäure und Flußsäure durch Bariumchlorid gefällt; das Filtrat von den Bariumsalzen wurde dann sauer gemacht und bis zur Zersetzung aller Fluorsulfonsäure gekocht. Es ergab dann eine neue Fällung von Bariumsulfat und zwar im Gewicht von 0.2408 g, was einem Gehalt von 19.203 g Fluorsulfonsäure in 100 g Lösung entspricht. Daraus berechnet sich, daß 26.3% der Schwefelsäure zu Fluorsulfonsäure umgesetzt waren.

*Versuch 7:* Bei einer anderen Versuchslösung, die aus 10.3944 g Schwefelsäure (94.62%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und 5.5765 g Flußsäure (39.79% HF) bestand und die also auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.106 Mol. HF und 2.168 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt, erhielten wir bei der Fluorsulfonsäure-Bestimmung aus 5.1790 g Lösung 0.2607 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 2.1577 g Fluorsulfonsäure in 100 g Lösung.

Wie Versuch 7 im Vergleich zu Versuch 6 ergibt, hat die Erhöhung der molekularen Wasser-Konzentration von 1.02 auf 2.17 gegenüber ungefähr je einem Molekulargewicht Schwefelsäure und Fluorwasserstoff den sehr erheblichen Abfall der Fluorsulfonsäure-Bildung von etwa 19.0% auf 2.1% zur Folge. Bei gleichbleibendem Molekularverhältnis von Schwefelsäure und Fluorwasserstoff dürfte die unterste Grenze für die Fluorsulfonsäure-Bildung wenig entfernt von den bei Versuch 7 gewählten molekularen Konzentrationen liegen.

Die bei Gegenwart von Wasser stattfindende Bildung von Fluorsulfonsäure aus Flußsäure und Schwefelsäure läßt sich auch titrimetrisch verfolgen, da die nach der Gleichung  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} = \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$  erfolgende Bildung von einbasischer Fluorsulfonsäure aus je 1 Mol. einer zweibasischen und einer einbasischen Säure natürlich mit einem Rückgang des Säuretitors verbunden ist; d. h. die Acidität des Gemisches muß kleiner sein, als die Summe der Aciditäten der Komponenten.

*Versuch 8:* Wir mischten bei 0° 1.3186 g wäßrige Flußsäure (39.62% HF) mit 5.5471 g Schwefelsäure (94.62%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Beide Säuren waren vorher auf 0° abgekühlt worden, damit beim Mischen nicht infolge der Reaktionswärme Fluorwasserstoff verdampfte. Dieses Gemisch hätte unter der Voraussetzung, daß keine Reaktion zwischen den beiden Säuren eintritt, zur Neutralisation der Berechnung nach 132.56 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge verbrauchen müssen.

Nachdem es in 136.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH, also einen Überschuß von Natronlauge, eingetragen war, wurden bei der Rücktitration 67.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -HCl bis zur Neutralisation verbraucht, was einem Verbrauch von nur 129.40 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH zur Neutralisation der Versuchsflüssigkeit entspricht. Der Säuretiter war also zurückgegangen, und zwar entsprechend 3.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH. Nun wurde die Lösung, nachdem ihr 4 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH zugesetzt waren, 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, um die Spaltung der gebildeten Fluorsulfonsäure-

Ionen durchzuführen. Die Lösung verbrauchte danach bei der Rücktitration nur 9.50 ccm  $\frac{1}{10}$ -HCl bis zur Neutralität, indem von den zugesetzten 4 ccm  $\frac{1}{1}$ -Natronlauge 3.05 ccm zur Neutralisation der bei der Spaltung der Fluorsulfonsäure entstehenden Flußsäure und Schwefelsäure verbraucht worden waren. Die Gesamtmenge der am Schluß des Versuches, d. h. nach der wieder bewirkten völligen Spaltung der Fluorsulfonsäure, zur Neutralisation verbrauchten Menge  $\frac{1}{1}$ -Natronlauge betrug also  $129.40 + 3.05 = 132.45$  ccm, während wie oben angegeben, 132.56 ccm berechnet waren. Aus dem Rückgang des Säuretitors berechnet sich, daß 5.99% des in den Versuch eingeführten Fluorwasserstoffs in Fluorsulfonsäure übergeführt worden waren.

*Versuch 9:* In einem zweiten gleichartigen Versuch wurden 2.7624 g derselben Flußsäure (39.618% HF) mit 20.5026 g Schwefelsäure (94.618%  $H_2SO_4$ ) gemischt; 6.0352 g dieser Mischung wurden in etwas mehr Kalilauge als zur Neutralisation erforderlich gewesen wäre, eingetragen und diese Lösung mit Salzsäure bis zur Neutralität titriert. Zu dieser die Kaliumsalze der Flußsäure, Schwefelsäure und Fluorsulfonsäure enthaltenden neutralen Flüssigkeit wurden nun 10 ccm  $\frac{1}{1}$ -NaOH gefügt und die Lösung zur Spaltung des Fluorsulfonates  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbade in einer Platinschale erhitzt; zur Neutralisation waren danach 19.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -HCl erforderlich. Der Rückgang entsprach in diesem Falle 8.08 ccm  $\frac{1}{1}$ -NaOH, was einer Überführung von 49.15% des angewendeten Fluorwasserstoffs in Fluorsulfonsäure entspricht. Die bei diesem Versuch gegen den vorigen bedeutend erhöhte Schwefelsäurekonzentration hatte also, wie zu erwarten war, die Fluorsulfonsäure-Bildung gesteigert.

Durch die vorstehend beschriebenen Versuche dürfte bewiesen sein, daß sich innerhalb gewisser Grenzen der Wasser-Konzentration zwischen Fluorsulfonsäure und Wasser einerseits und Schwefelsäure und Flußsäure andererseits ein Gleichgewicht einstellt, und zwar sowohl durch Zersetzung der Fluorsulfonsäure mit Wasser (Versuche 4 und 5) wie auch von der anderen Seite durch die Bildung von Fluorsulfonsäure (Versuche 1, 6–9). Berechnet man in üblicher Weise die Quotienten  $k$  aus den molekularen Konzentrationen des Gemisches im Gleichgewichtszustand, so ergibt sich folgende Übersicht:

Versuch	Gleichgewichts-Konzentrationen				Quotient $k$
	$HSO_3F$	$H_2O$	$H_2SO_4$	HF	
4	1	1.19	1.415	1.415	$k = 0.595$
6	1	4.86	2.77	3.086	$k = 0.5688$
5	1	19.93	12.03	12.03	$k = 0.1377$
7	1	50.91	28.11	31.22	$k = 0.07306$

Die Werte für  $k$  zeigen, wie man sieht, starke Abweichungen voneinander, wozu zu bemerken ist, daß die der Rechnung zugrunde gelegte Gleichung  $H_2SO_4 + HF \rightleftharpoons HSO_3F + H_2O$  die Sachlage



keineswegs genau und erschöpfend darstellt, da sie nicht die Spaltung der drei Säuren in ihre Ionen berücksichtigt. Die drei Säuren werden sich nicht nur hinsichtlich der Ionenspaltung gegenseitig beeinflussen, sondern auch die jeweilige Lage des Gleichgewichts dürfte in erheblichem Maße von den betreffenden Ionen-Konzentrationen abhängig sein. Eine genaue Behandlung dieser Verhältnisse wird sich erst dann geben lassen, wenn sowohl die elektrolytische Dissoziation der Fluorsulfonsäure, über die bisher keine Messungen vorliegen, wie der Mechanismus der in Rede stehenden Reaktion genau bekannt sein werden.

Es sei zum Schluß noch bemerkt, daß die Bildung von Fluorsulfonsäure-Ionen nicht nur dann eintritt, wenn starke Schwefelsäure mit starker Flußsäure gemischt wird, sondern auch beim Behandeln eines Fluorids mit starker Schwefelsäure. Bei der Mischung von 5 g eisgekühlter Schwefelsäure (94 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit 2 g Ammoniumfluorid bildeten sich 0.8514 g Ammoniumfluorsulfonat, was einem Umsatz von 5 % des angewendeten Fluorids entspricht. Daß dementsprechend auch beim Zusammenbringen von sauren Fluoriden mit Schwefelsäure Fluorsulfonsäure entsteht, braucht wohl nicht weiter erwähnt zu werden.

Die Untersuchung wird fortgeführt.

### 190. Wilhelm Traube und Walter Schulze: Über die sauerstoffreichsten Oxyde des Calciums und Bariums.

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

(Eingegangen am 8. Juni 1921.)

Neben den salzbildenden Oxyden  $\text{MeO}$  sind die Peroxyde des Calciums, Bariums und Strontiums  $\text{MeO}_2$  lange bekannt. Daß beim Calcium und Barium wahrscheinlich noch sauerstoffreichere Oxyde existieren, dafür lagen bestimmte Andeutungen bereits in den Arbeiten früherer Autoren, insbesondere in den mit großer Sorgfalt ausgeführten »Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd« E. Schönes<sup>1)</sup> vor. Schöne beobachtete, daß das von ihm entdeckte farblose Monoperoxyhydrat<sup>2)</sup> des Bariumperoxyds,  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , das er durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Bariumperoxyd-Oktahydrat erhielt, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas höherer rascher, neue

<sup>1)</sup> A. 192, 257 [1878].

<sup>2)</sup> Über die Bezeichnung der Krystallwasserstoffhyperoxyd-Verbindungen als Peroxyhydrate vergl. Riesenfeld und Nottebohm, Z. a. Ch. 89, 405 [1914].