

fühlende Blättchen, die im Schmelzpunkts-Röhrchen etwas durchscheinend sind und bei 59–60° klar schmelzen. Ein Vergleich mit einem von Hrn. Prof. Pictet freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat von Melen aus Steinkohle, welches bei ähnlichem Verhalten bei etwa 62° klar schmolz, ergab die Identität beider Produkte; der Misch-Schmp. lag bei etwa 61°. Auch die durchgeführte Verbrennung stimmte. Ausbeute unter 1%.

Die tief dunkle Essigsäure-anhydrid-Lösung wird mit Wasser zersetzt, das amorphe Produkt in Alkalilauge gelöst und nach Schotten-Baumann benzoiliert. Fast die gesamte gelöste Substanz fällt hierbei als amorphes hellbraunes Benzoylderivat heraus. Letzteres ist zum Unterschied von dem zugrunde liegenden Phenol unlöslich in Alkohol; es ist ferner unlöslich in Petroläther, löslich jedoch in Aceton, Benzol, weniger gut in Äther. Trotz dieser nicht unangenehmen Löslichkeits-Verhältnisse konnte es bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf von 95–110°. Die Ausbeute beträgt 3–4% vom Lignin.

Das durch Verseifung des Benzoylkörpers erhaltene Phenol (oder Phenol-Gemisch) ist ein braunes, leicht schmierig werdendes Pulver. Es zeigt keine charakteristischen Reaktionen. Die Eisenchlorid-Reaktion in alkoholischer Lösung ist braun, die Reaktionen nach Berthelot-Lex, Guareschi-Lustgarten, mit Ammoniummolybdat, sowie mit Formaldehyd-Schwefelsäure sind negativ. Nur Vanillin-Salzsäure liefert eine intensive Rotfärbung.

Die Untersuchung dauert an.

Brünn, Dtsch. Techn. Hochschule.

### 166. Willy Lange: Über die Vergleichbarkeit der Fluorsulfonate mit den Perchloraten in chemischer und kristallographischer Beziehung und über ein Fluorphosphat.

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

(Eingegangen am 5. März 1927.)

Gelegentlich einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung über Kupfer(II)-ammin-salze wurde im Verhalten der Tetrammin-perchlorate, -fluorsulfonate und -borfluoride eine weitgehende Übereinstimmung gerade in ihren markantesten Eigenschaften gefunden. So sind z. B. die 2-Äthylendiamin-salze der drei Säuren fähig, in trockenem Zustand noch 1 Mol. Ammoniak aufzunehmen und auch beim Krystallisieren aus wäßriger Lösung dieses Molekül festzuhalten. Ferner lösen sich die en-Salze und die wasser-freien Tetraammoniakate auffallenderweise in Aceton. In der Mitteilung über diese Verbindungen wies ich dann darauf hin, daß es mir gelungen sei, Fluorsulfonate und Borfluoride herzustellen, welche charakteristischen Perchloraten in der Zusammensetzung und im Verhalten analog sind. Aus diesem Befund wurde auf übereinstimmenden Aufbau und auf ein ähnliches Volumen der Anionen  $[\text{ClO}_4]'$ ,  $[\text{SO}_3\text{F}]'$  und  $[\text{BF}_4]'$  geschlossen<sup>1)</sup>.

Damals war mir die erste — im Chem. Zentralblatt nicht referierte — Mitteilung von E. Wilke-Dörfurt und G. Balz über die Borfluorwasser-

<sup>1)</sup> W. Lange, B. 59, 2109 [1926].

stoffsäure<sup>2)</sup> noch nicht bekannt. Durch Darstellung und Untersuchung einer Anzahl von Borfluoriden konnten diese Autoren zeigen, daß alle untersuchten Verbindungen den Perchloraten analog sind, und sie folgerten daraus eine weitgehende Ähnlichkeit der Perchlorsäure- und Borfluorwasserstoffsäure-Ionen. Ich kann mich also im Nachfolgenden auf die Beschreibung der Fluorsulfonate und auf den Vergleich dieser Verbindungen mit den Perchloraten beschränken.

Die Alkalisalze der Fluorsulfonsäure wurden von W. Traube und seinen Schülern beschrieben<sup>3)</sup>. Die Salze anderer Metalle konnten aus wäßriger Lösung nicht erhalten werden; sie erwiesen sich als sehr leicht löslich und zersetzten sich — wegen der Hydrolysierbarkeit des  $\text{SO}_3\text{F}$ -Ions — beim Versuch der Isolierung. Als einziges schwerlösliches Salz beschrieb Traube das Nitron-fluorsulfonat<sup>4)</sup>.

Später gelang mir die Feststellung, daß die Salze der Fluorsulfonsäure mit Schwermetallen durch Komplexbildung mit Ammoniak und anderen Aminen, also durch Vergrößerung des Kations, Beständigkeit und gutes Krystallisationsvermögen erlangen und isolierbar werden; doch wurden nur einige Kupfersalze näher untersucht<sup>5)</sup>.

Zur weiteren Kennzeichnung der Fluorsulfonsäure stellte ich jetzt ihre Salze mit bestimmten organischen Stickstoffbasen dar, und zwar mit den Basen, von denen K. A. Hofmann und seine Schüler<sup>6)</sup> früher charakteristische Perchlorate erhalten hatten. Durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von Ammonium-fluorsulfonat zu Lösungen der Chloride oder Acetate der betreffenden Basen erhielt ich so das Tetramethyl-ammonium-fluorsulfonat, das *o*-Toluoldiazonium-salz und einige Alkaloid-fluorsulfonate. Alle diese Salze sind beständig und können mit Leichtigkeit aus Wasser umkrystallisiert werden. Bemerkenswert ist die Beständigkeit des Diazoniumsalzes, das sich erst gegen  $100^\circ$  unter Aufschäumen zersetzt und im Gegensatz zum heftig detonierenden Perchlorat keine explosiven Eigenschaften erkennen läßt; es zeigt somit das gleiche Verhalten wie das entsprechende Salz der Borfluorwasserstoffsäure. Auch Malachitgrün gibt mit Fluorsulfonaten eine Fällung, die dem aus dem Farbstoff und Perchlorsäure sich bildenden, sehr schwer löslichen Niederschlag entspricht.

Es ist nun aber nicht nur möglich, die den Salzen der Perchlorsäure entsprechenden anorganischen und organischen Verbindungen herzustellen, sondern auch das Analogon des Nitrosyl-perchlorats<sup>7)</sup>, das Nitrosyl-fluorsulfonat,  $\text{NO}\cdot\text{SO}_3\text{F}$ , kann gewonnen werden. Es bildet sich — wie das Perchlorat — beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in die freie Säure und ist immer durch Nitrosyl-schwefelsäure verunreinigt<sup>8)</sup>. Das bei der nach der Gleichung:  $2 \text{HSO}_3\text{F} + \text{N}_2\text{O}_3 = 2 \text{NO}\cdot\text{SO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$  verlaufenden

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. **37**, 712 [1924]; ausführliche Angaben siehe B. **60**, 115 [1927]; Ztschr. anorgan. Chem. **159**, 197 [1927]; vergl. auch H. Funk und F. Binder, Ztschr. anorgan. Chem. **155**, 327 [1926], **159**, 121 [1926].

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

<sup>4)</sup> W. Traube und E. Reubke, B. **54**, 1620 [1921].

<sup>5)</sup> W. Lange, Dissertat., Berlin 1923.

<sup>6)</sup> K. A. Hofmann und H. Arnoldi, B. **39**, 3146 [1906]; K. A. Hofmann, R. Roth, K. Höbold und A. Metzler, B. **43**, 2624 [1910].

<sup>7)</sup> K. A. Hofmann und Graf A. Zedtwitz, B. **42**, 2031 [1909].

<sup>8)</sup> W. Lange, Dissertat., Berlin 1923.

Reaktion freiwerdende Wasser setzt sich mit der Fluorsulfonsäure ins Gleichgewicht; es entsteht etwas Schwefelsäure, und diese geht schließlich in Nitrosylschwefelsäure über, die mit dem Fluorsulfonat zusammen auskrystallisiert. Eine Trennung der beiden Nitrosylverbindungen gelang bisher nicht.

Nachdem die Fluorsulfonate in chemischer Hinsicht untersucht worden waren und dabei auch eine Ähnlichkeit im Habitus der Fluorsulfonate mit den Perchloraten aufgefallen war, wurde versucht, von den Salzen der beiden Reihen Mischkrystalle darzustellen. Solche wurden von den entsprechenden Fluorsulfonaten und Perchloraten des Caesiums, Kaliums, Lithiums, des Tetramethyl-ammoniums und des Kupfer-4-pyridin-Komplexes gewonnen. Ferner gelang die Herstellung von Mischkrystallen der betreffenden Fluorsulfonate mit den Permanganaten des Caesiums, Kaliums und Tetramethyl-ammoniums. Über die Veränderung der krystallographischen Daten mit wechselnder Zusammensetzung der Mischkrystalle wird vielleicht später berichtet werden. Hr. Dr. H. Seifert vom hiesigen Mineralogischen Institut, dem ich eine Anzahl von Fluorsulfonaten übergab, hatte die Liebenswürdigkeit, mit Erlaubnis des Hrn. Prof. Johnsen die Substanzen krystallographisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte. Seinen vorläufigen Angaben kann entnommen werden, daß besonders mehrere von den einfacheren Fluorsulfonaten den Perchloraten recht ähnlich erscheinen, zum Teil sogar mit ihnen isomorph sind.

Der Vergleich der schon bekannten und der im experimentellen Teil neu beschriebenen Fluorsulfonate mit den entsprechenden Perchloraten und Permanganaten — soweit die letzteren wegen der Zersetzlichkeit des Säure-Restes bisher isoliert wurden — zeigt, daß nicht nur in chemischer, sondern teilweise auch in krystallographischer Hinsicht weitgehende Analogie zwischen den Verbindungsreihen besteht. Diese Analogie erstreckt sich natürlich auch auf die von Wilke-Dörfurt und Balz dargestellten Borfluoride, auf deren Übereinstimmung mit den Perchloraten diese Autoren schon früher hingewiesen haben<sup>9)</sup>.

Die Eigenschaften der Anionen  $[\overset{\text{VII}}{\text{ClO}_4}]'$ ,  $[\overset{\text{VI}}{\text{SO}_3\text{F}}]'$ ,  $[\overset{\text{III}}{\text{BF}_4}]'$  und  $[\overset{\text{VII}}{\text{MnO}_4}]'$  sind offenbar von der Wertigkeit des Zentralatoms und seiner Stellung im periodischen System, sowie von der Bindungsweise der Liganden unabhängig. Als entscheidend für das analoge Verhalten ist zuerst die Einwertigkeit der Säure-Reste bei gleicher Koordinationszahl anzunehmen. Es ist weiter als wahrscheinlich anzusehen, daß die Anionen-Volumina eine Rolle spielen. Mit wachsendem Volumen des Anions erfahren die Eigenschaften der Salze eine fortschreitende Veränderung. Es scheint, daß ihre Wasser-Löslichkeit dabei steigt und der Aufbau der Krystallgitter schließlich in anderer Weise erfolgt. Vorbedingung für die Analogie ist wohl ferner, daß starke Säuren vorliegen. Als Liganden wurden bisher nur Fluor und Sauerstoff beobachtet.

Hinsichtlich der Löslichkeit der Salze konnte ich feststellen, daß die Perchlorate am schwersten löslich sind; dann folgen häufig die Borfluoride

<sup>9)</sup> In ihrer vor kurzem erschienenen Mitteilung über die Borfluorwasserstoffsäure bestätigen Wilke-Dörfurt und Balz meine früheren Angaben über die Analogie der Fluorsulfonate und Perchlorate.

und schließlich die Fluorsulfonate, doch sind auch Abweichungen zu beobachten.

Nachdem gefunden worden war, daß einwertige Anionen mit den erörterten Eigenschaften entsprechende Verbindungen geben, versuchte ich, von dieser Grundlage ausgehend, neue Säuren darzustellen, was mir bisher in einem Falle gelang. Als Reagens auf Anionen der gesuchten Art diente Nitron-acetat, da die Nitron-salze von allen Verbindungen am schwersten löslich sind.

Wird Phosphoroxyfluorid,  $\text{POF}_3$ , in kaltes Wasser eingeleitet, so tritt nicht, wie allgemein angenommen wird, vollständige Hydrolyse ein, sondern die Reaktion bleibt nach Ersatz eines Fluoratoms durch die Hydroxylgruppe, also nach Bildung von Difluor-phosphorsäure,  $\text{POF}_2\text{OH}$ , stehen. Es liegt hier eine Umsetzung vor, welche mit der von W. Traube gefundenen stufenweisen Abspaltung der Fluoratome aus dem Sulfurylfluorid,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , durch alkohol. Kalilauge in Parallele zu setzen ist. Bekanntlich erfolgt dabei der Ersatz des ersten Fluoratoms mit größerer Geschwindigkeit, während aus dem so entstandenen Fluorsulfonat das verbliebene Fluoratom durch Lauge nur langsam entfernt wird<sup>10)</sup>.

Aus der Lösung von Flußsäure und Fluor-phosphorsäure kann mit Nitron-acetat das schwer lösliche difluor-phosphorsaure Nitron,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2]$  in gut ausgebildeten Krystallen isoliert werden, das den Nitron-salzen der oben erwähnten Säuren vergleichbar ist<sup>11)</sup>. Die Gewinnungsmöglichkeiten für diese Verbindung beschränken sich jedoch nicht auf das angegebene Verfahren. Leichter wird das Salz durch Auflösen einer erkalteten Schmelze von Phosphorpentoxyd und Ammoniumfluorid in Wasser, Fällen mit Nitron und fraktionierte Krystallisation des Niederschlags erhalten. Auch in der Auflösung von Phosphorpentoxyd in wäßriger Flußsäure sind die Ionen der Fluor-phosphorsäure nachzuweisen. Die Nitron-Verbindung erweist sich beim Umkrystallisieren aus Wasser als sehr beständig, im Gegensatz zu den von R. F. Weinland und J. Alfa<sup>12)</sup> beschriebenen Alkalisalzen der Formel  $\text{MeH}_2\text{PO}_4$ , HF, aus denen schon durch die Luft-Feuchtigkeit der krystallwasser-artig gebundene Fluorwasserstoff abgespalten wird.

Das Ammoniumsalz der neuen Säure ist durch Auskochen der gepulverten Schmelze von Phosphorpentoxyd und Ammoniumfluorid mit ammoniakalischem Methylalkohol und Eindampfen der Lösung in schlechter Ausbeute zu gewinnen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Salze.

Die Untersuchung der Fluor-phosphorsäure und ihrer Derivate wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt, ebenso das Studium der Einwirkung von Wasser und von Ammoniak auf Phosphoroxyfluorid unter wechselnden Bedingungen.

<sup>10)</sup> B. 52, 1281 [1919].

<sup>11)</sup> Auch dieses fluor-haltige Nitron-salz zeigt wie das Fluorsulfonat und das Borfluorid schwache Grünfärbung, was bei Nitron-Verbindungen mit fluor-freien farblosen Anionen nicht zu beobachten ist.

<sup>12)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 21, 43 [1899].

### Beschreibung der Versuche.

Die vorläufigen kristallographischen Angaben, welche Hr. Dr. H. Seifert machte, sind im Folgenden durch Anführungsstriche hervorgehoben. Soweit nichts anderes bemerkt ist, sind die den Fluor-sulfonaten entsprechenden Perchlorate von K. A. Hofmann und die borfluorwasserstoffsäuren Salze von Wilke-Dörfurt und Balz (loc. cit.) beschrieben worden.

#### Caesium-fluorsulfonat, $\text{CsSO}_3\text{F}$ ,

fällt beim Vermischen äquivalenter konz. Lösungen von Caesiumsulfat und Ammonium-fluorsulfonat in farblosen Krystallen aus; es kann ferner durch Eindunsten einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Caesiumlauge erhalten werden. Die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigte Verbindung gibt in der Glascapillare keinen scharfen Schmelzpunkt; er dürfte bei ca.  $292^\circ$  liegen. Das Salz löst sich mit neutraler Reaktion, die, wie bei den anderen Fluorsulfonaten, allmählich nach saurer Reaktion umschlägt. Der Umschlag beruht auf langsamer hydrolytischer Spaltung von  $\text{SO}_3\text{F}$ -Ionen<sup>13)</sup>.

„Rhombisch (pseudotetragonal); {100} mit {101} und {110}; meist dünne, quadratische bis schwach rechteckige Blättchen nach {100} mit maximal  $\frac{3}{8}$  mm Kantenlänge; Achsenenebene (001), sehr kleiner Achsenwinkel; optisch negativ,  $a = a$ ,  $b = c$ ,  $c = b$ .“

0.2318 g Sbst.: 0.1800 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . — 0.2374 g Sbst.: 0.2349 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{CsSO}_3\text{F}$ . Ber. Cs 57.27, S 13.83. Gef. Cs 57.02, S 13.59.

Löslichkeit in Wasser von  $0^\circ$ : 100 ccm Lsg. = 2.23 g Sbst. oder 0.0961 Mol/l (10 ccm Lsg. = 0.2243 g  $\text{BaSO}_4$ ).

Löslichkeit des Caesiumperchlorates bei  $25^\circ$  nach H. H. Willard und G. F. Smith<sup>14)</sup>: 100 ccm Lsg. = 1.961 g Sbst. oder 0.0844 Mol/l.

Kupferfluorsulfonat-4-ammin-2-hydrat,  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Eindunsten einer Lösung von 4.7 g Ammonium-fluorsulfonat und 1.9 g Kupferhydroxyd in 6 ccm 25-proz. Ammoniak im Vakuum über Schwefelsäure hergestellt. Ist der größte Teil der Lösung eingedunstet, so wird das ausgeschiedene Salz auf Ton gestrichen und lufttrocken analysiert. Kobaltblaue, schlecht ausgebildete Krystalle, welche im Krystallwasser bei  $55.6^\circ$  (unkorr.) schmelzen und an der Luft verwittern.

$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 17.38,  $\text{NH}_3$  18.62, S 17.53.

Gef. „ 17.12, „ 18.39, „ 17.46.

Die wasser-freie Verbindung,  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2, 4\text{NH}_3$ , wird durch Aufbewahren des Hydrats über Schwefelsäure als blauviolettes Pulver erhalten; sie gibt mit  $\text{NH}_3$ -Gas höhere Ammoniakate.

Löslichkeit der Kupfer-4-ammin-2-hydrat-salze in Wasser von  $12^\circ$ : Perchlorat<sup>15)</sup>: 100 ccm Lsg. = 21.1 g Sbst. oder 0.575 Mol/l (2 ccm Lsg. = 0.0731 g Cu); Fluor-sulfonat: 100 ccm Lsg. = 52.9 g Fluorsulfonat oder 1.44 Mol/l (0.1839 g Cu); Borfluorid<sup>16)</sup>: 100 ccm Lsg. = 41.7 g Sbst. oder 1.22 Mol/l (0.1549 g Cu).

#### Kupferfluorsulfonat-2-äthylendiamin- $\frac{1}{2}$ -hydrat, $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2, 2\text{en}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Durch Umsetzung der theoretischen Mengen von Ammonium-fluor-sulfonat, Kupferhydroxyd und wäßrigem Äthylendiamin und Kon-

<sup>13)</sup> Kristallographische Daten des Caesiumperchlorats und -permanganats siehe Groth, Chem. Kristallographie, II. Teil, S. 172.

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 294 [1923]. <sup>15)</sup> Roscoe, A. **121**, 355 [1862].

<sup>16)</sup> W. Lange, B. **59**, 2107 [1926].

zentrierung der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure erhalten. Rotviolette Blättchen, nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser derbe Nadeln; luft-beständig.

„Anscheinend monoklin; lange, seltener gedrungene Nadeln parallel  $\{001\}$ , tafelig nach  $(010)$ , Achsenebene  $\perp (010)$ ; optisch positiv,  $b = c$ ,  $a$  bildet nur einen kleinen Winkel mit der Normalen von  $\{001\}$ , wobei  $\beta$  ca.  $111^\circ$ . Pleochroismus der violetten Nadeln deutlich,  $a$  violett mit Stich ins Bläuliche,  $b$  violett mit Stich ins Rötliche.“

$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , 2 en,  $1/2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 16.26, N 14.34, S 16.40.  
Gef. „ 16.29, „ 14.69, „ 16.37.

Die Wasser-Löslichkeit der en-Salze steigt vom Perchlorat<sup>16)</sup> über das Fluorsulfonat zum Borfluorid<sup>18)</sup>, welches sehr leicht löslich ist.

#### Kupferfluorsulfonat-4-pyridin, $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , 4 py.

2.34 g Ammonium-fluorsulfonat, 0.97 g Kupferhydroxyd und 3.4 g Pyridin (davon die Hälfte als Hydrochlorid) werden in 30 ccm heißem Wasser gelöst; die beim Abkühlen ausgeschiedene Verbindung wird aus Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Pyridin umkrystallisiert. Hellblaue rhombische Tafeln, die an der Luft verwittern.

„Rhombische Tafeln nach  $\{001\}$ ; vermutlich isomorph mit dem Perchlorat; Krystalltracht und optische Eigenschaften, soweit feststellbar, völlig übereinstimmend.“

0.5127 g Sbst.: 0.0562 g Cu. — 0.4129 g Sbst.: 0.3240 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , 4 py. Ber. Cu 11.00, S 11.08. Gef. Cu 10.96, S 10.78.

Das entsprechende Perchlorat wird durch Lösen von 0.97 g Kupferhydroxyd in 100 g 2-proz. Perchlorsäure und Zugabe von 3.4 g Pyridin dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bildet es blaue, violettstichige, rhombische Tafeln, die ebenfalls an der Luft verwittern.

„Rhombisch, Tafeln nach  $\{001\}$  mit  $\{111\}$ ; optische Achsenebene  $(001)$ , die Achsen bilden anscheinend nur einen kleinen Winkel mit den Normalen von  $\{110\}$ ;  $a = c$ ,  $b = a$ ,  $c = b$ ; deutlicher Pleochroismus:  $c$  hellviolett mit Stich ins Rötliche,  $a$  dunkler mit Stich ins Bläuliche.“

1.4050 g Sbst.: 0.1543 g Cu. —  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ , 4 py. Ber. Cu 10.98. Gef. Cu 10.98.

Löslichkeit der Kupfer-4-pyridin-salze in Wasser von  $12.5^\circ$ : Perchlorat: 100 ccm Lsg. = 0.909 g Sbst. oder 0.016 Mol/l (10 ccm Lsg. = 0.0100 g Cu); Fluorsulfonat: 100 ccm Lsg. = 2.747 g Sbst. oder 0.047 Mol/l (0.0302 g Cu); Borfluorid: 100 ccm Lsg. = 3.460 g Sbst. oder 0.063 Mol/l (0.0398 g Cu).

#### Nitrosyl-fluorsulfonat, $\text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{F}$ <sup>17)</sup>.

Die Verbindung entsteht beim Einleiten von Stickstofftrioxyd (durch Calciumnitrat und Phosphorpentoxyd getrocknet) in eisgekühlte Fluorsulfonsäure, die sich vor Feuchtigkeit geschützt in einem Platin-Fläschchen befindet. Es scheidet sich ein Brei von farblosen, sehr hygroskopischen Krystallen ab, die auf einem Platin-Neubauer-Tiegel abgesaugt und, auf Ton gestrichen, sofort in das Hochvakuum über  $\text{CaO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  gebracht werden.

Die erhaltene Substanz, die zu 80% aus Nitrosyl-fluorsulfonat und zu 20% aus Nitrosyl-schwefelsäure besteht, beginnt bei  $118^\circ$  zu erweichen und schmilzt bei  $140^\circ$ . Wenig kaltes Wasser spaltet hauptsächlich

<sup>17)</sup> Das dem Fluorid entsprechende Nitrosyl-sulfochlorid,  $\text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{Cl}$ , wurde zuerst von R. Weber, Jahresber. 1864, 157, durch Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Schwefeltrioxyd gewonnen.

die NO-Gruppe ab, kalte Kalilauge entfernt jedoch nur die NO-Gruppe, und die Fluorsulfonsäure bleibt quantitativ erhalten.

Bei der Analyse wurde wegen des Nitrosyl-schwefelsäure-Gehaltes zu wenig Fluor gefunden, während die anderen Werte wegen der geringen Differenz der Mol.-Gew. beider Stoffe gut stimmten. Der Gesamt-Schwefel des Körpers wurde in üblicher Weise bestimmt; der Wert des an Fluor gebundenen Schwefels wurde in der Weise ermittelt, daß die Substanz in gekühlte Kalilauge eingetragen wurde,  $\text{SO}_4$ -Ionen aus der alkalischen Lösung durch Bariumchlorid entfernt wurden und aus dem Filtrat nach dem Ansäuern und Kochen durch Spaltung der  $\text{SO}_3\text{F}$  Ionen eine zweite  $\text{BaSO}_4$ -Fällung, als Nachfällung bezeichnet, erhalten wurde. Der Stickoxyd-Gehalt wurde nach Lunge im Nitrometer bestimmt (während der Dauer des Versuchs entstand keine nachweisbare Menge von  $\text{SiF}_4$ ). Zur Fluor-Bestimmung wurde die alkalische Lösung der Substanz mehrere Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, um die Fluorsulfonat-Ionen zu spalten; dann wurde in bekannter Weise ein gips-haltiges Calciumfluorid gefällt, das zur Ermittlung des F-Gehaltes mit Schwefelsäure abgeraucht wurde.

0.5140 g Sbst.: 0.9218 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1863 g Sbst.: 34.3 ccm NO (20°, 762.4 mm). — 0.7983 g Sbst. gaben einen Ca-Niederschlag, der beim Abrauchen um 0.1378 g zunahm, 1.0932 g Sbst. einen solchen, der um 0.1976 g zunahm.

$\text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{F}$ . Ber. N 10.85, S 24.85, F 14.72. Gef. N 10.73, S 24.63, F 11.30, 11.83.

0.4342 g Sbst.: 0.6138 g  $\text{BaSO}_4$ -Nachfällung: 19.42 % S.

#### Tetramethyl-ammonium-fluorsulfonat, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{F}$ .

Eine wäßrige Lösung von 1.3 g Ammonium-fluorsulfonat wird mit 10 g 10-proz. Amminhydrat-Lösung im Hochvakuum über Schwefelsäure eingedunstet; die ausgeschiedene Verbindung wird aus Wasser umkrystallisiert und erscheint dann in farblosen derben Prismen.

„Tetragonal, Tracht prismatisch und pyramidal {110}, {101}, wie Perchlorat und Permanganat<sup>18)</sup>; optisch negativ.“

0.3541 g Sbst.: 26.06 ccm N (21°, 743.9 mm). — 0.1201 g Sbst.: 0.1612 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{F}$ . Ber. N 8.09, S 18.52. Gef. N 8.36, S 18.43.

Löslichkeit in Wasser von 0°: 100 ccm Lsg = 3.76 g Sbst. oder 0.22 Mol/l (5 ccm Lsg. = 0.2536 g  $\text{BaSO}_4$ ).

#### *o*-Toluoldiazonium-fluorsulfonat, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{F}$ .

In die eiskalte Lösung von 22 g diazotiertem *o*-Toluidin wird eine Auflösung von 25 g Ammonium-fluorsulfonat eingegossen; das Gesamtvolumen beträgt 300 ccm; die ausgeschiedenen Krystalle werden mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen; Ausbeute 19 g. Durch Herstellen einer bei Zimmer-Temperatur gesättigten wäßrigen Lösung und Abkühlen derselben auf 0° läßt sich die Verbindung umkrystallisieren, doch ist sie schon vorher rein. Die farblosen Nadeln lösen sich in Wasser leicht, nicht dagegen in Alkohol und Äther; trocken sind sie einige Zeit beständig; bei 99° schäumen sie auf, ohne zu explodieren, wobei eine schwach gefärbte Flüssigkeit hinterbleibt, die den  $\text{SO}_3\text{F}$ -Rest enthält.

„Lange, tafelige Nadeln mit gerader Auslöschung,  $\alpha'$  parallel der Längsrichtung; vermutlich rhombisch, die Mittellinie eines sehr großen Achsenwinkels tritt scheinbar genau senkrecht aus der Tafelfläche aus, die Achsenebene parallel der Längsrichtung.“

0.3211 g Sbst.: 36.00 ccm N (18°, 740.2 mm, nach K. A. Hofmann bestimmt). — 0.2182 g Sbst.: 0.2279 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{F}$ . Ber. N 12.84, S 14.70. Gef. N 12.81, S 14.35.

Löslichkeit der *o*-Toluoldiazoniumsalze in Wasser von 0°: Perchlorat (nach Hofmann): 100 ccm Lsg. = 0.82 g Sbst. oder 0.038 Mol/l; Fluorsulfonat: 100 ccm

<sup>18)</sup> Groth, Chem. Krystallographie, II. Teil, S. 174.

Lsg. = 3.79 g Sbst. oder 0.174 Mol/l (10 ccm Lsg. = 0.4061 g BaSO<sub>4</sub>); Borfluorid: 100 ccm Lsg. = 1.99 g Sbst. oder 0.097 Mol/l (10 ccm Lsg. = 23.20 ccm N (18°, 756.8 mm).

Das Benzoldiazonium-fluorsulfonat ist in Wasser leicht löslich, es wurde nicht näher untersucht.

Das durch Umsetzung wäßriger Lösungen von Bariumfluorsulfonat und Pyridiniumsulfat erhaltene Pyridin-fluorsulfonat erwies sich ebenfalls als sehr leicht löslich; das Borfluorid ist etwas schwerer löslich und läßt sich aus Wasser und aus Alkohol umkrystallisieren.

Wird eine Lösung von Malachitgrün mit einer solchen eines leicht löslichen Fluorsulfonates versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, und die Lösung hellt sich auf. Doch ist die entstandene Verbindung viel leichter löslich als das entsprechende Perchlorat.

#### Nitron-fluorsulfonat, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>F.

Der Beschreibung des Nitron-fluorsulfonats durch W. Traube ist noch hinzuzufügen, daß sich das Salz in Wasser von 15° im Verhältnis 1:3150 oder zu 0.000769 Mol/l löst (100 ccm Lsg. = 0.0318 g Sbst.).

„Hier lassen sich vorläufig nur die gleichen kristallographischen Daten wie für das Perchlorat angeben.“

Über das Nitron-perchlorat, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, das nach Busch erst bei einer Verdünnung von 1:50000 nicht mehr ausfällt, und dessen Schmelzpunkt zu 237.5° (unkorr.) bestimmt wurde, wird berichtet:

„Anscheinend rhombisch; je nach der Art der Aufwachsung in länglichen Nadeln oder Tafeln, letztere zum Teil von hemimorpher Ausbildung. Gerade Auslöschung, Achsenebene senkrecht zur Ebene der Tafeln und deren Längserstreckung (= b); im konvergenten Licht tritt eine optische Achse unter kleinem Winkel gegen die Flächennormale der Tafeln aus.“

Die Löslichkeit des Borfluorids ist nach Wilke-Dörfurt 1:2700.

Die Alkaloidsalze werden durch Umsetzung der schwach essigsauren Alkaloidlösungen mit wäßrigem Ammonium-fluorsulfonat erhalten und aus Wasser umkrystallisiert.

#### Strychnin-fluorsulfonat, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HSO<sub>3</sub>F.

Nadelförmige, farblose Prismen, zum Teil rechteckig erscheinende, dünne Blättchen.

„Anscheinend rhombisch; lange, nach der Aufwachsfläche etwas tafelige Nadeln, zum Teil mit einseitiger, doch wohl auf Hemimorphie deutender pyramidaler bzw. domatischer Endbegrenzung; gerade Auslöschung, optische Achsenebene senkrecht zur Tafelfläche und b parallel der Längsrichtung; im konvergenten Licht tritt eine optische Achse unter mäßig großem Winkel aus.“

0.2974 g Sbst.: 0.1559 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4874 g Sbst.: 29.34 ccm N (22°, 733.8 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HSO<sub>3</sub>F. Ber. N 6.45, S 7.38. Gef. N 6.72, S 7.20.

Löslichkeit der Salze in Wasser von 15°: Perchlorat: 100 ccm Lsg. = 0.1400 g Sbst. oder 0.00322 Mol/l; Fluorsulfonat: 100 ccm Lsg. = 0.4414 g Sbst. oder 0.01017 Mol/l; Borfluorid: 100 ccm Lsg. = 0.2782 g Sbst. oder 0.00659 Mol/l.

#### Brucin-fluorsulfonat, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>F.

Farblose, dünne Tafeln von rhombischem Umriß.

„Rhombisch; Krystalle von den drei Endflächen, zum Teil auch von allgemeineren Formen begrenzt; vielfach offenbar aus Skeletten entstanden; Spaltbarkeit nach den Endflächen verschieden gut.“

0.3185 g Sbst.: 0.1430 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4198 g Sbst.: 21.51 ccm N (16°, 739.7 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>F. Ber. N 5.67, S 6.49. Gef. N 5.89, S 6.17.

Löslichkeit der Brucin-Salze in Wasser von 15°: Perchlorat: 100 ccm Lsg. = 0.2680 g Sbst. oder 0.00542 Mol/l; Fluorsulfonat: 100 ccm Lsg. = 0.8770 g Sbst. oder 0.0177 Mol/l; Borfluorid: 100 ccm Lsg. = 1.0120 g Sbst. oder 0.0210 Mol/l.

### Morphin-fluorsulfonat, $C_{17}H_{19}NO_3$ , $HSO_3F$ .

Farblose, seidengänzende Nadeln.

„Nadeln, zu radialstrahligen Büscheln angeordnet, meist schwach tafelig nach der Aufwachsfläche; anscheinend gerade Auslöschung,  $\alpha'$  parallel der Längsrichtung, optische Achsenebene anscheinend genau senkrecht zur Aufwachsfläche und zur Längsrichtung.“

0.2396 g Sbst.: 0.1416 g  $BaSO_4$ . —  $C_{17}H_{19}NO_3$ ,  $HSO_3F$ . Ber. S 8.32. Gef. S 8.12.

Löslichkeit der Morphin-Salze in Wasser von 15°: Perchlorat: 100 ccm Lsg. = 0.9748 g Sbst. oder 0.0252 Mol/l; Fluorsulfonat: 100 ccm Lsg. = 2.994 g Sbst. oder 0.0777 Mol/l (20 ccm Lsg. = 0.3626 g  $BaSO_4$ ); Borfluorid: 100 ccm Lsg. = 1.0430 g Sbst. oder 0.0279 Mol/l.

### Cocain-fluorsulfonat, $C_{17}H_{21}NO_4$ , $HSO_3F$ .

Seidengänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich; die Verbindung fällt zuerst ölig aus und krystallisiert beim Anreiben, schneller beim Impfen.

0.3624 g Sbst.: 0.2039 g  $BaSO_4$ . —  $C_{17}H_{21}NO_4$ ,  $HSO_3F$ . Ber. S 7.95. Gef. S 7.73.

### Nitron-2-fluorphosphat, $C_{20}H_{16}N_4$ , $HPO_2F_2$ .

5.7 g  $P_2O_5$  und 3.0 g  $NH_4F$  werden im Nickel-Tiegel gemischt und evtl. erwärmt, wobei unter lebhafter Reaktion teilweise Verflüssigung der Masse eintritt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst; die Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisiert, essigsauer gemacht, heiß filtriert, mit 5.0 g Nitron (als Acetat-Lösung) versetzt und in Eis gestellt; Gesamtvolumen 120 ccm. Der Niederschlag wird mit wenig Wasser gewaschen und aus 200 ccm Wasser umkrystallisiert; das Umkrystallisieren wird wiederholt; Ausbeute 0.8 g. Schwach graugrün gefärbte, schräg geschnittene Blättchen und Tafeln, die vielleicht rhombisch sind und zuweilen isometrischen rhombischen Bisphenoiden nicht unähnlich scheinen; Schmp. 230.5—232.5° (unkorr.) ohne Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Substanz zur Spaltung des Anions einen Tag lang auf dem Wasserbade mit Natronlauge erhitzt. Dann wurde nach der Vorschrift von F. P. Treadwell und A. A. Koch<sup>19)</sup> die Phosphorsäure als Silbersalz aus der Lösung entfernt und aus dem Filtrat ein carbonat-haltiges Calciumfluorid ausgefällt. Die Phosphorsäure wurde im Silber-Niederschlag bestimmt.

0.2214 g Sbst.: 27.00 ccm N (21°, 742.9 mm). — 0.2626 g Sbst.: 30.90 ccm N (19°, 745.6 mm). — 0.5280 g Sbst.: 2.2615 g 24  $MoO_3$ ,  $P_2O_5$ . — 1.8673 g Sbst.: 0.3370 g  $CaF_2$ .

$C_{20}H_{16}N_4$ ,  $HPO_2F_2$ . Ber. N 13.53, P 7.53, F 9.17. Gef. N 13.84, 13.50, P 7.39, F 8.78.

In dem Nitron-Niederschlag, erhalten aus der Lösung der Schmelze oder aus dem Umsetzungsprodukt von Phosphorpentoxyd mit wäßriger Flußsäure, konnten noch Nitronsalze anderer Fluorphosphorsäuren gefunden werden. Die erhaltenen geringen Mengen waren zur vollständigen Analyse nicht hinreichend. Doch konnte in einigen Krystallfraktionen die Anwesenheit von einem Fluoratom auf ein Phosphoratom nachgewiesen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche für die Durchführung der Versuche die erforderlichen Mittel zur Verfügung stellte, sei verbindlichster Dank ausgesprochen.

<sup>19)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **43**, 469 [1904].