

der als ein Chlorstickstoff-Derivat einerseits in Äthylhypochlorit und dann in Aldehyd und Salzsäure, andererseits — vielleicht über Phenyldiimid Ar.N:NH — in Stickstoff und Kohlenwasserstoff zerfällt.

Durch die analoge Zersetzung von Diazonium sulfaten in alkohol. Lösung wird natürlich primär der saure Ester der Perschwefelsäure $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ entstehen und spontan in Schwefelsäure und Aldehyd zerfallen. Daß derartige Peroxyde ähnlich dem Äthylhypochlorit reagieren, wird auch dadurch angezeigt, daß Äthylhydroperoxyd nach v. Baeyer und Villiger⁵⁾ nach Chlorkalk und Acetaldehyd riecht.

268. A. Hantzsch: Über Hydrofluor- und Hydrochlor-Acidiumsalsze.

(Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Wie vor einiger Zeit veröffentlicht wurde¹⁾, vereinigen sich die stärksten Säuren mit schwächeren Säuren additiv zu Verbindungen, die von gewissen Lösungsmitteln zwar unzersetzt, aber als Elektrolyte gelöst werden. Sie sind als Acidiumsalsze bezeichnet worden, da in ihnen das schwächere „Acidum“ durch Aufnahme des sauren Wasserstoffs der stärkeren Säure zu einem „Acidium-Kation“ geworden ist und bei der Elektrolyse zur Kathode wandert. Dies ist am schärfsten nachgewiesen worden an den beiden aus dem „Acidum nitricum“ durch Perchlorsäure entstehenden Nitracidium-Perchloraten $[\text{ClO}_4]'\text{[(HO)}_2\text{NO}]'$ und $[\text{ClO}_4]'\text{[(HO)}_3\text{N}]'$, da ersteres sich in Nitro-methan-Lösung wie ein binäres und letzteres wie ein ternäres Salz verhält.

Im Anschluß hieran ist untersucht worden, ob und inwieweit die Halogenwasserstoffe, die von mir gleich der monomolaren Salpetersäure als homöopolare Nicht-Elektrolyte erwiesen worden sind²⁾, mit Perchlorsäure Acidium-perchlorate $[\text{ClO}_4]'\text{[H}_2\text{X}]'$ zu bilden vermögen. Und da von diesen vier Säuren der Fluorwasserstoff am schwächsten und in Wasser nur etwa so schwach wie Essigsäure (dissoziiert) ist und letztere das sehr stabile Acetacidium-Perchlorat $[\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})_2]'\text{[ClO}_4]'$ bildet, so konnte auch aus dem „acidum hydrofluoricum“ durch Perchlorsäure das Hydrofluoracidium-Perchlorat $[\text{FH}_2]'\text{ClO}_4'$ erhalten werden. Und ebenso gelang entsprechend der von Wilke-Dörfurt nachgewiesenen großen Analogie zwischen den Salzen der Perchlorsäure und der Borfluorwasserstoffsäure³⁾ die Darstellung von Hydrofluoracidium-Fluoborat $[\text{FH}_2]'\text{[BF}_4]'$.

Hydrofluoracidium-Perchlorat $[\text{FH}_2]'\text{[ClO}_4]'$ entsteht aus den Komponenten ähnlich wie Nitracidium-Perchlorat unter starker Wärmeentwicklung. Diese Reaktion wurde zunächst in Platingefäßen folgendermaßen ausgeführt: Fluorwasserstoff wurde aus der sorgfältig entwässerten Schmelze von Kaliumhydrofluorid entwickelt und durch ein stark gekühltes Platinrohr in einen mit 3—4 ccm absol. Perchlorsäure beschickten Platintiegel eingeleitet, dessen Deckel durchlocht war. Die Luft-Feuchtigkeit wurde dadurch abgehalten, daß der Tiegel mit seinem Zuleitungsrohr sich unter einer geeigneten Glasglocke befand. Diese ganze Vorrichtung war vorher in einem Strom von über P_2O_5 entwässertem Kohlendioxyd getrocknet

⁵⁾ B. 84, 740 [1901].

¹⁾ A. Hantzsch u. Kurt Berger, B. 61, 1328 [1928].

²⁾ B. 59, 1096 [1926].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 37, 712 [1924].

worden. Nachdem kein Fluorwasserstoff mehr absorbiert wurde und die Wärmeentwicklung aufgehört hatte, war der Tiegel mit einer farblosen, ziemlich festen Krystallmasse erfüllt. Sie wurde von etwa noch vorhandener Perchlorsäure rasch abgepreßt, in verschiedene Wäagegläschen in den zur Analyse bestimmten Mengen verteilt und über Phosphorpentoxyd bis zur annähernden Gewichtskonstanz belassen.

Analyse: Bestimmt wurde in dieser Lösung zuerst die Gesamt-Säure, dann HF als CaF_2 und aus der Differenz die ClO_4H ; außerdem das Cl der ClO_4H als AgCl .

- 1) 0.1009 g Salz; 15.85 ccm n_{10} -NaOH; 0.0269 g CaF_2 ; gef. 15.05 % FH; 82.20 % ClO_4H
- 2) 0.1242 g Salz; 19.65 ccm n_{10} -NaOH; 0.0368 g CaF_2 ; gef. 15.24 % FH; 82.60 % ClO_4H
ber. 16.60 % FH; 83.40 % ClO_4H
- 3) 0.1907 g Salz; 0.2250 g AgCl ; gef. 82.70 % ClO_4H ; ber. 83.4 % ClO_4H .
- 4) 0.0961 g Salz; 0.1123 g AgCl ; gef. 81.91 % ClO_4H ; ber. 83.4 % ClO_4H .

Hydrofluoracidium-Perchlorat schmilzt zwischen 56–58° und spaltet im Exsiccator kaum Fluorwasserstoff ab. Da die zu seiner Aufbewahrung dienenden Glasgefäße auch nach längerer Zeit nicht angeätzt wurden, beginnt es auch an der Luft erst langsam zu rauchen und verwandelt sich dadurch in Hydroxonium-perchlorat. Wegen seiner relativen Beständigkeit konnte das Salz bequemer in Glasgefäßen dargestellt, in diesen auch besser gekühlt und der Verlauf der Reaktion verfolgt werden. Bei raschem Einleiten des Fluorwasserstoffs in die Perchlorsäure kann die Temperatur so hoch steigen, daß er nicht mehr absorbiert wird, und daß sogar das bereits gebildete Salz sich unter Aufschäumen wieder zu zersetzen beginnt.

Beim Eintragen in Wasser löst es sich auffallend langsam ohne Nebelbildung und ohne Zischen auf, wohl weil es von der durch die Zersetzungswärme erzeugten Hülle von Wasserdampf vor der raschen Wirkung des flüssigen Wassers geschützt wird.

In Nitro-methan ist es nicht merklich löslich, im Unterschied zu den Nitracidiumsalsen. Deshalb konnte auch seine Leitfähigkeit und damit seine Salznatur nicht direkt bewiesen werden. Letztere wird aber dadurch angezeigt, daß es wie alle Salze und insbesondere wie die gleich den Acidiumsalsen leicht in ihre Komponenten zerfallenden Hydroxoniumsalsen sehr viel höher unter Zersetzung schmilzt als jede der beiden Komponenten, im Gegensatz zu den stets viel niedriger schmelzenden homöopolaren Additionsprodukten der Säuren. So schmilzt das röntgenographisch als echtes Salz erwiesene Additionsprodukt $\text{ClO}_4\text{H}, \text{H}_2\text{O}$ vom Schmp. 50° als Hydroxonium-perchlorat $\text{ClO}_4[\text{H}_3\text{O}]^+$ 162° höher als absol. Perchlorsäure vom Schmp. –112° und um 149° höher als monomolares Wasser vom extrapolierten Schmp. –99°. Deshalb ist auch das Additionsprodukt $\text{ClO}_4\text{H}, \text{HF}$ vom Schmp. 57°, weil es 169° höher schmilzt als Perchlorsäure und rund 203° höher als monomolarer Fluorwasserstoff, dessen Schmelzpunkt nach meiner graphischen Extrapolation⁴⁾ etwa bei –146° liegt, gleichfalls ein echtes Salz von der Formel $\text{ClO}_4[\text{H}_2\text{F}]^+$.

Hydrofluoracidium-Fluorborat $\text{BF}_4[\text{H}_2\text{F}]^+$ entsteht aus 1 Mol. BF_3 und 2 Mol. HF, da ersteres zuvor in die im freien Zustande nicht existenzfähige Borfluorwasserstoffsäure, BF_4H , übergehen muß. Dennoch wendet man, um ein Anätzen des Glases durch FH zu vermeiden, zweckmäßig einen geringen Überschuß von BF_3 an, muß aber, da das Salz viel unbeständiger

⁴⁾ A. Hantzsch, B. 58, 615 [1925].

ist als das Perchlorat, beide Gase in einem durch Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Glasgefäß zusammentreten lassen. Und da das Salz auch an trockner Luft wie das Ammoniumhydrosulfid sehr rasch in seine beiden gasförmigen Komponenten dissoziiert, wurde es sofort nach seinem Ausscheiden analysiert und deshalb in einem unten trichterförmig verzüngten, in ein dünnes Rohr übergehendem Glasgefäß dargestellt, das schneeweiße lockere Reaktionsprodukt nach Beendigung des Versuchs sofort durch Schütteln in dem Röhrchen angesammelt, letzteres abgeschnitten und in ein geeignet geformtes Gläschen eingewogen. Letzteres wurde hierauf vorsichtig in gut gekühlte, kohlenstofffreie, mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnte Kalilauge eingetragen bzw. unter der stark vorgekühlten Flüssigkeit geöffnet. Das als gut filtrierbares Pulver ausfallende Kaliumfluorborat wurde mit etwas verd. Alkohol wiederholt ausgewaschen, bei 105° getrocknet und über P₂O₅ gewichtskonstant gemacht. Im Filtrat wurde die Flußsäure als Calciumfluorid in üblicher Weise bestimmt.

0.2184 g Salz: 0.2453 g BF₄K, 0.0765 g CaF₂.

Für HF₄B ber. 81.48%. Für HF ber. 18.52%.

„ „ gef. 78.34% „ „ gef. 17.94%.

Trotz der zu niedrig gefundenen Menge des Kaliumfluorborats, die jedenfalls von seiner wenn auch geringen Löslichkeit herrührt, ergibt sich doch hieraus eindeutig, daß die Verbindung aus 1 Mol. BF₃ und 2 Mol. HF besteht.

An feuchter Luft raucht sie außerordentlich stark, weil ihre beiden Komponenten, in die sie dissoziiert, im Unterschied zum Perchlorat gasförmig sind und sehr stark Wasser anziehen, und wird auch von Wasser zuweilen mit explosions-artiger Heftigkeit zersetzt. Wegen der Instabilität dieses Salzes und der Ätzwirkung des von ihm regenerierten Fluorwasserstoffs konnte auch sein Schmelzpunkt nur annähernd genau zu 56–58° bestimmt werden.

Aus der spontanen Dissoziation der Verbindung von BF₃ mit 2 Mol. HF folgt aber auch, daß die von Landolph⁵⁾ aus Borfluorid und merkwürdigerweise nur aus Anethol erhaltene Verbindung von der Formel BF₃ · 3HF nicht existiert bzw. ganz anders zusammengesetzt sein muß. Denn dieselbe soll unzersetzt sieden, würde also viel beständiger sein als das sehr instabile Salz von der empirischen Zusammensetzung 2HF, BF₃, und müßte sich außerdem aus letzterem durch überschüssigen Fluorwasserstoff bilden, was nicht eintritt.

Fluorwasserstoff bildet aber nur mit den allerstärksten Säuren isolierbare Hydrofluor-Acidiumsalze. So ist bereits das Hydrofluoracidium-Sulfat [FH₂]SO₄H ebensowenig wie das Nitricidium-Sulfat [ON(OH)₂]SO₄H im festen Zustande zu erhalten. Allein wie letzteres in der Lösung von Salpetersäure in überschüssiger absol. Schwefelsäure zufolge meiner kryoskopischen und optischen Bestimmungen enthalten ist, so gilt Ähnliches auch nach den folgenden Molekulargewichts-Bestimmungen für die Lösungen von Fluorwasserstoff bzw. Kaliumfluorid in Schwefelsäure. Hierbei treten allerdings Komplikationen dadurch ein, daß nach W. Traube⁶⁾ sich in diesen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Fluorwasserstoff und Fluorsulfonsäure einstellt gemäß der Gleichung: HF + SO₄H₂ ⇌ FSO₃H + HOH.

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 86, 603 [1878].

⁶⁾ B. 54, 1618 [1921].

Da aber das gebildete Wasser mit Schwefelsäure Hydroxoniumsulfat bildet und Fluorwasserstoff und Schwefelsäure nach obigem auch Hydrofluoracidiumsulfat bilden wird, so ist diese Reaktion jetzt genauer zu formulieren wie folgt:



Die Molekulargewichte der Lösung von HF bzw. KF in Schwefelsäure sind aber so anomal niedrig, weisen also auf das Vorhandensein so verschiedener und eigenartiger Verbindungen hin, daß zur Orientierung zunächst das Molekulargewicht der in diesen Lösungen auch anzunehmenden Fluorsulfonsäure bestimmt wurde. Allein auch diese sicher sehr starke Sulfonsäure ergab hierbei schon so anomal niedrige Werte, daß zum Vergleich noch die Molekulargewichte der Perchlorsäure als der stärksten Säure und die der Trifluor-essigsäure als einer sehr fluorreichen Carbonsäure in Schwefelsäure bestimmt wurden. Nur konnten diese Säuren wegen ihrer Hygroskopizität, wie übrigens auch der Fluorwasserstoff, nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form ihrer Salze eingewogen werden. Die Perchlorsäure wurde als Kaliumsalz und die Trifluor-essigsäure als Ammoniumsalz verwendet. Und da in diesen Lösungen wegen des großen Überschusses der Schwefelsäure die eingewogenen Salze praktisch vollständig in die freien Säuren übergegangen sind, wurden von den Schmelzpunkts-Depressionen die bekannten Werte für Ammonium- bzw. Kaliumsulfat abgezogen. Ferner sind in den folgenden Tabellen der Einfachheit halber die eingewogenen Mengen der Salze auf die Säuren umgerechnet und ebenso die Werte der gebildeten Sulfate bereits abgezogen, aber in den letzten Vertikalreihen die Prozente der gefundenen Molekulargewichte angefügt worden.

		Perchlorsäure (M.-G. = 100.5).			
SO_4H_2	ClO_4H	Δ	M.-G.	% d. M.-G.	
103.5 g	0.1677 g	0.109 ⁰	104	104%	
103.5 g	0.1618 g	0.109 ⁰	100	100%	
103.5 g	0.1542 g	0.103 ⁰	101	101%	
96.6 g	0.1397 g	0.102 ⁰	99	99%	
96.6 g	0.1867 g	0.131 ⁰	105	104%	
96.6 g	0.1556 g	0.119 ⁰	97	97%	

Trifluor-essigsäure, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (M.-G. = 114).

SO_4H_2	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
96.3 g	0.1202 g	0.080 ⁰	109	96%
96.3 g	0.1472 g	0.098 ⁰	109	96%
96.3 g	0.1650 g	0.106 ⁰	115	101%

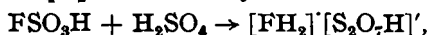
Diese beiden sehr starken Säuren sind also in Schwefelsäure mit den normalen Molekulargewichten, d. i. nur als Solvate gelöst. Insbesondere bringen die drei an Kohlenstoff gebundenen Fluoratome keinen besonderen Effekt hervor, da sich Trifluor-essigsäure genau so verhält, wie nach meinen früheren Versuchen die Trichlor-essigsäure. Beide sind in Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Anhydride und Wasser (Hydroxoniumsulfat) gespalten.

Fluorsulfonsäure (M.-G. = 100.1),

gleichfalls als Ammoniumsalz eingewogen, gab dagegen, ähnlich der Essigsäure, viel kleinere Werte:

SO_4H_2	FSO_3H	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
99.4 g	0.1666 g	0.204 ⁰	57	57%
99.4 g	0.1555 g	0.194 ⁰	56	56%
99.4 g	0.1764 g	0.205 ⁰	60	60%

Hiernach kann in dieser Lösung keine unverändert gelöste Fluorsulfonsäure vorhanden sein, da sie, wie alle Sulfonsäuren hinsichtlich ihrer Acidität zwischen Trichlor- bzw. Trifluor-essigsäure und Perchlorsäure steht und danach wie diese Säuren das theoretische Molekulargewicht ergeben müßte, nicht aber rund mit 60% derselben gelöst sein könnte. Wohl aber sind nach den vorangehenden und meinen früheren Arbeiten alle binären Elektrolyte, d. i. die Alkalisulfate und die aus Ammoniak und Aminen entstehenden Ammoniumsulfate, sowie die aus Wasser, Alkoholen und schwachen Carbonensäuren gebildeten Oxoniumsulfate in absol. Schwefelsäure trotz ihrer praktisch vollkommenen Dissoziation ebenfalls mit rund 60% ihrer theoretischen Molekulargewichte gelöst. So ist also auch die Fluorsulfonsäure in einen völlig dissoziierten binären Elektrolyten verwandelt worden. Dessen Bildung und Natur ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, daß sich FSO_3H mit 1 Mol. SO_4H_2 additiv zu Hydrofluoracidium-Pyrosulfat verbindet:



wobei man annehmen könnte, daß die Säure zunächst in umgekehrter Richtung ihrer Bildung in HF und SO_3 zerfällt, daß hierauf SO_3 mit SO_4H_2 zu $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ zusammentritt und die so gebildete Pyroschwefelsäure, weil sie viel stärker als Schwefelsäure ist, mit FH wie die Perchlorsäure ein dissoziiertes Hydrofluoracidiumsals bildet. Dieses Pyrosulfat wird natürlich beim Erhitzen wieder zerfallen und Fluorsulfonsäure regenerieren.

Die Lösungen von Fluorwasserstoff in Schwefelsäure verhalten sich aber kryoskopisch noch merkwürdiger. Dieselben wurden auch indirekt hergestellt durch Einwägen von reinem KF und KF_2H in absol. Schwefelsäure. Nach Abzug der Werte des gebildeten KSO_4H und Umrechnung auf HF ergaben diese beiden Salze die folgenden äußerst niedrigen Molekulargewichte:

Fluorwasserstoff aus KF (M.-G. = 20).

SO_4H_2	HF	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
96.9 g	0.0759 g	0.534°	7	36%
96.6 g	0.0814 g	0.708°	7	36%
96.9 g	0.0544 g	0.460°	7	36%
96.4 g	0.0430 g	0.354°	9	44%

Fluorwasserstoff aus KF_2H (M.-G. = 20).

SO_4H_2	HF	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
96.4 g	0.0526 g	0.474°	8	40%
96.4 g	0.0504 g	0.402°	8	40%

Da diese Werte noch viel niedriger sind als die der Fluorsulfonsäure und der normalen binären Elektrolyte, und da auch die in Wasser dem Fluorwasserstoff als schwache Säure ähnliche Essigsäure mit rund 60% ihres Molekulargewichts in Schwefelsäure gelöst ist, kann Fluorwasserstoff nicht als der normale binäre Elektrolyt Hydrofluoracidium-Sulfat $[\text{FH}_2]'[\text{SO}_4\text{H}]'$ gelöst sein. In dieser Lösung kann aber auch nicht ein ternärer, 3 Ionen bildender Elektrolyt vorhanden sein, da das als $\text{Ba}(\text{SO}_4\text{H})_2$ gelöste Bariumsulfat, sowie zahlreiche zweisäurige Basenanhydride nach der vorangehenden Arbeit immerhin noch mit rund 50% ihrer theoretischen Molekulargewichte gelöst sind. Wohl aber sind Verbindungen mit drei salzbildungsfähigen Stickstoffatomen als Trisulfate, die vier Ionen bilden, in Schwefelsäure mit

rund 40% ihrer Molekulargewichte gelöst. Danach sind also in der Lösung von HF in SO_4H_2 auch vier Ionen anzunehmen. Deren Bildung kann am einfachsten folgendermaßen erklärt werden: an Stelle des primär anzunehmenden Hydrofluoracidium-Sulfats $[\text{FH}_2][\text{SO}_4\text{H}]'$ entsteht durch Anhydrierung das wegen der größeren Acidität der Pyroschwefelsäure stabilere Pyrosulfat $[\text{FH}_2][\text{S}_2\text{O}_7\text{H}]'$, und gleichzeitig durch das gebildete Wasser Hydroxoniumsulfat $[\text{H}_3\text{O}][\text{SO}_4\text{H}]'$. Somit werden nach der Gleichung



zwei binäre Elektrolyte, also in der Lösung 4 Ionen erzeugt. Obgleich diese Annahme nicht streng zu beweisen ist, so ergibt sich doch aus dem kryoskopischen Verhalten der Lösung von Fluorwasserstoff in Schwefelsäure sicher, daß ähnlich wie in der Lösung von Salpetersäure dissoziiertes Nitracidium-sulfat vorhanden, aber nicht zu isolieren ist, in ihr auch Hydrofluoracidium-Sulfate mit dem Kation $[\text{FH}_2]'$ im dissoziierten Zustande enthalten sind. Hiernach ist auch die bekannte Tatsache, daß eine Lösung von Fluorwasserstoff in Schwefelsäure nicht ätzend wirkt, nicht dadurch zu erklären, daß sie Fluorsulfonsäure enthält, sondern dadurch, daß Fluorwasserstoff HF in das gegen Glas indifferente Hydrofluoracidium-Kation $[\text{FH}_2]'$ übergegangen ist

Die im Anschluß hieran kryoskopisch untersuchte

Lösung von Chlorwasserstoff in Schwefelsäure

enthält, trotz der sehr geringen Löslichkeit von HCl in SO_4H_2 , gleichfalls einen Elektrolyten, und zwar höchst wahrscheinlich Hydrochloracidium-Sulfat, $[\text{ClH}_2]\text{SO}_4\text{H}'$.

Trockner Chlorwasserstoff wurde langsam in die im Gefriergefäß des Apparates befindliche absol. Schwefelsäure so lange eingeleitet, bis dessen Öffnung an der Luft begann, einen schwachen Rauch auszustoßen; nachdem das Gefäß verschlossen worden war, wurde der Gefrierpunkt dieser Lösung bestimmt, alsdann ein bestimmtes Volumen derselben herauspipettiert, vorsichtig unter Eiswasser geöffnet, dann der Gehalt an Chlor wie üblich bestimmt und daraus die Konzentration der gelösten Salzsäure berechnet.

Chlorwasserstoff (M.-G. = 36,5).				
SO_4H_2	HCl	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
95.3 g	0.1082 g	0.561 ⁰	22	60
95.3 g	0.1208 g	0.415 ⁰	21	59
95.3 g	0.1350 g	0.448 ⁰	22	61

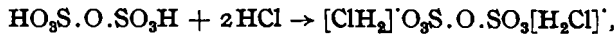
Chlorwasserstoff erzeugt also keine anomal niedrigen Depressionen wie HF, sondern ist merkwürdigerweise wie ein normal dissoziierter binärer Elektrolyt gelöst. Danach kann er sich mit Schwefelsäure nicht in unverändert gelöste Chlorsulfonsäure und Hydroxoniumsulfat umgesetzt haben, da nach der Gleichung $\text{ClH} + 2\text{HSO}_4\text{H} \rightarrow \text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H} + [\text{HSO}_4][\text{H}_3\text{O}]$ ein scheinbares Mol.-Gewicht von rund 50% d. Th. erzeugt werden müßte.

Hiernach ist die Annahme am wahrscheinlichsten, daß Chlorwasserstoff gleich der Salpetersäure in ein Acidiumsalz, also in dissoziiertes Hydrochloracidium-Sulfat verwandelt worden ist, entsprechend der Gleichung: $\text{ClH} + \text{HSO}_4\text{H} \rightarrow [\text{ClH}_2][\text{SO}_4\text{H}]'$. Den Beweis hierfür durch die Wanderung des Chlors an die Kathode bei der Elektrolyse zu erbringen, ist allerdings

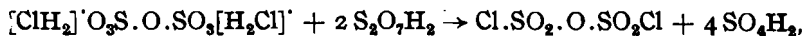
ebensowenig möglich, wie der analoge Nachweis des Nitracidium-Kations in der Lösung von Salpetersäure in Schwefelsäure, da nur die Schwefelsäure, d. i. das ihre Leitfähigkeit verursachende Sulfuracidiumsulfat $[\text{OS}(\text{OH})_2]'$ $[\text{SO}_4\text{H}]'$ elektrolysiert wird, und da die Elektrolyse des Nitracidium-Pyrosulfats in Nitro-methan-Lösung sich nicht auf das Salz $[\text{ClH}_2]'\text{SO}_4\text{H}$ übertragen läßt, weil letzteres, gleich dem Nitracidium-Monosulfat nicht isoliert werden kann.

Versuche zur Isolierung von Hydrochlor-Acidiumperchlorat $[\text{ClH}_2]'\text{ClO}_4'$ sind nicht nur wegen der Schwierigkeit, völlig wasser-freie Perchlorsäure darzustellen, sondern vor allem auch wegen der hierbei aufgetretenen spontanen und meist sehr heftigen Explosionen nicht fortgeführt worden.

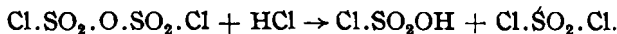
Auch das feste Hydrochlor-Acidiumsals der sehr starken Pyroschwefelsäure wird nicht einmal vorübergehend gebildet. Denn beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über die bei 35° schmelzende Säure entsteht nach Dr. L. Strasser selbst bei tiefer Temperatur nicht dieses Salz, das viel höher schmelzen müßte, sondern umgekehrt unter Bildung zweier Flüssigkeitsschichten ein Gemisch von Sulfurylchlorid (und vielleicht etwas Pyrosulfurylchlorid) mit Chlorsulfonsäure. Diese auffallende Reaktion ist am einfachsten dadurch zu erklären, daß zwar primär additiv Hydrochloracidium-Pyrosulfat gebildet wird:



aber durch die wasserentziehende Wirkung der überschüssigen Pyrosäure sofort in Pyrosulfurylchlorid übergeht:



und daß ersteres durch 1 Mol. des bis zur Sättigung eingeleiteten Chlorwasserstoffs in Chlorsulfonsäure und Sulfurylchlorid gespalten wird.



Daß aus BrH und JH durch absol. Schwefelsäure nicht Lösungen der Hydrobrom- und Hydrojod-Acidiumsulfate $[\text{BrH}_2]'\text{SO}_4\text{H}$ und $[\text{JH}_2]'\text{SO}_4\text{H}$ entstehen, rührt natürlich davon her, daß die geringe Affinität dieser Halogene zu Wasserstoff zur Bindung zweier Wasserstoffatome nicht genügt und damit zur bekannten Zersetzung in freie Halogene und schweflige Säure führt.

Zusammenfassung.

Fluorwasserstoff bildet mit Perchlorsäure und Borfluorid feste Additionsprodukte, die indirekt, auch wegen ihrer Analogie mit den aus Salpetersäure und Perchlorsäure entstehenden Nitracidiumperchloraten als Hydrofluor-Acidiumsalsze $[\text{FH}_2]'\text{ClO}_4$ und $[\text{FH}_2]'\text{BF}_4$ erwiesen worden sind. Ihre Salznatur wird auch dadurch bewiesen, daß in der Lösung von HF in SO_4H_2 , wieder analog wie in der Lösung von HNO_3 in SO_4H_2 , durch anomal niedrige Molekulargewichte das Acidium-Kation $[\text{FH}_2]'$ angezeigt wird, obgleich sich das Monosulfat $[\text{FH}_2]'\text{SO}_4\text{H}$ gleich dem Nitracidium-Monosulfat $[\text{ON}(\text{OH}_2)]'\text{SO}_4\text{H}$ wegen der zu geringen Acidität der Schwefelsäure im Vergleich zu der der Perchlorsäure nicht isolieren läßt. Die Molekulargewichte von HF (und von KF und KCl , HCl), sowie auch die von Fluorsulfonsäure in Schwefelsäure sind aber so anomal klein, daß sie nur durch sekundäre Reaktionen, vor allem durch die Bildung von dissoziiertem Hydrofluoracidium-Pyrosulfat $[\text{FH}_2]'\text{S}_2\text{O}_7\text{H}$ neben Hydroxoniumsulfat

erklärt werden können. — Hiernach wirkt Fluorwasserstoff in schwefelsaurer Lösung deshalb nicht ätzend auf Glas, weil in ihr das Fluor als Kation $[FH_2]^+$ enthalten ist.

Chlorwasserstoff ist in der nur sehr verdünnt darstellbaren schwefelsauren Lösung zufolge der Molekulargewichts-Bestimmung ein normaler binärer Elektrolyt, also als völlig dissoziiertes Hydrochloracidium-Sulfat $[ClH_2]^+SO_4H$ gelöst. Feste Salze konnten selbst mit den stärksten Säuren, ClO_4H und $S_2O_7H_2$, nicht isoliert werden. Doch ist die auffallende Reaktion zwischen Pyro-schwefelsäure und Chlorwasserstoff, die zur Bildung von Chlorsulfonsäure und Sulfurylchlorid führt, wahrscheinlich durch die primäre Bildung des Salzes $[S_2O_7]^+[H_2Cl]^+$ und dessen sekundäre Anhydrierung zu $S_2O_7Cl_2$ zu erklären.

Hrn. Dr. W. Geidel danke ich für die Ausführung der obigen Versuche bestens.

269. Heinz Ohle und Erich Euler: Über 3.6-Anhydro-glucose (I. Mittel.).

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

(Eingegangen am 28. April 1930.)

Nachdem die Lage des Äther-oxyd-Ringes in der 3.6-Anhydro-glucose von Ohle, v. Vargha und Erlbach¹⁾ sichergestellt und diese interessante Verbindung auf neuem Wege leichter zugänglich gemacht worden war, konnte man der Frage näher treten, in welcher Weise sich diese strukturelle Veränderung der Glucose in ihrem chemischen Verhalten und dem ihrer Derivate, insbesondere auf die relative Stabilität ihrer Lactol-Ringsysteme, auswirkt.

Aus Gründen der Einfachheit beginnen wir diese Untersuchungsreihe mit dem Studium der 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-gluco-furanose (II). Diese Substanz entsteht aus ihrem früher beschriebenen Aceton-Derivat (I) durch Spaltung mit 70-proz. Essigsäure bei 100° in fast quantitativer Ausbeute als wohl krystallisierte, einheitliche Verbindung. In Pyridin, Chloroform und Aceton kann man keine Mutarotation beobachten, dagegen zeigt sie in Alkohol eine abfallende Drehungsänderung, die allerdings sehr rasch abklingt. Man muß daher annehmen, daß in der krystallisierten Substanz die α -Modifikation vorliegt. Einen sicheren Beweis dafür lieferte die Acetylierung in Pyridin bei -10°. Hierbei bildete sich in sehr guter Ausbeute die 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-gluco-furanose (III), welche zum weitaus größten Teil aus der α -Modifikation bestand.

Die 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose gibt ein gut krystallisiertes Nitrophenyl-hydrazon und Phenylsazon.

Die Umsetzung dieses Acetates mit Bromwasserstoff-Eisessig verläuft glatt und ohne Farben-Erscheinung, die Isolierung eines krystallisierten Bromkörpers gelingt aber nur mit Hilfe des neuen, von Ohle und Marecek²⁾ vorgeschlagenen Aufarbeitungs-Verfahrens mit Äthyl-magnesiumbromid, und zwar dann in recht befriedigender Ausbeute. Es liegt auch hier wieder die α -Form des 2-Acetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-gluco-syl-1-bromids (I.4) (IV) vor, die allerdings nur eine sehr beschränkte

¹⁾ B. 61, 1211 [1928].

²⁾ B. 63, 612 [1930].