

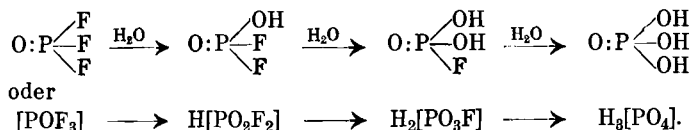
Deutsche Chemische Gesellschaft.

Berlin, 11. Februar 1929.

Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. H. Thoms.

Dr. Willy Lange, Berlin: „Über Fluorophosphorsäuren.“

Wird Phosphoroxychlorid mit Wasser zusammengebracht, so entsteht in heftiger Reaktion Orthophosphorsäure und Chlorwasserstoff; Zwischenstufen, die durch nur teilweisen Ersatz der Chloratome durch Hydroxyl entstehen müßten, sind nicht zu fassen. Auch das gasförmige Phosphoroxylfluorid, POF_3 , setzt sich mit Wasser lebhaft um. Es wurde jedoch gefunden, daß das Endprodukt der Hydrolyse in der Orthophosphorsäure nicht momentan erreicht wird, sondern daß vielmehr unter günstigen Versuchsbedingungen die theoretisch zu erwartenden Zwischenstufen so langsam durchlaufen werden, daß sie bequem nachzuweisen sind. Der Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Phosphoroxylfluorid mit Wasser ist folgender:



Durch Neutralisieren der Lösung mit Alkali werden die beiden entstandenen Fluorosäuren durch Salzbildung vor weiterer Einwirkung des Wassers geschützt und gewissermaßen fixiert. Wird die Zersetzung des Fluoridgases von vornherein mit stark gekühlter, verdünnter Lauge vorgenommen, so bleibt die Zersetzung nach der Hydrolyse des ersten Fluoratoms stehen.

Die Untersuchung der beiden Fluorosäuren und ihrer Salze wurde durch Auffindung einer sehr einfachen Darstellungsmethode erleichtert. Erhitzt man nämlich Phosphorpentoxyd mit trockenem Ammoniumfluorid auf 135° , so erfolgt eine heftige Reaktion, die sich nach folgender Gleichung abspielt:



Es bilden sich also die Ammoniumsalze der Di- und der Monofluorophosphorsäure. Die Difluorophosphorsäure wird als Nitratsalz $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$, HPO_2F_2 isoliert, die Monofluorophosphorsäure nach der Ausfällung anwesender Phosphorsäureionen mit verdünnter Silbernitratlösung durch Zugabe festen Silbernitrats als $\text{Ag}_3\text{PO}_3\text{F}$. Doch können auch die Ammoniumsalze der beiden Säuren isoliert werden.

Die einbasische Difluorophosphorsäure gibt nur mit leichtlöslichen Salzen der organischen Stickstoffbasen Fällungen, von denen K. A. Hofmann und Mitarbeiter¹⁾ schwerlösliche Salze erhalten haben; aus konzentriertesten Lösungen fallen ferner noch das Kalium- und das Cäsiumsalz. Das PO_2F_2 -Ion zeigt also perchloratähnliche Eigenschaften, doch ist eine gewisse Entartung des ClO_4 -Typus nicht zu verkennen.

Untersuchungen von E. Wilke-Dörfurt und G. Balz²⁾ über die Borfluorwasserstoffsäure, HBF_4 , und Versuche von Willy Lange³⁾ über die Fluorsulfonsäure, HSO_3F , hatten eine weitgehende Ähnlichkeit der Verbindungen dieser Säuren mit den Perchloraten und Permanganaten ergeben. Ordnet man alle Säuren, die dem Perchlorattypus angehören, nach der Stellung ihrer Zentralatome im Periodischen System an, so zeigt die Zusammenstellung, daß solche Säuren aus der 3. bis

	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe	7. Gruppe
2. Periode .	HBF_4	—			
3. Periode .			HPO_2F_2	HSO_3F	HClO_4
4. Periode .					HMnO_4

7. Gruppe bekannt sind. Nur die 4. Gruppe zeigt eine Lücke. Es sind Versuche im Gange, diese durch Auffindung von Salzen der noch unbekannten Trifluorkohlensäure, HCOF_3 , zu schließen. Als Ausgangsmaterial dient das Kohlenstofftetrafluorid.

Wahrscheinlich tritt ein perchloratähnliches Verhalten immer auf, wenn die Anionen einwertiger starker Säuren Zentralatome besitzen, die bestimmten Volumenforderungen

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3146 [1906]; 43, 2624 [1910].

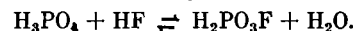
²⁾ Ebenda 60, 115 [1927]; Ztschr. anorgan. Chem. 159, 197 [1927].

³⁾ Ebenda 60, 962 [1927].

genügen und die koordinativ vierzählig sind; dabei sind als Liganden nur Fluor und Sauerstoff erlaubt. Die Wertigkeit des Zentralatoms ist insofern von Bedeutung, als nur Atome von der in der betreffenden Gruppe des Systems vorgeschriebenen höchsten Wertigkeit den geforderten kleinen Radius besitzen, der ca. 0,2 bis 0,35 Å betragen dürfte. Gleichgültig ist es, in welchem Verhältnis Fluor und Sauerstoff vorliegen, da beide ja dasselbe Volumen einnehmen; zudem ist dieses Verhältnis durch die Wertigkeit des Zentralatoms bedingt.

Hydrolysiert man die Difluorophosphorsäure oder ihre Salze in geeigneter Weise, so erhält man die zweibasische Monofluorophosphorsäure, deren zweites Wasserstoffatom nur schwach saure Eigenschaften zeigt. Hinsichtlich der Salzbildung besteht zwischen der Säure $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{F}]$ und der Schwefelsäure $\text{H}_2[\text{SO}_4]$ eine überraschende Ähnlichkeit. Von allen Kationen, die schwerlösliche Sulfate geben, existieren auch charakteristische monofluorophosphorsäure Salze, wobei die Löslichkeiten entsprechender Verbindungen in ähnlicher Größenordnung liegen. Alle anderen Kationen bilden leichtlösliche Salze, selbst wenn ihre Phosphate oder Fluoride schwerlöslich sind.

Interessant ist es, daß beim Zusammenbringen von wasserhaltiger Phosphorsäure und Flußsäure zwischen Phosphorsäure und Fluorwasserstoff einerseits und Monofluorophosphorsäure und Wasser andererseits sich innerhalb gewisser Grenzen der Wasserkonzentration ein Gleichgewicht herausbildet nach



Der Gleichgewichtsquotient k zeigt sich von der Menge des anwesenden Wassers stark abhängig. Eine Erhöhung der Wasserkonzentration hat eine starke Verminderung der Fluorosaurebildung zur Folge, und nicht übermäßig große Wassermengen verhindern die Bildung der Monofluorophosphorsäure vollständig.

Vor einigen Jahren fanden W. Traube und E. Reubke⁴⁾ bei der Untersuchung der von ihnen aufgefundenen Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ ähnliche Verhältnisse. Es wird nun mit Vorbehalt die Ansicht ausgesprochen, daß in beiden Fällen keine Ionenreaktionen vorliegen, sondern daß undissoziierte Moleküle reagieren, und daß die undissoziierten Schwefelsäure- und Phosphorsäuremoleküle befähigt sind, Wasser gegen Fluorwasserstoff auszutauschen. Durch die Schreibweise $\text{O}_3\text{S} \cdot \text{OH}_2 + \text{FH} \rightleftharpoons \text{O}_3\text{S} \cdot \text{FH} + \text{OH}_2$ soll angedeutet werden, daß in diesen undissoziierten Säuremolekülen eine gewisse Erhaltung der Wasser- und Fluorwasserstoffmoleküle angenommen wird. Auf diese Weise könnte man den ausschlaggebenden Einfluß des Wassers bei den beiden Gleichgewichtsreaktionen erklären, denn seine Anwesenheit ruft im Feinbau eines Teiles der Schwefelsäure- und Phosphorsäuremoleküle große Veränderungen hervor durch Salzbildung und damit verbundene elektrolitische Dissoziation. Die Ionen der Säuren aber sind unfähig, mit Fluorwasserstoff zu reagieren.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf wäßrige Flußsäure entsteht neben Di- und Monofluorophosphorsäure in sehr geringer Menge die komplexe Phosphorhexafluorwasserstoffsäure, HPF_6 . In gewisser Hinsicht zeigt diese perchloratähnliche Eigenschaften, denn sie gibt mit anorganischen Kationen keine schwerlöslichen Salze, sondern nur mit einigen organischen Basen, von denen auch schwerlösliche Perchlorate existieren. Zudem bildet sie anscheinend auch ein Nitrosylphosphorhexafluorid, $\text{NO} \cdot \text{PF}_6$.

Rheinische Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaft, Medizin und Technik.

Gegründet 1911.

Arbeitsbericht über das Jahr 1928¹⁾.

Im Jahre 1928 sind in 10 öffentlichen Sitzungen 23 fachgeschichtliche Vorträge in Bonn, Düsseldorf, Leverkusen und Köln vor zusammen 479 Hörern gehalten worden. Die einzelnen Vorträge dauerten 20 bis 60 Minuten und waren meist von Lichtbildern oder Vorlagen unterstützt. Auf die Aussprachen nach den Vorträgen wurde wie bisher Wert gelegt. Seit 1911

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1618 [1921].

²⁾ „Arbeitsbericht über 1927“ s. Ztschr. angew. Chem. 41, 235 f. [1928].