

241. Willy Lange und Gerda v. Krueger: Über eine Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Metallfluoriden.

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

(Eingegangen am 21. Juni 1932.)

Es wurde gefunden, daß Phosphorpentachlorid mit Alkalifluoriden beim Erhitzen reagiert. Dabei bilden sich Salze der Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure nach: $\text{PCl}_5 + 6\text{MeF} = \text{MePF}_6 + 5\text{MeCl}$. Zur quantitativen Bestimmung der entstandenen PF_6^- -Ionen wurde mit Nitron das sehr schwer lösliche, charakteristische Phosphorhexafluorid dieser Base aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes ausgefällt und zur Wägung gebracht.

Zuerst gelangte die Einwirkung von Ammoniumfluorid auf Phosphorpentachlorid zur Untersuchung. Gemische der beiden Stoffe reagieren beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 80° und 110° heftig. Nach: $\text{PCl}_5 + 6\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{PF}_6 + 5\text{NH}_4\text{Cl}$ bildet sich dabei Ammonium-phosphorhexafluorid in einer Menge, die im günstigsten Falle einer Umwandlung von 67 % des angewandten PCl_5 in das Fluorosalz entspricht. Je nach den Verhältnissen, in denen die Ausgangsstoffe anfänglich vorliegen, tritt bei der Umsetzung ein größerer oder geringerer Gewichtsverlust ein. In Tabelle I ist angegeben, wieviel Mole Ammoniumfluorid auf 1 Mol. PCl_5 zur Einwirkung gelangten; weiter finden sich darin die Temperaturen, auf welche das betreffende Gemisch zur Einleitung der Reaktion erhitzt werden mußte, ferner die beobachteten Gewichtsverluste und der Anteil des Phosphorpentachlorids, der in Ammonium-phosphorhexafluorid umgewandelt wurde. Die bei der Reaktion auftretenden Gewichtsverluste sind in der Hauptsache auf das

Tabelle I.

Angewandt NH_4F in Mol auf 1 Mol. PCl_5 .	3	4	5	6	7	8	10
Erforderl. Badtemperatur in °	110	107	102	87	89	92	92
Gewichtsverlust in % d. Ausgangsgemisch.	40	30	18	4	2	3	2
In NH_4PF_6 umgewandelt. PCl_5 in % ..	22	37	50	67	63	60	59

Entweichen von Phosphorhalogeniden zurückzuführen. Eine Ausbeute an NH_4PF_6 von 67 %, berechnet auf das angewandte Phosphorpentachlorid, kann bei keiner Zusammensetzung des Reaktionsgemisches überschritten werden. Da bei den Versuchen, die ohne nennenswerte Gewichtsverluste verlaufen, nach Beendigung der Reaktion kein Pentachlorid mehr nachzuweisen ist, so muß der nicht in Ammonium-phosphorhexafluorid umgewandelte Teil des PCl_5 in Nebenreaktionen eingetreten sein, die sich ohne die Bildung gasförmiger oder leichter siedender Produkte abspielen, die aber ihrem Wesen nach unbekannt sind. In Wasser schwerer lösliche Produkte entstehen bei diesen Reaktionen nicht.

Wird in einem Gemisch von Ammoniumfluorid und PCl_5 der Umsatz durch Erhitzung an einer Stelle eingeleitet, so pflanzt er sich lebhaft durch die ganze Masse fort.

Leider fanden wir noch keine brauchbare Methode, um das Ammonium-phosphorhexafluorid direkt aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, das zu 25 % seines Gewichtes aus diesem Salz besteht. Wir lösten daher das Reaktionsprodukt in Wasser und fällten durch Zugabe von Nitron-acetat das Phosphorhexafluorid dieser Base aus, welches eine Löslichkeit von ungefähr 1:10000 bei Raum-Temperatur besitzt. Nach den bereits früher ge-

machten Angaben wurde dann das Ammoniumsalz auf einfache Weise durch Zersetzung des Nitron-phosphorhexafluorids mit wäßrigem Ammoniak und Entziehung der freigesetzten organischen Base mit Chloroform erhalten¹⁾. Das Ammoniumsalz ist das Ausgangsmaterial für alle anderen Verbindungen der Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure.

Über diese Säure und ihre Salze ist schon ausführlich berichtet worden (loc. cit.). Die Salze sind von einem Interesse, da sie chemisch vollkommen den Perchloraten gleichen, während sie sich krystallographisch — besonders die Alkalosalze — wie die entsprechenden Halogenide verhalten, also kubisch krystallisieren und auf Glimmer gerichtet aufwachsen. Die Säure wurde früher auf einem sehr mühsamen Wege aus Phosphorpentoxyd und Flußsäure erhalten, und zwar betrug die Ausbeute, berechnet auf das angewandte Pentoxyd, nur 0.4 %. Die jetzt aufgefundene Reaktion erlaubt dagegen die Darstellung auch größerer Mengen von Phosphorhexafluoriden in verhältnismäßig kurzer Zeit.

Es ist recht bemerkenswert, daß Ammoniumfluorid und Ammoniumchlorid bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, denn bei der Anwendung von Ammoniumchlorid erhält man bekanntlich die Phosphornitrilchloride, $(\text{PNCl}_2)_x$.

Vollkommen entwässertes Kaliumfluorid reagiert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wesentlich ruhiger als das Ammoniumfluorid. Doch auch hier schreitet die Umsetzung weiter fort, wenn sie an einer Stelle des Gemisches eingeleitet wird. Man erkennt die fortschreitende Reaktion äußerlich daran, daß eine Sinterungszone durch das Gemisch wandert. Es hinterbleibt eine poröse, zusammenhängende Masse, die ansehnliche Mengen von Kalium-phosphorhexafluorid enthält. In Tabelle 2 finden sich Angaben über die Zahl der Mole KF, die auf 1 Mol. PCl_5 einwirken, über die bei der Reaktion auftretenden Gewichtsverluste und über die Mengen des PCl_5 , die in KPF_6 umgewandelt werden. Da das Kaliumfluorid im Gegensatz zum leicht sublimierenden Ammoniumfluorid nur mit der Oberfläche

Tabelle 2.

Angewandt KF in Mol. auf 1 Mol. PCl_5	6	8	10	15
Gewichtsverlust in % des Ausgangsgemisch.....	7	4	4	1
In KPF_6 umgewandelt. PCl_5 in %	45	60	72	80

seiner Partikel reagiert, so ist der Umsatz niemals vollständig. Während aber ein Überschuß an Ammoniumfluorid die Ausbeuten an Phosphorhexafluorid wegen der Nebenreaktionen nicht über 67 % d. Th. steigern kann, werden dagegen bei einem steigenden Überschuß an Kaliumfluorid die Ausbeuten immer mehr verbessert. So werden z. B. bei der Anwendung von 15 Mol. KF 80 % des angewandten Pentachlorids zum Phosphorhexafluorid umgesetzt. Die Gewichtsverluste bei den mitgeteilten Versuchen beruhen auf dem Entweichen von Phosphorhalogeniden. Aus der wäßrigen Lösung des bei der Umsetzung von Kaliumfluorid mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Reaktionsproduktes kann das Kalium-phosphorhexafluorid durch fraktionierte Krystallisation isoliert werden.

¹⁾ W. Lange, B. 61, 799 [1928]; W. Lange u. E. Müller, B. 63, 1058 [1930].

Wesentlich träger als die vorgenannten Fluoride reagiert das Natriumfluorid mit Phosphorpentachlorid. Wird ein derartiges Substanzgemisch an einer Stelle bis zur Reaktion erhitzt, so schreitet die Umsetzung nur in seltenen Fällen weiter durch die Masse fort. Der größte Teil des PCl_5 sublimiert beim Erhitzen, ohne in Reaktion zu treten. Es bilden sich demgemäß nur 5–6% d. Th. an NaPF_6 , berechnet auf das angewandte PCl_5 .

Es konnten noch keine Anhaltspunkte dafür gefunden werden, welche Reaktionsstufen bei der Umsetzung zwischen Alkalifluoriden oder Ammoniumfluorid mit PCl_5 bis zur Entstehung des Phosphorhexafluorids durchlaufen werden. Früher wurde darüber berichtet (loc. cit.), daß sich bei beginnender Rotglut nach $\text{KF} + \text{PF}_5 \rightleftharpoons \text{KPF}_4$ Kalium-phosphorhexafluorid in allerdings sehr kleinen Mengen bildet. Vielleicht spielt auch bei der neu aufgefundenen Reaktion die intermediäre Bildung von Phosphorpentafluorid eine Rolle.

Die Reaktionsweise der Fluoride zweiwertiger Metalle, wie z. B. des Calciums, Bariums, Zinks und Bleis, mit Phosphorpentachlorid weicht vollkommen von der der Alkalifluoride ab. Die Einwirkung ist zumeist träger und pflanzt sich, wenn dem Reaktionsgemisch von außen keine Wärme mehr zugeführt wird, nur langsam durch die Masse fort. Am lebhaftesten reagiert das Zinkfluorid, die unvollständigste Umsetzung zeigt das Calciumsalz. Bei diesen Reaktionen entstehen keine Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure, vielmehr entweicht Phosphorpentafluorid. Die Umsetzungen dürften sich nach dem Schema: $2\text{PCl}_5 + 5\text{MeF}_2 = 2\text{PF}_5 + 5\text{MeCl}_2$ vollziehen. Bis zu 30% des PCl_5 werden zum Fluorid umgesetzt, der Rest sublimiert und verstopft die Ableitungsrohre, so daß die Reaktion zur präparativen Darstellung von PF_5 ungeeignet ist. Aus den angestellten Versuchen geht auch bei den Fluoriden zweiwertiger Metalle nicht hervor, über welche Stufen die Reaktion läuft.

Daß bei der Umsetzung von Bleifluorid mit Phosphorpentachlorid dieses in das Fluorid übergeführt wird, ist schon von A. Guntz²⁾ in einer Notiz angedeutet worden. Ferner hat Moissan³⁾ festgestellt, daß Silberfluorid in gleicher Weise reagiert. Eine präparative Darstellung von Phosphorpentafluorid aus dem Chlorid mit Hilfe des Arsentrifluorids nach: $5\text{AsF}_3 + 3\text{PCl}_5 = 5\text{AsCl}_3 + 3\text{PF}_5$ beschrieb Thorpe⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Ammoniumfluorid und Phosphorpentachlorid.

Das Ammoniumfluorid wurde feingepulvert und scharf getrocknet. Auch das Pentachlorid wurde für alle Versuche in Pulverform angewandt. Die abgewogenen Substanzen wurden in einem Reagensglas durch Schütteln vermischt. Das Glas wurde dann mit einem nur locker aufgesetzten, durchbohrten Gummistopfen verschlossen, gewogen und schließlich im Bade bis zum Eintritt der heftigen Reaktion erhitzt (Abzug, Schutzbrille!), wobei mehr oder weniger große Mengen schwerer, an der Luft rauchender Dämpfe entwichen. Das erkaltete, zusammengebackene Produkt löste sich sehr leicht in Wasser. Die Lösung wurde schwach ammoniakalisch gemacht, darauf mit Essigsäure angesäuert und nach dem Filtrieren auf 250 ccm aufgefüllt.

²⁾ A. Guntz, Compt. rend. Acad. Sciences **103**, 58 [1886].

³⁾ H. Moissan, Bull. Soc. chim. France [3] **5**, 458 [1891].

⁴⁾ T. E. Thorpe, A. **182**, 201 [1876].

Dann ließ man 50 ccm einer essigsauren Lösung von 1.5 g Nitron unter Umrühren zutropfen, wobei sich sofort ein dichter Niederschlag ausschied. Unter öfterem Umrühren wurde 2 Stdn. in Eis aufbewahrt. Schließlich wurde der Niederschlag abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Angewandt 1.04 g Phosphorpentachlorid und wechselnde Mengen von Ammoniumfluorid. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Ein Kontrollversuch mit

Tabelle 3.

Angewandt NH_4F in Mol. auf 1 Mol.

PCl_5	3	4	5	6	7	8	10
Angewandt NH_4F in g	0.56	0.74	0.93	1.11	1.30	1.48	1.86
Badtemperatur beim Beginn der Reaktion in °	110	107	102	87	89	92	92
Gewichtsverlust bei der Reaktion in g.	0.64	0.54	0.35	0.10	0.05	0.07	0.07
Nitron-phosphorhexafluorid in g....	0.50	0.86	1.15	1.54	1.44	1.37	1.36

gewogener Menge von KPF_6 ergab, daß unter den Versuchs-Bedingungen die Nitron-Fällung quantitativ ist. Die Nitron-Niederschläge zeigten zumeist schon vor dem Umkristallisieren den richtigen Schmp. 233° (unkorr.) und gaben mit dem nach der alten Methode dargestellten Salz keine Schmelzpunkts-Depression. Zur Kontrolle wurden sie noch verbrannt (Mikrochem. Laborat. Dr. Weiler, Charlottenburg).

2.662, 2.650 mg Sbst.: 5.105, 5.090 mg CO_2 , 0.900, 0.895 mg H_2O . — 2.662, 2.713 mg Sbst.: 0.279, 0.286 ccm N (22.5°, 19.5°, 752 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HPPF}_6$. Ber. C 52.38, H 3.74, N 12.23.
Gef. „, 52.30, 52.38, „, 3.78, 3.78, „, 12.06, 12.17.

Darstellung von Ammonium-phosphorhexafluorid: 9.36 g Phosphorpentachlorid wurden mit 11.67 g Ammoniumfluorid in einem weiten Reagensglas gemischt. Das Glas wurde offen fast wagerecht eingespannt und die Substanz etwas ausgebreitet. Mit einer kleinen Flamme wurde das Gemisch an der der Mündung zuliegenden Seite zur Umsetzung gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde in ungefähr 2 l Wasser aufgelöst. In die Lösung wurden langsam unter Umrühren 100 ccm einer essigsauren Lösung von 9 g Nitron eingegossen. Nach dem Aufbewahren in Eis wurde das ausgefallene Salz abfiltriert, einige Male mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und noch feucht im Schütteltrichter mit Chloroform und 25-proz. Ammoniak ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung dampfte man in der Platinschale auf dem Wasserbade ein und erhielt ca. 4 g eines rohen Ammonium-phosphorhexafluorids. Das Nitron wurde aus der Chloroform-Lösung wiedergewonnen⁵⁾.

Kaliumfluorid und Phosphorpentachlorid.

Das Kaliumfluorid wurde feingepulvert im Hochvakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet. Man mischte die Substanzen wieder im Reagensglas. Die Reaktion wurde jedoch durch Erhitzen des Gemisches an einer Stelle mit einer kleinen Flamme eingeleitet. Sie verlief ruhig. Auf 1.04 g Pentachlorid gelangten wechselnde Mengen von KF zur Anwendung. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie schon beschrieben.

⁵⁾ M. Busch, B. 38, 858 [1905].

Tabelle 4.

	6	8	10	15
Angewandt KF in Mol. auf 1 Mol. PCl_5	6	8	10	15
Angewandt KF in g	1.74	2.32	2.90	4.35
Gewichtsverlust bei der Reaktion in g	0.20	0.15	0.14	0.04
Nitron-phosphorhexafluorid in g	1.03	1.37	1.66	1.84

Die Isolierung von Kalium-phosphorhexafluorid aus dem Reaktionsprodukt gelang durch fraktionierte Krystallisation. 21 g KF und 8.8 g PCl_5 wurden im weiten Reagensglas gemischt und an der Mündung zuliegenden Seite durch Erhitzung einer Stelle zum Umsatz gebracht. Das Produkt wurde aus Wasser fraktioniert umkristallisiert. Wenn die Lösung sauer reagierte, wurde mit Kalilauge neutralisiert. Die Mutterlaugen wurden in Platinschalen auf dem Wasserbade konzentriert. Ausbeute bei nicht weit getriebener Aufarbeitung 2.5 g analysenreines KPF_6 = 32 % d. Th. Für préparative Zwecke ist die Darstellung des Kaliumsalzes über das Ammoniumsalz wohl vorzuziehen.

Natriumfluorid und Phosphorpentachlorid

reagierten nur sehr träge. 1.04 g Phosphorpentachlorid und 1.26 g Natriumfluorid wurden bis zur Reaktion mit kleiner Flamme erhitzt. Es wurden 0.10 g Nitronalsalz erhalten.

Fluoride zweiwertiger Metalle gaben, wenn sie alkali-haltig waren, bei der Umsetzung mit PCl_5 kleinste Mengen von PF_6^- -Ionen. Vollkommen reine Fluoride bildeten kein Phosphorhexafluorid. Das freiwerdende PF_5 wurde durch ein Bad von Toluol und festem Kohlendioxyd bis nahe an seinen Siedepunkt abgekühlt, so daß die Beimengungen entfernt wurden. Die Dichte des so vorgereinigten rohen Gases stimmte gut mit der für PF_5 berechneten überein. Die Ausbeuten an Phosphorpentafluorid waren gering. Nur bei der Anwendung von Zinkfluorid wurden, beim Vörliegen stöchiometrischer Verhältnisse, bis zu 30 % des PCl_5 in Fluorid umgewandelt. Enthielt das Zinkfluorid noch Feuchtigkeit, so genügte die bei der Reaktion des Wassers mit PCl_5 frei werdende Wärme, um das ganze Gemisch ohne äußere Erwärmung zur lebhaften Umsetzung zu bringen.

Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die gewährte Unterstützung ergebenster Dank ausgesprochen.

242. Ulrich Hofmann und Edeltraut Groll: Durch thermischen Zerfall von Benzin im Gasraum dargestellter Kohlenstoff.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juni 1932.)

Bei der Untersuchung des durch den Zerfall von Kohlenoxyd an Eisen entstehenden Kohlenstoffs¹⁾ war beobachtet worden, daß dieser reine²⁾ krystalline Kohlenstoff beträchtliches Adsorptionsvermögen besitzt. Das Adsorptionsvermögen wächst mit sinkender Krystallgröße des Kohlenstoffs, und diese wieder ist abhängig von der Temperatur, bei

¹⁾ U. Hofmann, B. 61, 1180, 2183 [1928].

²⁾ Die Reinheit dieses Kohlenstoffs ist kürzlich von A. Stock, Lux u. Rayner Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 195, 158 [1931], durch Verbrennen in der Hochvakuum-Apparatur bestätigt worden.