

15. **R. F. Weinland und J. Alfa: Ueber ein Fluorsulfat und ein Fluorphosphat des Kaliums bezw. Rubidiums.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Königl. Universität München.]

(Eingegangen am 17. Januar, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In Verfolgung der von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit O. Lauenstein beobachteten Vertretbarkeit von Sauerstoff durch Fluor in den Jodaten¹⁾ fand sich, dass auch in einigen sauren Sulfaten und Phosphaten Sauerstoffatome bez. Hydroxylgruppen durch Fluor ersetzt werden können. Diese Salze erhält man wie die Fluorjodate durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die betreffenden Sulfate bezw. Phosphate.

A. Fluorsulfate.

Trikaliumdifluordisulfat, $S_2O_7Fl_2HK_3 \cdot H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung von neutralem oder primärem Kaliumsulfat in etwa 40 pCt. Fluorwasserstoffsäure beim Concentriren bei mässiger Temperatur in schönen Krystallen und in sehr guter Ausbeute aus. Auch aus einer Lösung von ~~neutralen~~ Kaliumsulfat, dem noch Kaliumfluorid zugesetzt war, erhält man dieses Salz. Die Krystalle werden mit verdünnter ~~Fluorwasserstoff-~~säure abgewaschen und nach dem Pressen zwischen ~~Filtrir-~~papier über Aetzkalk getrocknet; event. können sie aus ~~Fluorwasserstoffsäure~~ umkrystallisirt werden.

Das Salz bildet farblose, durchsichtige, flache, gerade Prismen bis 2 cm Länge mit schrägen Endflächen. Die Krystalle treten theils einzeln auf, theils vereinigen sie sich zu schwalbenschwanzartigen Zwillingen, theils bilden sie, flach aufeinanderliegend, geschichtete Aggregate von ziemlich grosser Ausdehnung. In trockenem Zustande ist das Salz ziemlich beständig und verliert im Exsiccator kein Wasser, doch greift es Glas bei längerer Berührung damit an. An der Luft verlieren die Krystalle ihren Glasglanz in Folge der durch den Wasserdampf der Luft bewirkten Bildung von Sulfat und Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, es verflüchtigen sich zuerst Wasser und Fluorwasserstoff, und bei höherer Temperatur Schwefelsäure; im Rückstand bleibt Kaliumsulfat. Erhitzt man das Salz mit Bleioxyd, so verliert es bei etwa 105° den grösseren Theil seines Wassers, den Rest erst bei etwa 190°. Das Kaliumfluorsulfat ist in kaltem Wasser leicht löslich; concentrirt man die Lösung, so erhält man das Salz nicht mehr; dagegen lässt es sich, wie erwähnt,

¹⁾ Diese Berichte 30 (1897), 866.

aus Fluorwasserstoffsäure der angegebenen Concentration sehr gut umkrystallisiren. Beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure entwickelt sich reichlich Fluorwasserstoff.

$S_2O_7Fl_2HK_3 \cdot H_2O$. Ber. S 18.29, K 33.49, Fl 10.84, H_2O 7.71, O 29.67

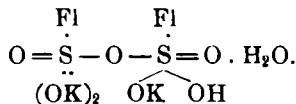
I. Gef. » 18.4, » 33.2, » 11.1, » 7.8, » 29.5 (a. Diff.).
II. » » 18.4, » 33.7, » 9.7, » 8.2, » 30.0 » » .

(Das Fluor wurde nach der etwas modificirten Restmethode von Wöhler durch Verflüchtigung als Siliciumfluorid bestimmt.)

Das Salz lässt sich wohl am Besten von einem durch Anlagerung von 2 Mol. Wasser an 1 Mol. Schwefeltrioxyd entstehenden Schwefelsäurehydrat $OS(OH)_4$ ableiten. Vereinen sich hiervon 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. Wasser, so erhält man die durch folgende

Formel ausgedrückte Säure: $O = \underset{\text{(OH)}_3}{\overset{\cdot\cdot}{S}} \cdot O \cdot \underset{\text{(OH)}_3}{\overset{\cdot\cdot}{S}} = O$; in dieser wären sodann

2 Hydroxylgruppen durch Fluor und 3 Hydroxylwasserstoffatome durch Kalium vertreten:



Auch die Erscheinung, dass sich das Wasser des Salzes beim Erhitzen verschieden verhält, findet in der angegebenen Constitution ihre Erklärung; der in der Formel als Krystallwasser geschriebene Theil des Gesamtwassers verflüchtigt sich bei 105° (berechn. Procente: 5.1; gef.: 4.7, 4.3), der Rest, der als Hydroxyl in der Formel erscheint, erst bei etwa 190° . Das Salz würde demnach ein Derivat des sauren Kaliumsulfates der Formel $(SO_4)_2K_3H$ darstellen, welches bekanntlich beim Umkrystallisiren des Monokaliumsulfates aus Wasser entsteht.

Trirubidiumdifluordisulfat, $S_2O_7Fl_2HRb_3 \cdot H_2O$.

Dieses Salz entspricht nach Bildung, Form und Eigenschaften dem Kaliumsalz.

$S_2O_7Fl_2HRb_3 \cdot H_2O$. Ber. S 13.12, Rb 52.36, Fl 7.76, H_2O 5.52, O 21.24.
Gef. » 13.2, » 52.4, » 7.0, » 5.7, » 21.7

(aus Diff.).

Auch ein Cäsiumsalz scheint zu existiren, dagegen gelang es bis jetzt nicht, ein Fluorsulfat vom Natrium oder Ammonium oder einem mehrwerthigen Metall auf diese Weise darzustellen.

B. Fluorphosphate.

Monokaliummonofluorphosphat, $PO_3FlHK \cdot H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man den Trockenrückstand einer Lösung von 1 Mol. Trikaliumphosphat und 1 Mol. Kalium-

hydroxyd in soviel Fluorwasserstoffsäure von etwa 40 pCt., dass die heisse Flüssigkeit — die Lösung erfolgt unter starker Erhitzung — beim Erkalten nicht sogleich Salz ausscheidet; man concentrirt dann bei ganz mässiger Wärme, worauf das Salz in der Kälte auskrystallisirt. Die Ausbeute ist klein; etwa 40 g Phosphat liefern nur 4—5 g Salz. Hat man zu weit eingedampft und löst man das sich dann ausscheidende Salzgemenge durch Zusatz von Fluorwasserstoffsäure, so erhält man das Salz beim Concentriren nicht mehr oder nur in sehr geringer Menge. Auch lässt es sich nicht aus Fluorwasserstoffsäure umkrystallisiren. Tertiäres, secundäres und primäres Kaliumphosphat liefern das Salz ebenfalls nicht. Man wäscht es, wie das Fluorsulfat mit Fluorwasserstoffsäure ab und presst es zwischen Filtrirpapier.

Das Salz bildet farblose, glänzende, dicke, quadratische Tafeln von mehr als $\frac{1}{2}$ cm Seitenlänge mit abgestumpften Seitenkanten. Trocken ist das Salz ziemlich beständig, doch greift es Glas allmählich an. In feuchter Luft werden die Krystalle unter Austritt von Fluorwasserstoff rasch trübe. In Paraffin behalten sie ihre Durchsichtigkeit einige Zeit. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, es verflüchtigen sich Wasser und Fluorwasserstoff und Kaliumphosphat bleibt zurück. In Wasser löst sich das Salz unter Zersetzung zu einer stark fluorwasserstoffsäuren Flüssigkeit; engt man diese ein, so wird es nicht wieder erhalten. Mit der Untersuchung der aus der Lösung des Salzes in Fluorwasserstoffsäure sich ausscheidenden Körper sind wir noch beschäftigt. Beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure entwickelt sich Fluorwasserstoff. (Es sei noch erwähnt, dass bei dem Salz die Reaction auf Phosphorsäure mit Ammoniummolybdänat durch die Gegenwart des Fluorwasserstoffes stark beeinträchtigt wird.)

$\text{PO}_3\text{FlHK} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. P 19.85, K 25.06, Fl 12.15, H_2O 17.33, O 25.61.

I. Gef. » 20.0, » 25.5, » 12.2, » 17.2, » 25.1 (aus Diff.).

II. » » 20.0, » 24.9, » 11.7, » 17.8, » 25.6 » »

(Das Fluor wurde wie beim Sulfat bestimmt.)

Auch von dieser Fluorphosphorsäure giebt es ein dem Kaliumsalz durchaus analoges Rubidiumsalz.

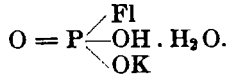
$\text{PO}_3\text{FlHRb} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. P 15.33, Rb 42.20, Fl 9.37, H_2O 13.35, O 19.75.

I. Gef. » 15.3, » 42.5, » 8.1, » 13.9, » 20.2 (aus Diff.).

II. » » 15.3, » —, » 9.4, » 13.8, » — » »

Dagegen konnte auch hier weder von Natrium oder Ammonium, noch von einem mehrwerthigen Metall ein solches Fluorphosphat erhalten werden.

Was die Constitution des Salzes betrifft, so lässt es sich einfach vom primären Kalium- bzw. Rubidium-Phosphat ableiten, in welchem eine Hydroxylgruppe durch Fluor ersetzt ist:



München, den 14. Januar 1898.

16. Karl Schaum: Ueber die Bildung und Umwandlung hylotrop-isomerer Körperformen.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Als hylotrop-isomer ¹⁾ kann man solche Körperformen bezeichnen, welche sich direct in andere isomere Stoffe umwandeln lassen, wie beispielsweise Cyansäure und Cyanursäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure, rhombischer und monokliner Schwefel. Im Folgenden möchte ich einige Mittheilungen über die Bildung und Umwandlung hylotrop-isomerer Substanzen machen, und zwar zunächst über solche isomere Körper, bei welchen die Isomerie nicht durch Verschiedenheit der chemischen Einzelmolekel, vielmehr nur durch verschiedenen Energieinhalt bedingt ist. Eine derartige physikalische Isomerie besteht im Allgemeinen zwischen den Aggregatzuständen sowie zwischen den polymorphen Formen eines Körpers. Wir wissen, dass zwei solche Phasen nur unter ganz bestimmten Bedingungen coëxistiren können; die Gleichgewichtspunkte für krystallisirt und flüssig sowie für zwei polymorphe Formen sind durch die Schnittpunkte der Dampfdruckcurven derselben gegeben und werden als Schmelz- resp. Umwandlungs-Punkt bezeichnet. Von den unter bestimmten Bedingungen möglichen Formen ist die mit dem geringsten Dampfdruck die beständigste; die übrigen Formen repräsentiren einen instabilen Zustand.

Vor einiger Zeit hat Ostwald ²⁾ einen neuen Weg zur Erforschung der instabilen Zustände, die schon häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen sind, durch Uebertragung der Lehre von der Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes auf die Beziehungen zwischen flüssiger und krystallisirter Phase, sowie zwischen polymorphen Formen, eröffnet. Die Frage nach der Bildungs-

¹⁾ Ueber die Bezeichnung »hylotrop« siehe Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II (2) 298 (1897).

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 289 (1897), Lehrbuch der allgemeinen Chemie II (2) 345.