

8.212 mg Sbst.: 15.958 mg CO<sub>2</sub>, 2.858 mg H<sub>2</sub>O. — 4.513, 4.673 mg Sbst.: 1.795, 1.970 mg AgCl (Nomura-Murai)<sup>27)</sup>.  
C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Cl, H<sub>2</sub>O. Ber. C 52.85, H 3.85, Cl 10.42. Gef. C 52.99, H 3.89, Cl 9.84, 10.43.

Zum Schluß danken wir dem Colston Research Committee der Universität Bristol für die beträchtlichen Summen, welche diese kostspielige Arbeit erst möglich gemacht haben.

## 122. Willy Lange: Über ein Salz der Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure, HPF<sub>6</sub>.

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

(Eingegangen am 24. Februar 1928.)

Vor einem Jahre wurde in einer kurzen Mitteilung über die Difluor-phosphorsäure, H[PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>], berichtet<sup>1)</sup>. Wie damals gefunden wurde, entsteht diese Säure durch Einleiten von Phosphoroxylfluorid in Wasser, durch Zusammenschmelzen von Phosphorpentoxyd mit Ammoniumfluorid und Auflösen der Schmelze in Wasser oder durch Eintragen von Phosphorpentoxyd in wäßrige Fluorwasserstoffsäure. Sie kann in Form des wenig löslichen, gut krystallisierenden Nitron-Salzes<sup>2)</sup> isoliert werden, da das Fluorid und die Phosphate des Nitrons leicht löslich sind.

Als der Nitron-Niederschlag aus der Phosphorpentoxyd-Flußsäure-Lösung näher untersucht wurde, konnten neben den schief geschnittenen Blättchen und Nadeln des Difluor-phosphates auch körnige Krystalle in geringer Menge beobachtet werden. Durch Umkrystallisieren gelang eine Trennung der beiden Substanzen; die erhaltenen Mengen des neuen Salzes waren jedoch nur gering, weil es zur Bildung übersättigter Lösungen neigt und daher zum Teil verloren geht. Immerhin konnten qualitativ in der neuen Nitron-Verbindung Fluor und Phosphor nachgewiesen werden.

Durch quantitative Bestimmung der Salzengen, die mit fortschreitender Zeit aus Proben der Phosphorpentoxyd-Fluorwasserstoff-Lösung mit Nitron jedesmal gefällt werden können, wurde festgestellt, daß die Niederschlags-Mengen in den ersten Stunden schnell abnehmen und schließlich bei einem verhältnismäßig geringen Wert konstant bleiben. Dabei verschwinden die Nadeln des Difluor-phosphats, und schließlich bleiben nur die körnigen Krystalle des Salzes der neuen Säure übrig, deren ausfallende Menge in 24 Stdn. keine merkliche Abnahme erfährt. Wird jedoch die Lösung des Phosphorpentoxyds in Flußsäure  $\frac{1}{4}$  Stde. erhitzt, so erhält man mit Nitron überhaupt keinen Niederschlag mehr. Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, daß die freie Difluor-phosphorsäure bei Zimmer-Temperatur nach mehreren Stunden vollständig hydrolysiert ist, während die neue Säure bei den vorliegenden Konzentrations-Verhält-

<sup>27)</sup> Nomura und Murai, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 217 [1924]. — Die sonst gute Methode von Réceci (l. c.) versagt bei den Pyrylium-Verbindungen, da sie zu einem Silberchlorid führt, das mit organischen Nebenprodukten verunreinigt ist.

<sup>1)</sup> B. **60**, 965 [1927].

<sup>2)</sup> Das Nitron-difluorphosphat ist in neutraler oder essigsaurer Lösung vollkommen beständig.

nissen in kürzerer Zeit erst durch Erwärmung der Flüssigkeit zerstört werden kann. Der Weg zur Isolierung der neuen Verbindung unter Vermeidung des verlustreichen Umkrystallisierens ist somit gegeben; denn läßt man die flußsaure Phosphor-pentoxid-Lösung über Nacht bei 18° stehen, so ist die Difluor-phosphorsäure durch Hydrolyse verschwunden, und mit Nitron fällt das neue Salz fast rein aus. Es wurde als Verbindung der einbasischen Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, H[PF<sub>6</sub>], erkannt.

Das Nitron-phosphorhexafluorid läßt sich aus siedendem Wasser mehrmals umkrystallisieren, ohne eine Zersetzung zu zeigen. Durch Umsetzung seiner heißen wäßrigen Lösung mit der berechneten Menge von Kaliumnitrat und darauffolgendes Einstellen in Eis gelangt man, da sich praktisch unlösliches Nitron-Nitrat abscheidet, zu einer Lösung des Kaliumsalzes. Sie reagiert neutral gegen Methylorange und Phenolphthalein. Schwermetalle und Erdalkalien geben mit der Lösung keine Fällung. Sehr auffällig ist die Beständigkeit der PF<sub>6</sub>'-Ionen gegen wäßrige Alkalien. Werden derartige Lösungen einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt, so sind mit der empfindlichen Lanthanacetat-Probe<sup>3)</sup> keine Fluor-Ionen nachzuweisen. Dagegen erleidet das PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>'-Ion unter diesen Bedingungen vollständige Spaltung. Zur Zerstörung des PF<sub>6</sub>'-Ions, zum Zwecke der Analyse, muß das Salz mit Alkali-hydroxyd geschmolzen werden. Erhitzt man Phosphorhexafluoride jedoch mit starken Säuren, so erhält man sowohl die Molybdat-Fällung als auch die Fluor-Reaktion; allerdings treten diese Reaktionen nur zögernd ein.

Durch Eintragung der einen Tag lang aufbewahrten Lösung von Phosphor-pentoxid-Flußsäure in Barytlauge und Abfiltrieren vom entstandenen Niederschlag wird die Lösung des Barium-phosphorhexafluorids, Ba(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, erhalten. Aus ihr entsteht durch Zugabe der berechneten Menge von Schwefelsäure eine wäßrige Lösung der freien Säure.

Wird das gasförmige Phosphor-pentafluorid, PF<sub>5</sub>, in kaltes Wasser eingeleitet, so entstehen auch hier PF<sub>6</sub>'-Ionen neben denen der Difluor-phosphorsäure und zwar in beträchtlicher Menge. Es hat den Anschein, als ob PF<sub>5</sub> auch mit Nitrosylfluorid, NOF, reagiert; in einer erhaltenen krystallinen Verbindung liegt vielleicht Nitrosyl-phosphorhexafluorid, NO.PF<sub>6</sub>, vor.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

In 30 g wäßrige 40-proz. Flußsäure werden unter Kühlung mit Kältemischung 30 g Phosphor-pentoxid eingetragen. Die Lösung wird mit 110 ccm Wasser verdünnt und bei 18° aufbewahrt. Nach bestimmten, in der Tabelle angegebenen Zeiten werden je 15 g der Lösung entnommen, mit Ammoniak neutralisiert, wobei die Temperatur auf 0° gehalten wird, mit Essigsäure angesäuert und mit 2 g Nitron, als Acetat gelöst, versetzt. Zum Schluß beträgt das Volumen jeder Lösung 72 ccm. Nach mehrstündigem Stehen in Eis wird der Niederschlag in einen Glasfilter-Tiegel filtriert, mit 10 ccm eiskaltem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet. Die Auf-

<sup>3)</sup> R. J. Meyer und W. Schulz, Ztschr. angew. Chem. 38, 203 [1925].

stellung, welche die Gewichte der nach bestimmter Aufbewahrungszeit der Lösung erhaltenen Nitron-Niederschläge angibt:

Alter der Lösung in Stdn.	1/4	1	2 1/2	3 1/2	5 1/2	22 1/4	22 1/2	46 1/2
Nitron-Niederschlag in g	1.4882	0.4198	0.1835	0.1424	0.1366	0.1341	0.1280	0.1282

läßt erkennen, daß der Gehalt an Fluor-phosphorsäuren in den ersten 5 Stdn. schnell sinkt, dann aber konstant bleibt. Kontrollbestimmungen zeigen, daß unter den Versuchsbedingungen 0.1927 g Difluorphosphat und ca. 10 mg Phosphorhexafluorid in Lösung bleiben, so daß die Zahlen der Tabelle in Wirklichkeit höher sein müßten. Wird die flußsaure Lösung von Phosphorpentoxyd 1/4 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, so wird überhaupt keine Fällung mehr erhalten. Erwärmt man jedoch eine frisch bereitete Lösung nur kürzere Zeit unter mehrmaliger Entnahme von Proben, so ergibt sich, daß auch jetzt zuerst die Difluor-phosphorsäure hydrolysiert wird, während die Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure erst später verschwindet.

Zur Darstellung des Nitron-Phosphorhexafluorids werden 90 g Phosphorpentoxyd in 90 g wäßrige 40-proz. Fluorwasserstoffsäure in kleinen Portionen eingetragen. Es wird dabei darauf geachtet, daß die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° steigt. Man verdünnt mit 330 ccm Wasser und bewahrt zur Hydrolyse der Difluor-phosphorsäure über Nacht bei Zimmer-Temperatur auf. Darauf wird mit Ammoniak unter guter Kühlung neutralisiert und schließlich mit Essigsäure angesäuert. Durch Zugabe von 3 g in Essigsäure gelöstem Nitron werden aus der Lösung nach mehrstündigem Stehen in Eis (bei öfterem Umrühren) 2.25 g Nitron-Salz erhalten, die beim Umkrystallisieren aus 1000 ccm Wasser 1.53 g eines analysereinen Produktes ergeben.

Das Nitron-Phosphorhexafluorid, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>, sintert von 228° an und schmilzt bei 233° (unkorr.) ohne Zersetzung. Es krystallisiert farblos in körnigen, tafelförmigen Gebilden und löst sich bei 16.5° in Wasser im Verhältnis von 1 : 10900, das sind 0.0002 Mol/l; 100 ccm Lösung enthalten 0.0092 g Substanz. Das Difluor-phosphat schmilzt, wie früher angegeben, bei 230.5—232.5°, krystallisiert aber in schieß geschnittenen Nadeln und löst sich in Wasser von 18° im Verhältnis von 1 : 300, das sind 0.0080 Mol/l (100 ccm Lösung enthalten 0.3300 g Substanz). Bemerkenswert ist, daß die Nitron-Salze der beiden Säuren beim Vermischen keine Schmelzpunkts-Depression geben.

Zur Analyse wird das Salz mit Chloroform und Ammoniakwasser zur Entziehung des Nitrons ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung unter Zusatz von 1 Mol. Kalilauge eingedampft. Der Rückstand wird mit Natriumhydroxyd im Silbertiegel geschmolzen. In der üblichen Weise<sup>4)</sup> wird die Phosphorsäure als Silbersalz entfernt und das Fluor aus carbonat-haltiger Lösung mit Calciumchlorid ausgefällt.

4.839 mg Sbst.: 9.320 mg CO<sub>2</sub>, 1.64 mg H<sub>2</sub>O<sup>5)</sup>. — 0.2346 g Sbst.: 24.67 ccm N (16°, 751.2 mm). — 0.8665 g Sbst.: 0.2067 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0.4279 g CaF<sub>2</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>. Ber. C 52.38, H 3.74, N 12.23, P 6.77, F 24.88.

Gef. „ 52.53, „ 3.79, „ 12.28, „ 6.65, „ 24.04.

Die Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür ihr verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

<sup>4)</sup> F. P. Treadwell und A. A. Koch, *Ztschr. analyt. Chem.* **43**, 469 [1904].

<sup>5)</sup> Mikro-Bestimmung von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin, durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Kaliumchlorat.