

Widerstandsofen geschoben war. An den Enden des Ofens war der Zwischenraum zwischen diesem und dem Quarzrohr mit Asbest ausgefüllt. Die Temperatur wurde mit einem Thermo-element kontrolliert, das sich zwischen dem Quarzrohr und dem Ofen befand. Durch mehrere Kontrollmessungen wurde festgestellt, daß die so ermittelten Temperaturen mit der Temperatur im Innern des Quarzrohres übereinstimmten.

Der Gang der Versuche gestaltete sich nun folgendermaßen: Zunächst wurde aus dem Vorratsgefäß U durch Hochvakuum-Destillation reines Phosphortrioxyd in das Kölbchen K_1 herübergeholt. Die Gewichts-differenz bei diesem mit Schliff angesetzten Kölbchen entsprach der Menge von Phosphortrioxyd, die dann dem Erhitzungsprozeß unterworfen wurde. Nach der Wägung wurde K_1 bei Schliff S_3 wieder angesetzt, die ganze Apparatur mit Ausnahme des Kölbchens K_1 (nach Schließung der Hähne b und c) neuerdings sehr hoch evakuiert, der Widerstandsofen eingeschaltet und nach Eintritt konstanter Temperatur Hahn d geschlossen, der Hahn e geöffnet. Während K_1 bei Zimmer-Temperatur verblieb, wurde Kölbchen K_2 mit Aceton-Kohlendioxyd auf etwa -80° gekühlt.

Unter diesen Umständen destillierte das Phosphortrioxyd sehr langsam von K_1 nach K_2 hinüber (Destillationsdauer 3–5 Stdn.). Nach Ablauf dieser Destillation wurde die Heizung ausgeschaltet und durch das erkaltete Quarzrohr das Phosphortrioxyd durch Kühlen von K_1 nach Entfernung des Kühlgemisches von K_2 in das Kölbchen K_1 zurückgeholt. Die dann konstatierte Gewichtsverminderung entsprach der jeweils zersetzten Menge des Phosphortrioxyds.

Als etwas eigentlich Selbstverständliches sei noch erwähnt, daß die ganze Apparatur durch sorgfältiges Abheizen im Vakuum von aller Feuchtigkeit befreit war.

Die einleitenden Versuche zu dieser Arbeit wurden von Hrn. Erich Kalaehne ausgeführt und sind in seiner bereits erwähnten Inaugural-Dissertation erschienen.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe von Mitteln, welche dem einen von uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurden, ausgeführt. Wir erlauben uns, für diese Unterstützung unseren ergebensten Dank auszusprechen.

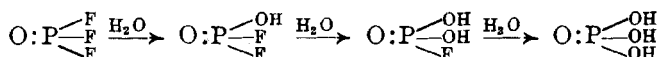
122. Willy Lange: Über die Difluorphosphorsäure und ihre der Perchlorsäure ähnliche Salzbildung.

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

(Eingegangen am 28. Januar 1929.)

Bei der Zersetzung des Phosphoroxychlorids durch Wasser erhält man nur Phosphorsäure und Salzsäure. Phosphoroxyluorid, POF_3 , reagiert zwar auch lebhaft mit Wasser, doch wird das Endprodukt der Hydrolyse, die Orthophosphorsäure, nicht sofort erreicht; vielmehr werden die beiden theoretisch zu erwartenden Zwischenstufen unter geeigneten Versuchs-Bedingungen so langsam durchlaufen, daß es gelingt, sie abzufangen.

Bei der nach dem Schema:



erfolgenden Reaktion entsteht zuerst die einbasische Difluorphosphorsäure, HPO_2F_2 . Wendet man zur Hydrolyse verdünnte Lauge an, so bleibt die Zersetzung des Phosphoroxyfluorids auf dieser Stufe stehen, da die gebildete Säure durch Salzbildung der weiteren Einwirkung des Wassers entzogen ist. Mit Nitron, das ein schwer lösliches, gut krystallisierendes Difluorphosphat¹⁾ liefert, erhält man dann annähernd die zu erwartende Menge dieses Salzes.

Die Gewinnung des Nitron-difluorphosphats auf dem beschriebenen Wege ist umständlich. Eine ergiebige Darstellungsmethode besteht darin, daß man Phosphorperoxyd mit trockenem Ammoniumfluorid umsetzt. Die beiden Stoffe reagieren beim Erhitzen auf ungefähr 135° heftig; nach dem Erkalten kann aus der Schmelze mit Nitron das difluorphosphorsäure Salz isoliert werden. Versuche, welche die Abhängigkeit der Ausbeute von dem Verhältnis der angewandten Fluorid- und Peroxyd-Mengen zueinander klären sollen, ergeben, daß ein Gemisch der Zusammensetzung 1 Mol. P_2O_5 : 3 Mol. NH_4F sich offensichtlich auszeichnet; denn hier werden die Komponenten am besten ausgenutzt, und ein größerer Überschuß an Ammoniumfluorid steigert die Ausbeute an Difluorphosphat nur wenig.

In der Phosphorperoxyd-Ammoniumfluorid-Schmelze ist die Difluorphosphorsäure als Ammoniumsalz vorhanden, und es gelingt, dieses mit siedendem Äthylalkohol zum größeren Teil zu extrahieren. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser hat die Substanz die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)\text{PO}_2\text{F}_2$ und schmilzt unzersetzt bei 213° .

Die wäßrige Lösung des Ammonium-difluorphosphats gibt gut krystallisierte Niederschläge mit leicht löslichen Salzen der Basen Tetramethylammonium, Strychnin, Brucin, Morphin, Cocain und natürlich auch Nitron. Aus konzentriertesten Lösungen fallen ferner noch das Kalium- und das Caesiumsalz.

Will man andere, also sehr leicht lösliche Salze darstellen, so benutzt man die Nitron-Verbindung als Ausgangsmaterial. Man setzt ihre heiße, gesättigte Lösung mit der berechneten Menge des betreffenden Nitrates um und filtriert nach einiger Zeit vom ausgeschiedenen, praktisch unlöslichen Nitron-Nitrat ab. Das Filtrat wird über Schwefelsäure im Vakuum eingedunstet und hinterläßt dann das gesuchte Salz.

Auf diese Weise wurde eine größere Zahl von Verbindungen hergestellt, welche aber durchweg sehr schlecht krystallisieren und in dieser Hinsicht und im sonstigen Verhalten an die entsprechenden Salze der Perchlorsäure erinnern. Gut krystallisiert können von den Difluorphosphaten nur die Salze der oben genannten organischen Stickstoffbasen, deren Perchlorate K. A. Hofmann²⁾ als schwer löslich beschrieben hat, sowie das Kalium-, Caesium- und Ammoniumsalz erhalten werden. Alle anderen Verbindungen erweisen sich als hygroskopisch und zersetzen sich zudem teilweise beim Eindunsten ihrer Lösungen wegen der Hydrolysierbarkeit des Anions, so daß ihre Beschreibung unterbleiben kann.

¹⁾ W. Lange, B. **60**, 965 [1927], **61**, 799 [1928].

²⁾ K. A. Hofmann und Mitarbeiter, B. **39**, 3146 [1906], **43**, 2624 [1910].

Die Difluorphosphorsäure zeigt die Eigenschaften der Perchlorsäure zum Teil in abgeschwächter Form. Die Löslichkeit ihrer charakteristischen Salze ist beträchtlich, verglichen mit der der entsprechenden Perchlorate. Einige Salze können durch Ausfällung überhaupt nicht mehr isoliert werden, so das *o*-Toluoldiazonium- und das Pyridin-Salz, obgleich hier schwerer lösliche Perchlorate existieren. Auch Methylenblau und Malachitgrün geben keinen Niederschlag. Am besten kann das Verhalten des PO_2F_2^- -Ions wohl durch die Angabe charakterisiert werden, daß dieses Anion den Perchlorat-Typus in der Entartung begriffen zeigt.

Die erwähnten, gut krystallisierenden Salze der Difluorphosphorsäure werden durch die Feuchtigkeit der Luft nicht verändert. Sie reagieren in wäßriger Lösung neutral, erleiden aber bei längerem Stehen der Flüssigkeit, besonders in der Wärme, eine langsam fortschreitende hydrolytische Spaltung, so daß die Lösung saure Reaktion annimmt. Der Zersetzungsprozeß wird beschleunigt, wenn sich in der Lösung Kationen befinden, die mit den Zersetzungsprodukten der Fluorsäure schwer lösliche Salze bilden. Schnelle Zersetzung des PO_2F_2^- -Ions erfolgt immer, wenn die mineralisaure oder alkalische Lösung gekocht wird.

Durch Destillation der Difluorphosphate mit Schwefelsäure gelingt es nicht, die freie Säure herzustellen. Sie erleidet beim Versuch der Gewinnung auf diesem Wege vollständigen Zerfall. Eine wäßrige, allerdings sehr verdünnte Lösung der reinen Säure kann erhalten werden, wenn eine kalt gesättigte Lösung des Nitron-Salzes mit der berechneten Menge Salpetersäure umgesetzt wird oder wenn aus der etwas eingedunsteten Lösung des Silbersalzes die Silber-Ionen mit der erforderlichen Menge von Salzsäure ausgefällt werden. Die Untersuchung zeigt, daß die Difluorphosphorsäure einer langsamen Hydrolyse unterliegt.

Es wurde schon einmal betont, daß zwischen Difluorphosphaten und Perchloraten hinsichtlich der Krystallisierbarkeit der Salze eine Analogie besteht. Auch im Habitus sind sich die beiden Salzreihen durchaus ähnlich. Hr. Privatdozent Dr. H. Seifert vom hiesigen Mineralogisch-petrographischen Institut hatte nun die Liebeshwürdigkeit, die dargestellten Verbindungen auf ihre krystallographischen Eigenschaften hin zu untersuchen, wofür ich ihm zu großem Dank verpflichtet bin. Die vorläufigen mikroskopischen Bestimmungen, die er vornahm, lassen eine direkte Isomorphie mit den Perchloraten nicht erkennen. Doch sollen noch weitere krystallographische Untersuchungen angestellt werden, ob bei der offensichtlich vorhandenen chemischen und morphologischen Ähnlichkeit nicht doch der gleiche oder ein ähnlicher Bautypus vorliegt.

Nach Untersuchungen von E. Wilke-Dörfurt und G. Balz über die Borfluorwasserstoffsäure, $\text{H}[\text{BF}_4]^{3)}$, und nach eigenen Versuchen über die Fluorsulfonsäure, $\text{H}[\text{SO}_3\text{F}]^{4)}$, sind die Salze dieser Säuren den Perchloraten und Permanganaten weitgehend ähnlich. Wir kennen jetzt also Isomorphie oder zum mindesten bedeutende Ähnlichkeit zwischen den Salzen der Säuren, die in der nachstehenden Aufstellung nach der Stellung ihrer Zentralatome im Periodischen System der Elemente angeordnet sind.

³⁾ B. 60, 115 [1927]; Ztschr. anorgan. Chem. 159, 197 [1927].

⁴⁾ B. 60, 962 [1927].

| Periode | Gruppe III | Gruppe IV | Gruppe V | Gruppe VI | Gruppe VII a b |
|---------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| II | HBF ₄ | HCOF ₃ <i>hypothet.</i> | — | — | — |
| III | — | — | HPO ₂ F ₂ | H ₂ SO ₃ F | HClO ₄ |
| IV | — | — | — | — | HMnO ₄ |

Ionen des Perchlorat-Typus sind aus der 3. bis 7. Gruppe bekannt. Eine Ausnahme bildet die 4. Gruppe, die mit dem Kohlenstoff beginnt; hier wurde bisher keine perchlorat-ähnliche Säure beschrieben. Die hypothetische Trifluorkohlensäure, H[COF₃], würde die Lücke ausfüllen. Versuche, Salze dieser unbekanntes Säure aufzufinden, sind im Gange; als Ausgangsmaterial dient dazu das Kohlenstofftetrafluorid.

Wahrscheinlich tritt eine in diese Reihe gehörige Isomorphie — oder eine weitgehende Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften entsprechender Salze — immer auf, wenn die Anionen einbasischer starker Säuren Zentralatome besitzen, die bestimmten Volumen-Forderungen genügen und die koordinativ vierzählig sind, wobei als Liganden nur Fluor und Sauerstoff erlaubt sind. Die Wertigkeit der Zentralatome ist dabei insofern von Wichtigkeit, als nur Atome von der in der betreffenden Gruppe des Periodischen Systems üblichen höchsten Wertigkeit den kleinen Radius besitzen, der gefordert wird⁵⁾. Gleichgültig ist es, in welchem Verhältnis Fluor und Sauerstoff als Liganden vorliegen, da beide ja denselben Raum beanspruchen; zudem ist dieses Verhältnis durch die Wertigkeit des Zentralatoms bedingt.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrolyse des Phosphoroxyfluorids

wird mit verd. Lauge vorgenommen, um die gebildete Difluorosphorsäure durch Salzbildung vor weiterer Einwirkung des Wassers zu schützen. Ein Glaskolben wird evakuiert, mit 0.465 g POF₃ gefüllt und durch eine Kältemischung gekühlt. Man läßt 18 ccm möglichst kalte 1/2-n. Kalilauge zu dem Gas fließen, welches sehr schnell von der Flüssigkeit absorbiert wird. Die Lösung wird in ein Becherglas gespült, schwach mit Essigsäure angesäuert und mit 2 g Nitron (als Acetat-Lösung) versetzt; ihr Volumen beträgt etwa 50 ccm. Nach mehrstündigem Stehen in Eis wird das Salz abgesaugt, mit einigen Kubikzentimetern eiskaltem Wasser gewaschen und bei 105° gewichtskonstant gemacht. Man erhält 1.612 g Nitron-Difluorphosphat, während die berechnete Menge 1.851 g beträgt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit des Salzes nicht unbeträchtlich ist, und daß bei der Reaktion des Gases mit dem Wasser die Hydrolyse zum Teil doch weitergeht.

Die Untersuchung der Phosphorpentoxyd-Ammoniumfluorid-Schmelze

soll die Abhängigkeit der Difluorphosphat-Ausbeute vom Mengenverhältnis der beiden reagierenden Komponenten aufklären. Man läßt dazu 1 Mol. P₂O₅ mit wechselnden Mengen von NH₄F — mit 1/2—20 Mol. — reagieren.

⁵⁾ Der geforderte Radius dürfte in der Größenordnung von 0.2—0.4 Å liegen; vergl. dazu V. M. Goldschmidt, B. 60, 1268 [1927].

1.184 g Phosphorpentoxyd werden mit einer bestimmten Menge trockenem, gepulvertem Ammoniumfluorid im Nickeltiegel erhitzt. Hat die Substanz an einer Stelle eine Temperatur von etwa 135° erreicht, so tritt eine lebhaftere Reaktion ein, die sich durch die ganze Masse fortpflanzt. Diese verflüssigt sich dabei, erstarrt aber beim Abkühlen wieder. Bei niedrigem Fluoridgehalt ist die erkaltete Schmelze zäh; werden jedoch 3 Mol. Ammoniumfluorid oder mehr angewendet, so läßt sie sich leicht pulvern. Die erhaltene Substanz wird in kaltem Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisiert, darauf mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und filtriert. Nach der Zugabe von 2.8 g Nitron (als Acetat in einigen Kubikzentimetern Wasser) bringt man das Volumen der Flüssigkeit auf 80 ccm, stellt in Eis und rührt häufig um. Nach 2 Stdn. wird das ausgeschiedene Salz in einen Glasfertiiegel filtriert, mit 10 ccm eiskaltem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet.

Durch Kontrollbestimmungen wird für die jeweilig erhaltene Lösung — deren Zusammensetzung ja schwankt — festgestellt, wieviel Nitron-Difluorphosphat wegen der Löslichkeit des Salzes in der Flüssigkeit verbleibt. In der folgenden Zusammenstellung, welche die Difluorphosphat-Ausbeuten angibt, sind diese nicht-ausgefallenen Mengen schon berücksichtigt; sie betragen ungefähr 0.12 g Nitron-Salz.

| | | | | |
|--|-----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| Angewandtes Ammoniumfluorid | 1/2 Mol. = 0.154 g | 1 Mol. = 0.308 g | 2 Mol. = 0.616 g | 3 Mol. = 0.924 g |
| Nitron-Difluorphosphat-Ausbeute in g | 0.0809 | 0.4200 | 1.8050 | 2.8174 |
| Umgesetztes P ₂ O ₅ in % ... | 1.2 | 6.1 | 26.1 | 40.8 |
| Angewandtes Ammoniumfluorid | 4 Mol. = 1.232 g | 8 Mol. = 2.464 g | 12 Mol. = 3.696 g | 20 Mol. = 6.160 g |
| Nitron-Difluorphosphat-Ausbeute in g | 2.9154 | 3.0725 | 3.2298 | 3.2425 |
| Umgesetztes P ₂ O ₅ in % ... | 42.2 | 44.5 | 46.8 | 47.0 |

Nitron-Difluorphosphat, C₂₀H₁₆N₄, HPO₂F₂.

Zur Darstellung des Salzes mischt man 23.5 g Phosphorpentoxyd mit 18.5 g Ammoniumfluorid im Nickel- oder Kupfertiegel und erhitzt, bis Reaktion eintritt. Während der lebhaften Umsetzung rührt man gut durch. Ist die Masse erkaltet, so wird sie gepulvert, in 200 ccm kaltem Wasser gelöst und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch Essigsäure angesäuert. Man gibt nun zur Lösung 40 g Nitron (als Acetat gelöst) und füllt mit Wasser auf 250 ccm auf. Unter häufigem Rühren läßt man einige Stunden in Eis stehen, saugt dann den Krystallbrei ab und wäscht ihn mit 100 ccm Eiswasser. Die Rohausbeute beträgt 47.5 g. Man krystallisiert unter Zugabe einiger Tropfen Essigsäure aus siedendem Wasser um, und zwar werden für 1 g Rohprodukt 37.5 ccm Wasser angewandt. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt 40.9 g. Sie läßt sich durch Aufarbeiten der Mutterlauge erhöhen, doch sind die so erhaltenen Produkte selbst bei Anwendung von Tierkohle grün gefärbt. Alle Operationen werden

in Glasgeräten vorgenommen, die von neutralen oder essigsäuren Difluorphosphat-Lösungen in kürzerer Zeit nicht angegriffen werden.

Der früher gegebenen Beschreibung des Salzes ist noch hinzuzufügen, daß es sich außer in Wasser noch in Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol löst, ferner in Dioxan, Phenol und Pyrogallol. 2 ccm siedender Methylalkohol lösen gegen 1 g Nitron-Salz.

Ammonium-difluorphosphat, $(\text{NH}_4)\text{PO}_2\text{F}_2$,

kann durch Umsetzung des Nitron-Salzes mit der berechneten Menge von Ammoniumnitrat in siedender Lösung und Eindunsten des Filtrats vom Nitron-Nitrat-Niederschlag erhalten werden. Am vorteilhaftesten stellt man es jedoch aus der Phosphorpentoxyd-Ammoniumfluorid-Schmelze her durch Extrahieren mit Alkohol. Da die Lösung immer sauer reagiert, darf man nur eine kurze, daher ungenügende Zeit auskochen.

Das feingepulverte Reaktionsprodukt von 11.84 g P_2O_5 und 9.24 g NH_4F wird mit 300 ccm absol. Alkohol im Glaskolben aufgeköcht. Nach dem Filtrieren kühlt man sofort ab und neutralisiert die Flüssigkeit mit ammoniakalischem Alkohol. Dabei scheiden sich 4.15 g Ammonium-monofluorphosphat aus, welches durch Absaugen entfernt wird. Das Filtrat wird in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Es hinterbleiben 5.8 g Ammonium-difluorphosphat (= 70% der in der Schmelze vorhandenen Menge), das zwar durch Ammoniumfluorid verunreinigt ist, jedoch für manche Zwecke genügt, wenn die Fluor-Ionen nicht stören. Krystallisiert man das Rohprodukt schnell aus 3 ccm heißem Wasser um, so werden 1.6 g (= 20%) einer analysenreinen Substanz erhalten. Diese löst sich, außer in Wasser und Alkohol, auch in Methylalkohol und Aceton. Sie krystallisiert in rhombischen Prismen und schmilzt bei 213^0 ohne Zersetzung.

Alle Substanzen, die an 5-wertigen Phosphor gebundenes Fluor enthalten, werden zur P- und F-Analyse, wenn sie störende Kationen aufweisen, in Alkali- oder Erdalkalisalze umgewandelt. Man schmilzt diese dann mit Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat. Aus der Lösung der Schmelze in Wasser wird in üblicher Weise⁶⁾ die Phosphorsäure als Silbersalz ausgefällt und das Fluor aus dem Filtrat als Calciumsalz bestimmt.

0.4649 g Sbst. wurden mit Natronlauge destilliert; das übertriebene Ammoniak erforderte 39.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n-HCl zur Neutralisation. — 0.2013 g Sbst.: 0.1878 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.1217 g CaF_2 .

$(\text{NH}_4)\text{PO}_2\text{F}_2$. Ber. NH_4 15.15, P 26.07, F 31.91. Gef. NH_4 15.35, P 26.00, F 29.43.

Kalium-difluorphosphat, KPO_2F_2 .

1.0355 g Nitron-Salz werden in 45 ccm siedendem Wasser gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.2528 g Kaliumnitrat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen in Eis wird vom unlöslichen Nitron-Nitrat abgesaugt und das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterbleiben 0.31 g Kalium-difluorphosphat, das meist vollkommen rein ist. Der Reinheitsgrad des Salzes hängt von der Dauer des Eindunstens ab; es ist also nicht ratsam, mit größeren Substanzmengen und infolgedessen mehr Flüssigkeit zu arbeiten, da dann die Hydrolyse stört und verlustreiches Umkrystallisieren des Salzes notwendig macht. Das Salz krystallisiert in derben, rhombischen Prismen. In der Glas-Capillare ist kein scharfer Schmelz-

⁶⁾ F. P. Treadwell und A. A. Koch, Ztschr. analyt. Chem. 43, 469 [1904].

punkt zu beobachten, er liegt über 220° . In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, in Alkohol weniger.

0.2937 g Sbst.: 0.2874 g KClO_4 . — 0.2700 g Sbst.: 0.2129 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.1460 g CaF_2 .
 KPO_2F_2 . Ber. K 27.90, P 22.15, F 27.12. Gef. K 27.61, P 21.98, F 26.32.

Caesium-difluorphosphat, CsPO_2F_2 ,

wird auf die gleiche Art hergestellt wie das Kaliumsalz; man erhält es beim Eindunsten in langen, rhombischen Prismen. Stellt man es durch Auflösen der berechneten Mengen von Caesiumsulfat und Ammonium-difluorphosphat in möglichst wenig warmem Wasser her, so krystallisiert es beim Erkalten in kurzen, derben Rechtecken. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. In der Glas-Capillare zeigt es keinen scharfen Schmelzpunkt; dieser dürfte über 260° liegen.

0.1149 g Sbst.: 0.1138 g CsClO_4 . — CsPO_2F_2 . Ber. Cs 56.80. Gef. Cs 56.62.

Tetramethylammonium-difluorphosphat, $(\text{CH}_3)_4\text{N}.\text{PO}_2\text{F}_2$.

Darstellung wie beim Kaliumsalz; auch durch Auflösen von Ammonium-difluorphosphat und Tetramethyl-ammoniumnitrat in wenig warmem Wasser erhältlich. Das Salz krystallisiert in dünnen, rechteckigen Blättchen, zum Teil auch in quadratischen Formen. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich ohne Schmelzpunkt. In Wasser ist es leicht löslich.

0.3008 g Sbst.: 21.77 ccm N (24.3° , 741.7 mm).

$(\text{CH}_3)_4\text{N}.\text{PO}_2\text{F}_2$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.11.

Die Alkaloid-Salze werden durch Umsetzung ihrer konz. Acetat-Lösungen mit gesättigter Ammonium-difluorphosphat-Lösung erhalten. Zur Reinigung werden sie aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert.

Strychnin-Difluorphosphat, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, HPO_2F_2 .

Farblose, nadelförmige Prismen.

0.4237 g Sbst.: 24.44 ccm N (20.5° , 746 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, HPO_2F_2 . Ber. N 6.42. Gef. N 6.58.

Brucin-Difluorphosphat, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, HPO_2F_2 .

Farblose, dünne, rechteckige Blättchen.

0.3596 g Sbst.: 18.78 ccm N (24.2° , 743 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, HPO_2F_2 . Ber. N 5.64. Gef. N 5.86.

Morphin-Difluorphosphat, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, HPO_2F_2 .

Farblose Nadeln.

0.2144 g Sbst.: 7.23 ccm N (24.0° , 743 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, HPO_2F_2 . Ber. N 3.62. Gef. N 3.79.

Cocain-Difluorphosphat, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, HPO_2F_2 .

Farblose Nadeln, die meist zu Drusen vereinigt sind.

0.3298 g Sbst.: 10.13 ccm N (21.3° , 748.8 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, HPO_2F_2 . Ber. N 3.46. Gef. N 3.51.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die gewährte Unterstützung ergebenster Dank ausgesprochen.