

123. Willy Lange. Über die Monofluorphosphorsäure und die Ähnlichkeit ihrer Salze mit den Sulfaten.

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

(Eingegangen am 23. Februar 1929.)

Durch eintägiges Erhitzen der Lösung eines Difluorphosphats, $\text{Me}[\text{PO}_2\text{F}_2]^1$, mit konz. Alkalilauge auf dem Wasserbade wird das Anion vollkommen hydrolysiert. Man findet alsdann die berechneten Phosphat- und Fluorid-Mengen, wenn zuerst die PO_4''' -Ionen mit Silber und darauf die F' -Ionen mit Calcium ausgefällt werden. Kocht man jedoch mit sehr verd. Lauge, so wird jetzt in dem $\text{PO}_2\text{F}_2'$ -Ion nur ein Fluor-Atom durch die Hydroxylgruppe ersetzt, wobei sich Alkalifluorid und das Salz der zweibasischen Monofluorphosphorsäure, $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, bilden nach der Gleichung: $\text{KPO}_2\text{F}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{PO}_3\text{F} + \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$. Wie es zu erwarten ist, gibt eine derartige Lösung mit verd. Silbernitrat-Lösung nach dem Neutralisieren keine Fällung. Versetzt man die Flüssigkeit jedoch mit viel festem Silbernitrat, so scheidet sich das gut krystallisierende, farblose Silbermonofluorphosphat, $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$, aus, das in seinen Eigenschaften auffallend dem Silbersulfat, Ag_2SO_4 , gleicht.

Mit Hilfe der Silberverbindung lassen sich alle anderen Salze darstellen. Zuerst wurden das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz gewonnen durch Umsetzung der Chlorid-Lösungen mit berechneten Mengen der Silber-salz-Lösung, Abfiltrieren vom AgCl -Niederschlag und Eindunsten der Filtrate. $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ und $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ werden bei Zimmer-Temperatur wasser-frei erhalten; das Ammoniumsalz hingegen besitzt 1 Mol. Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 105° abgegeben wird; bei höherer Temperatur verliert die Substanz zudem noch 1 Mol. Ammoniak, so daß das saure Salz, $(\text{NH}_4)\text{HPO}_3\text{F}$, hinterbleibt.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen reagieren neutral gegen Phenol-phthalein, dagegen alkalisch gegen Methylorange. Titriert man ein Salz gegen den letzteren Indicator auf rot, so wird auf 1 Mol. Salz genau 1 Äquivalent an Säure verbraucht. Das zweite Wasserstoff-Atom der zweibasischen Monofluorphosphorsäure zeigt also nur schwach saure Eigenschaften. Die neutralen oder sehr schwach alkalischen Lösungen der Alkalisalze erweisen sich — wenn keine Kationen zugegen sind, deren Phosphate oder Fluoride schwer löslich sind — beim Kochen während 1 Stde. als vollkommen beständig und zeigen so ein bemerkenswertes Verhalten, denn andere Fluorosalze, wie Borfluoride, Fluorsulfonate und Silicofluoride, reagieren schon einige Minuten nach dem Auflösen in Wasser wegen beginnender Hydrolyse sauer, und beim Erhitzen werden ihre Anionen noch schneller angegriffen. Erhitzt man ein Monofluorphosphat in stark saurer Lösung, so ist es nach einigen Minuten zersetzt.

Schon bei der Auffindung des Silbersalzes fiel dessen Ähnlichkeit mit dem Sulfat auf. Die Vermutung, daß das $[\text{PO}_3\text{F}]''$ -Ion auch die anderen Reaktionen des $[\text{SO}_4]''$ -Ions zeigen würde, bestätigte sich. Von allen Kationen, die schwer lösliche Sulfate geben, existieren auch charakteristische monofluorphosphorsäure Salze, wobei die Löslichkeiten ent-

¹⁾ W. Lange, B. 62, 786 [1929].

sprechender Verbindungen in ähnlicher Größenordnung liegen. Die übrigen Kationen — auch solche, die wie Magnesium, Zink und Kupfer schwer lösliche Phosphate oder Fluoride bilden —, geben leicht lösliche Salze, die nicht näher untersucht wurden. In der folgenden Aufstellung sind die dargestellten schwer löslichen Monofluorphosphate mit ihren Löslichkeiten bei 20° angegeben; vergleichsweise sind die Löslichkeits-Verhältnisse der entsprechenden Sulfate nach Abeggs Handbuch der Anorganischen Chemie mit aufgeführt.

	$\text{CaPO}_3\text{F}, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrPO}_3\text{F}, 1\text{H}_2\text{O}$	BaPO_3F	$\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$
Löslichkeit in Mol/l	6.3×10^{-2}	5.5×10^{-2}	6×10^{-4}	5.93×10^{-2}
Löslichkeit der Sulfate in Mol/l.	1.5×10^{-2}	6×10^{-4}	1×10^{-3}	2.51×10^{-2}
	PbPO_3F	$\text{Hg}_2\text{PO}_3\text{F}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2, \text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ Benzidin-Salz	
Löslichkeit in Mol/l	3.2×10^{-4}	ca. 5×10^{-4}	—	
Löslichkeit der Sulfate in Mol/l.	1.3×10^{-4}	8×10^{-4}	—	

Mit Ausnahme des Calciumsalzes, das schleimig ausfällt und erst beim Stehen pulverig wird, werden die Verbindungen bei der Umsetzung löslicher Monofluorphosphate mit gelösten Salzen der betreffenden Kationen kristallinisch erhalten²⁾. In starken Säuren lösen sie sich leicht auf. Hier möge noch das interessante Verhalten des Lanthan-monofluorphosphats Erwähnung finden, das sich in der Kälte in mit Essigsäure angesäuertem Wasser klar löst, beim Erhitzen ausfällt und beim Erkalten wieder gelöst wird, also gleiche Eigenschaften wie das Lanthansulfat besitzt.

Die Gründe für das analoge Verhalten der Monofluorphosphorsäure, $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{F}]$, und der Schwefelsäure, $\text{H}_2[\text{SO}_4]$, vom Typus $\text{H}_2[\text{XA}_4]$ entsprechen denen, die früher (l. c.) für die Ähnlichkeit der Difluorphosphorsäure, $\text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2]$, und einiger anderer Säuren mit der Perchlorsäure, $\text{H}[\text{ClO}_4]$, angegeben wurden; sie sind also in der gleichen Wertigkeit der Anionen und der gleichen Koordinationszahl und den ähnlichen Radien der Zentralatome zu erblicken, wobei es ohne Bedeutung ist, in welchem Verhältnis die Sauerstoff- und Fluoratome vorhanden sind, da diese ja das gleiche Volumen einnehmen.

In der Mitteilung über die Difluorphosphorsäure wurde gezeigt, daß man zur Darstellung ihrer Salze mit Vorteil von der Phosphorpentoxyd-Ammoniumfluorid-Schmelze ausgeht. Auch die Monofluorphosphorsäure ist in dieser Schmelze vorhanden, und zwar als saures Ammoniumsalz, das zum Teil mit Alkohol extrahiert werden kann; am besten isoliert man die Säure jedoch als Silbersalz. Läßt man auf 1 Mol. Phosphorpentoxyd wechselnde Mengen von Ammoniumfluorid einwirken, so ergibt sich bei der Bestimmung der $\text{PO}_3\text{F}''$ -Ausbeuten, daß für den Prozentsatz an umgewandeltem Phosphorpentoxyd fast die gleichen Zahlen erhalten werden wie früher für den Prozentsatz des Oxyds, welches in Difluorphosphat umgewandelt wird. Auch hier zeichnet sich jene Schmelze aus, welche auf 1 Mol. P_2O_5 gerade 3 Mol. NH_4F enthält, denn bei dieser Zusammensetzung werden

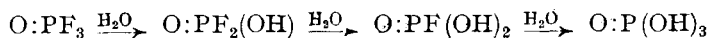
²⁾ Die kristallographische Untersuchung der Monofluorphosphate führt Hr. H. Seifert durch, der über die Ergebnisse später berichten wird.

die Komponenten am besten ausgenutzt, und eine Vergrößerung der Ammoniumfluorid-Menge steigert die Ausbeute nur wenig. Die Umsetzung in der Schmelze muß in folgender Weise formuliert werden: $P_2O_5 + 3(NH_4)F = (NH_4)PO_2F_2 + (NH_4)_2PO_3F$.

In welcher Weise das Phosphorpentoxyd mit dem Ammoniumfluorid reagiert, ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Da unabhängig von der Zusammensetzung der Schmelze und damit von der Ausbeute immer 1 Mol. Difluorophosphat auf 1 Mol. Monofluorophosphat gebildet wird, kann geschlossen werden, daß beide in gekoppelter Reaktion aus demselben Phosphor-pentoxyd-Molekül entstehen. Daß das Ammoniumfluorid als Molekül reagiert, ist nicht anzunehmen. Wahrscheinlicher ist es, daß die Erhitzung eine Dissoziation in NH_3 und HF einleitet, und dieser Fluorwasserstoff setzt sich mit dem Phosphorpentoxyd um³⁾.

Verrührt man Silber-monofluorophosphat mit konz. Schwefelsäure, so erhitzt sich das Gemisch, und es entweichen kleine Mengen eines leicht kondensierbaren Gases, in dem vielleicht ein Oxyfluorid PO_2F , also das Anhydrid der Monofluorphosphorsäure, vorliegt. Die freie Säure ist auf diesem Wege nicht darstellbar. Eine verd. wäßrige Lösung derselben ist dagegen leicht über die gesättigte Silbersalz-Lösung zugänglich; man braucht die Säure nur durch Zugabe berechneter Mengen von Salzsäure in Freiheit zu setzen. Die Untersuchung zeigt, daß diese verdünnte Säure eine zwar langsam verlaufende, aber vollständige hydrolytische Spaltung erleidet nach: $H_2PO_3F + H_2O = H_3PO_4 + HF$. Durch Erwärmung wird die Zersetzung beschleunigt. Der Zersetzungsvorgang kann durch Titration entnommener Proben verfolgt werden, doch gestattet die nicht unbeträchtliche Löslichkeit des Silber-monofluorophosphats eine quantitative Bestimmung von Orthophosphorsäure und Monofluorphosphorsäure, die sich nebeneinander in einer Lösung befinden. Ist zudem noch Difluorphosphorsäure zugegen, so ist diese ebenfalls — allerdings nicht sehr genau — bestimmbar.

Es mag hier erwähnt werden, daß sich Monofluorphosphorsäure auch bildet, wenn Phosphorpentoxyd in kalte 40-proz. Flußsäure eingetragen wird; sie läßt sich in der Lösung neben Difluorphosphorsäure und Phosphorhexafluorwasserstoffsäure, $HPF_6^4)$, nachweisen. Ferner entsteht sie, wenn Metaphosphorsäure mit Flußsäure zusammen kommt, oder wenn diese mit Ammoniumfluorid zusammengesmolzen wird. Daß Monofluorphosphorsäure bei der nach der Reaktionsfolge:



ablaufenden Hydrolyse des Phosphoroxyfluorids gebildet wird, wurde schon in der oben zitierten Arbeit angegeben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Die alkalische Hydrolyse des Difluorophosphat-Ions wird in der Weise durchgeführt, daß $\frac{1}{200}$ Mol. = 0.7007 g Kalium-difluor-phosphat in 100 ccm Wasser gelöst und in einer Platinschale siedend mit

³⁾ Moissan, Le Fluor et ses Composés, S. 186 [1900].

⁴⁾ W. Lange, B. 61, 799 [1928].

1-n. Kalilauge gegen Phenol-phthalein auf Rotfärbung titriert werden. Man verbraucht dabei genau 10 ccm der Base, also 2 Äquivalente. Die Lösung enthält jetzt Monofluorphosphat- und Fluorid-Ionen und ist, wie die Prüfung mit Silbernitrat zeigt, vollkommen frei von Phosphorsäure. Setzt man noch 2 Tropfen Lauge dazu und kocht abermals, so verschwindet die Rotfärbung der Lösung selbst in 1 Stde. nicht, wenn man verhütet, daß an den Wandungen der Schale ausgeschiedenes Salz überhitzt wird.

Wiederholt man den Versuch mit gleichen Mengen, gibt aber nach der Spaltung mit 10 ccm 1-n. Kalilauge noch 40 ccm der Base hinzu und erhitzt die konz. Lösung im Platingeß 50 Stdn. auf dem Wasserbade, wobei man der Luft-Kohlensäure den Zutritt verwehrt, so ergibt die Rücktitration der freien Base, daß 5.06 ccm = 1 Äquivalent der Lauge zur Neutralisation der frei gewordenen Flußsäure verbraucht worden sind nach: $K_2PO_3F + KOH = K_2HPO_4 + KF$. Aus dieser Lösung fällt mit Silbernitrat gelbes Phosphat aus, das bei der Analyse den von der Theorie geforderten PO_4 -Wert gibt.

Man braucht für diese Untersuchungen nicht vom isolierten Kaliumdifluorphosphat auszugehen, sondern kann seine wäßrige Lösung benutzen, die man durch Umsetzung des leicht zugänglichen Nitron-Salzes mit Kaliumnitrat erhält. Dazu löst man $\frac{1}{200}$ Mol. = 2.0712 g des Nitron-Difluorphosphats in 80 ccm siedendem Wasser und fällt das Nitron mit einem Überschuß von Kaliumnitrat — mit 0.65 g — aus. Nach mehrstäg. Stehen in Eis saugt man durch einen Glasfilitertiegel scharf ab, ohne zu waschen. Die Lösung enthält dann nach zahlreichen Analysen 93% des Kalium-difluorphosphats. Der Rest wurde von dem aus der konz. Lösung ausfallenden Nitron-Nitrat mitgerissen und ist auch durch Waschen nur teilweise aus dem Niederschlag zu entfernen; dagegen bringt das Waschwasser etwas Nitron-Salz in Lösung, das bei der Titration stört. Nach dem Kochen mit Lauge kann aus der Flüssigkeit durch Zugabe von festem Silbernitrat das Silber-monofluorphosphat isoliert werden.

Um zu zeigen, daß PO_3F'' -Ionen auch bei der

Hydrolyse der freien Difluorphosphorsäure

entstehen, setzt man aus einer kalten gesättigten Lösung des Nitron-Difluorphosphats die Säure durch Zugabe der berechneten Menge Salpetersäure in Freiheit und läßt die Flüssigkeit einige Stunden stehen. Neutralisiert man sie dann mit Kalilauge gegen Phenol-phthalein und dunstet sie im Vakuum über Schwefelsäure stark ein, so erhält man beim Versetzen mit viel festem Silbernitrat und Alkohol das krystallisierte Silbersalz der Monofluorphosphorsäure, nachdem man die ebenfalls entstandenen Phosphat-Ionen durch die gerade nötige Menge von Silbernitrat-Lösung entfernt hat.

Untersuchung der Phosphorpentoxyd-Ammoniumfluorid-Schmelze.

Zur Darstellung der Schmelze verfährt man genau so, wie es in der eingangs zitierten Arbeit angegeben wurde. Der weitere Arbeitsgang mag an der Verarbeitung des Reaktionsproduktes erläutert werden, das aus 1 Mol. P_2O_5 und 3 Mol. NH_4F erhalten wird. Die gepulverte Substanz wird in 9 ccm kaltem Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Dann versetzt man tropfenweise unter Umrühren mit 5.5 ccm einer 20-proz. Silbernitrat-Lösung, um die Phosphate auszufällen, und filtriert vom Niederschlag ab; die Lösung wird mit 3 g festem Silbernitrat und nach dessen Auflösung mit 4 ccm Alkohol versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird nach einigem Stehen in Eis abfiltriert, mit etwas verd. Silbernitrat-Lösung und dann mit Alkohol ge-

waschen und schließlich bei 105° getrocknet. Man erhält 2.062 g Silbersalz; das entspricht einem Umsatz von 39.4% des angewandten Pentoxyds zu Monofluorphosphat, während 40.8% zu Difluorphosphat umgewandelt worden sind. Auch die Ausbeuten aus den anderen Schmelzen sind fast die gleichen, wie die früher für Difluorphosphat angegebenen.

Daß die nach der Gleichung $P_2O_5 + 3(NH_4)F = (NH_4)PO_2F_2 + (NH_4)_2PO_3F$ zu erwartenden Ausbeuten nicht erreicht werden (man erhält zusammen nur 80% d. Th.), hat mehrere Gründe. Da zwei feste Stoffe miteinander reagieren, ist der Umsatz wegen der ungenügenden Durchmischung nicht vollständig. Ferner spaltet Ammonium-monofluorphosphat beim Erhitzen 1 Mol. Ammoniak ab, das aber nur zum Teil aus der Schmelze entweicht, während ein anderer Teil des Gases mit dem Phosphorpentoxyd reagiert und dieses so der Umsetzung mit dem Fluorid entzieht. Ist ein großer Überschuß an Ammoniumfluorid vorhanden, so vergrößert sich für das Pentoxyd die Möglichkeit, eine Fluor-Verbindung zu bilden, ehe es von Ammoniak angegriffen wird.

Silber-monofluorphosphat, Ag_2PO_3F ,

fällt aus, wenn man zu der durch Hydrolyse von Difluorphosphat erhaltenen Lösung von Monofluorphosphat und Fluorid festes Silbernitrat gibt. Man geht von der oben angegebenen Menge Nitron-Difluorphosphat aus und dampft nach der Spaltung vorsichtig auf 15 ccm ein. Durch Zugabe einiger Tropfen Silbernitrat-Lösung fällt man etwa durch Überhitzung gebildete Phosphationen aus und versetzt das Filtrat mit 3 g festem Silbernitrat. Wenn dieses in Lösung gegangen ist, fügt man noch 8 ccm Alkohol hinzu. Man erhält 1.188 g farbloses, kristallisiertes Silber-monofluorphosphat, das sind 81.7% der zu erwartenden Menge. Weiterer Alkohol-Zusatz fällt das Salz vollkommen aus, doch ist es dann stärker verunreinigt.

Das Silbersalz kann aber auch dargestellt werden, indem man von der Pentoxyd-Fluorid-Schmelze ausgeht. Man hält sich dabei an die kurz vorher gegebene Arbeitsvorschrift. Doch ist das Produkt nicht so rein wie jenes, das mit Hilfe des Nitron-Salzes gewonnen wird. In jedem Fall muß das Salz umkristallisiert werden. Man schüttelt es dazu mehrere Stunden mit Wasser bis zur Sättigung desselben und dunstet dann diese Lösung in der Platinschale im Vakuum über Schwefelsäure auf ein geringes Volumen ein, wobei sich das Salz zum größten Teil ausscheidet.

Das Silber-monofluorphosphat bildet farblose, anscheinend rhombische Krystalle, die bei Gegenwart von wenig überschüssigem Silber, wenn sich das Salz außerdem noch langsam ausscheiden kann, in derben Formen auftreten; bei größerem Silber-Überschuß und bei schneller Krystallisation erhält man dünne Blättchen. Aus der Lösung des vollkommen reinen Salzes gewinnt man durch Eindunsten meist schlecht ausgebildete Formen.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Salpetersäure und in Ammoniak, woraus sie durch Alkohol als gut kristallisierendes Ammoniakat gefällt wird. Die wäßrige Lösung neigt zu starker Übersättigung; doch gelingt es, bei Gegenwart von Silbernitrat das Salz mit Alkohol aus mäßig konz. Lösung ziemlich vollständig abzuscheiden.

Löslichkeit in Wasser von 20°: 100 ccm Lsg. = 1.862 g Sbst. oder 5.93×10^{-2} Mol./l (20 ccm Lsg. = 0.3402 g AgCl).

Über die Durchführung der Phosphor- und Fluor-Analysen vergl. die zu Beginn zitierte Arbeit. 0.1773 g Sbst.: 0.1622 g AgCl. — 0.6718 g Sbst.: 0.2412 g $Mg_2P_2O_7$, 0.0762 g CaF_2 .

Ag_2PO_3F . Ber. Ag 68.76, P 9.89, F 6.05. Gef. Ag 68.85, P 10.01, F 5.52.

Ammonium-monofluorphosphat-1-Hydrat, $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bei der Darstellung des Ammonium-difluorphosphats aus der Schmelze wird, wie früher angegeben, auch das Ammoniumsalz der Monofluorphosphorsäure isoliert, und zwar erhält man 4.15 g eines rohen Salzes. Krystallisiert man dieses aus 5.8 ccm heißem Wasser um, so bekommt man beim Einstellen in Eis 0.58 g einer analysenreinen Substanz; der Rest in der Mutterlauge muß verloren gegeben werden. Man kann das Rohprodukt aber auch in Wasser von Zimmer-Temperatur lösen und den größeren Teil des Salzes durch Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure wiedergewinnen; nur muß man sich durch Probenahme vergewissern, wann die Mitausscheidung der Verunreinigungen beginnt.

Das Ammoniumsalz krystallisiert in derben, rechteckigen Prismen, die an der Luft verwittern. Kocht man seine wäßrige Lösung, so gibt diese Ammoniak ab; gleichzeitig beginnt die Bildung von Phosphat-Ionen.

0.1966 g Sbst. gaben beim Destillieren mit Alkalilauge eine Ammoniak-Menge, die zur Neutralisation 25.81 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl erforderte. — 0.3112 g Sbst.: 0.2268 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0759 g CaF_2 .
(NH_4)₂PO₃F, 1 H₂O. Ber. NH₄ 23.72, P 20.40, F 12.49. Gef. NH₄ 23.68, P 20.31, F 11.87.

Erhitzt man das Salz auf 105°, so wird das Wasser-Molekül abgegeben, und man erhält

Ammonium-monofluorphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$.

0.2411 g Sbst. gaben eine Ammoniak-Menge, die zum Neutralisieren 35.77 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl erforderte.

(NH_4)₂PO₃F. Ber. NH₄ 26.90. Gef. NH₄ 26.76.

Wird die Temperatur langsam weiter gesteigert, so beginnt eine Abspaltung von Ammoniak. Bei 220° liegt das

Ammonium-hydro-monofluorphosphat, $(\text{NH}_4)\text{HPO}_3\text{F}$,

das saure Ammoniumsalz, vor, das bei 225.5° (unkorr.) ohne Zersetzung schmilzt. Es ist in Wasser, sowie in Äthyl- und Methylalkohol leicht löslich.

0.3287 g Sbst. gaben eine Ammoniak-Menge, die zum Neutralisieren 29.03 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl erforderte.

(NH_4)HPO₃F. Ber. NH₄ 15.41. Gef. NH₄ 15.93.

Natrium-monofluorphosphat, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$,

wird durch Umsetzung der Lösungen des Silbersalzes und des Natriumchlorids und Eindunsten des Filtrats in der Platinschale im Vakuum isoliert. Nach dem Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator ist die Substanz wasser-frei, doch scheint beim Auskrystallisieren des Salzes aus möglichst kalten Lösungen ein Hydrat vorzuliegen. In Wasser ist die Substanz sehr leicht löslich.

0.4646 g Sbst.: 0.3522 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.1182 g CaF_2 .

$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. Ber. P 21.55, F 13.19. Gef. P 21.13, F 12.38.

Kalium-monofluorphosphat, $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$,

ist auf die gleiche Art darzustellen und bildet sehr leicht lösliche, derbe Prismen, die anscheinend rhombisch sind. Wie auch das Natriumsalz, reagiert die Verbindung gegen Phenol-phthalein neutral, gegen Methylorange alkalisch

Werden 0.1762 g $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ (= $\frac{1}{1000}$ Mol.) mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl gegen Methylorange titriert, so werden bis zur beginnenden Rötung 9.93 ccm Säure verbraucht, während sich für die Neutralisation eines Basen-Äquivalents 10 ccm berechnen.

0.3478 g Sbst.: 0.5433 g KClO_4 . — 0.2674 g Sbst.: 0.1692 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0578 g CaF_2 .

$\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$. Ber. K 44.37, P 17.61, F 10.78. Gef. K 41.08, P 17.64, F 10.52.

Calcium-monofluorphosphat-2-Hydrat, $\text{CaPO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

wird erhalten durch Zusammengießen der Lösungen des Ammoniumsalzes und Calciumchlorids unter Zugabe von Alkohol. Das Salz fällt schleimig aus; auf Ton gestrichen, wird es nach einigen Stunden krystallin. Es löst sich, wie auch die folgenden Verbindungen, leicht in verd. Mineralsäuren. Bildet sich das Salz in wäßriger Lösung, so neigt diese, wie die aller anderen Monofluorphosphate, stark zur Übersättigung.

Löslichkeit in Wasser von 20°: 100 ccm Lsg. — 0.8720 g wasser-freie Sbst. oder 6.3×10^{-2} Mol./l (75 ccm Lsg. — 0.6447 g CaSO_4).

0.2861 g Sbst.: 0.2206 g CaSO_4 . — 0.3172 g Sbst.: 0.2090 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0671 g CaF_2 . $\text{CaPO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ca 23.01, P 17.82, F 10.91. Gef. Ca 22.63, P 18.37, F 10.30.

Strontium-monofluorphosphat-1-Hydrat, $\text{SrPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

wird in der gleichen Weise wie das vorige Salz dargestellt und fällt in kleinen Kryställchen aus.

Löslichkeit in Wasser von 20°: 100 ccm Lsg. — 1.026 g wasser-freie Sbst. oder 5.5×10^{-2} Mol./l (75 ccm Lsg. — 0.7617 g SrSO_4).

0.2466 g Sbst.: 0.2210 g SrSO_4 . — 0.2987 g Sbst.: 0.1598 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0540 g CaF_2 . $\text{SrPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. Sr 43.02, P 15.25, F 9.33. Gef. Sr 42.74, P 14.91, F 8.80.

Barium-monofluorphosphat, BaPO_3F ,

wird wie das Calciumsalz, aber ohne Alkohol-Zusatz, gewonnen und fällt in kleinen Krystallen aus, die sich schnell zu Boden setzen.

Löslichkeit in Wasser von 20°: 100 ccm Lsg. — 0.0141 g Sbst. oder 6×10^{-4} Mol./l. 0.5746 g Sbst.: 0.5656 g BaSO_4 . — 0.6189 g Sbst.: 0.2958 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0969 g CaF_2 .

BaPO_3F . Ber. Ba 58.36, P 13.18, F 8.07. Gef. Ba 57.92, P 13.32, F 7.62.

Mercuro-monofluorphosphat, $\text{Hg}_2\text{PO}_3\text{F}$,

wird durch Fällung der Ammoniumsalz-Lösung mit einer heißen, schwach salpetersauren Lösung von Mercuronitrat dargestellt. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung in gut ausgebildeten, vielleicht monoklinen Prismen ab, die häufig kreuz- und büschel-förmig miteinander verwachsen sind. Das Salz löst sich in Salpetersäure; durch Wasser wird es unter hydrolytischer Spaltung gelb gefärbt, so daß die Löslichkeit nicht genau festgestellt werden konnte; sie beträgt ungefähr 5×10^{-4} Mol./l.

0.2385 g Sbst.: 0.2235 g HgCl_2 . — 1.1215 g Sbst.: 0.2478 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0753 g CaF_2 .

$\text{Hg}_2\text{PO}_3\text{F}$. Ber. Hg 80.37, P 6.22, F 3.81. Gef. Hg 79.62, P 6.16, F 3.27.

Blei-monofluorphosphat, PbPO_3F ,

fällt grobkörnig aus und setzt sich schnell ab. Es ist das am wenigsten lösliche Salz. Von einer ammoniakalischen Tartrat-Lösung wird es klar gelöst.

Löslichkeit in Wasser von 20°: 100 ccm Lsg. — 0.0099 g Sbst. oder 3.2×10^{-4} Mol./l. 0.6244 g Sbst.: 0.6184 g PbSO_4 . — 0.8343 g Sbst.: 0.3026 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0991 g CaF_2 .

PbPO_3F . Ber. Pb 67.88, P 10.17, F 6.22. Gef. Pb 67.66, P 10.11, F 5.78.

Benzidin-Monofluorphosphat, $C_{12}H_{12}N_2, H_2PO_3F$.

Man versetzt eine gesättigte Lösung von Benzidin-Nitrat mit einer schwach salpetersauren Lösung des Ammoniumsalzes. Der Niederschlag wird aus heißem, mit wenig Salpetersäure angesäuertem Wasser umkrystallisiert und erscheint dann in farblosen Blättchen von rhombischem Umriß. Die Löslichkeit des Salzes ist größer als die des Sulfats, so daß es keine analytische Verwendung finden kann.

2.832 mg Subst.: 0.243 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{12}H_{12}N_2, H_2PO_3F$. Ber. N 9.86. Gef. N 10.05.

Bestimmung von Monofluorphosphorsäure neben Orthophosphorsäure.

Man fällt aus der verd. neutralen Lösung durch vorsichtigen Zusatz verd. Silbernitrat-Lösung die Phosphat-Ionen aus und bestimmt den Phosphor-Gehalt des Filtrats, damit also den Monofluorphosphat-Gehalt, mit Ammoniummolybdat. Fluor-Ionen behindern zwar die Molybdat-Fällung, doch kann die schädigende Wirkung der Flußsäure durch einen größeren Molybdat-Überschuß aufgehoben werden.

So werden z. B. aus 20 ccm einer Phosphorsäure, die 91.12 mg P_2O_5 enthält, nach der Zugabe von 540 mg Natriumfluorid -- d. h. von 10 Mol. NaF auf 1 Mol. H_3PO_4 -- 90.74 mg P_2O_5 wiedergefunden, wenn man mit einem großen Molybdat-Überschuß arbeitet.

Sind in einer gegebenen Lösung, die nicht zu verdünnt sein darf, neben PO_4''' - und PO_3F'' - noch Difluorphosphat-Ionen vorhanden, so bestimmt man diese in einem Teil der Lösung durch Ausfällung mit Nitron. Da das gebildete Salz eine Löslichkeit von 1:300 hat, so muß am erhaltenen Resultat immer noch eine Korrektur für das in der Lösung gebliebene Salz angebracht werden; diese ist abhängig von der Menge und der Art der anwesenden Ionen und muß in jedem Fall besonders ermittelt werden. Die Difluorphosphat-Bestimmung ist bei größerer Verdünnung nicht sehr genau. Der andere Teil der Lösung wird in der oben angegebenen Weise verarbeitet. Nur ist von dem Phosphor-Wert, der aus der Molybdat-Fällung errechnet wird und der die Menge des überhaupt an Fluor gebundenen Phosphors angibt, der aus der Difluorphosphat-Bestimmung erhaltene abzuziehen.

Hydrolyse der Monofluorphosphorsäure.

Aus einer Lösung von 1.2552 g Silber-monofluorphosphat (= 0.004 Mol. Ag_2PO_3F) wird mit der berechneten Menge 1-n. Salzsäure (8.00 ccm) die Fluorosäure in Freiheit gesetzt; dann wird das Filtrat auf 100 ccm gebracht, so daß die Säure 0.4-proz. ist. Diese wird in einer Platinflasche bei 18° aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit werden ihr 10 ccm entnommen und mit $\frac{1}{5}$ -n. Kalilauge gegen Phenol-phthalein titriert. Nun verbrauchen 10 ccm dieser Lösung der zweibasischen Monofluorphosphorsäure zur Neutralisation 4.00 ccm Lauge. Ist vollständige Spaltung eingetreten, so sind 6 ccm erforderlich, denn die Phosphorsäure ist gegen Phenol-phthalein zweibasisch, verbraucht also 4 ccm Lauge, und dazu kommen 2 ccm, die zur Bindung der freigewordenen Flußsäure erforderlich sind.

Die Tabelle gibt an, wieviel ccm Lauge nach Ablauf einer bestimmten Stundenzahl zur Neutralisation erforderlich sind und wieviel Prozent der Fluorosäure sich zu diesem Zeitpunkt noch vorfinden.

Alter der Lösung	6 ^h	6 ^h 10 ^m	19 ^h	43 ^h	67 ^h	115 ^h
Zur Neutralisation erforderliche ccm 1/5-n. Lauge	4.00	4.03	4.45	4.66	4.73	4.83
Noch vorhandene H ₂ PO ₃ F in % ..	100	98.5	77.5	67.0	63.5	58.5

Wird die Lösung dann nach einem Monat geprüft, so ist die Fluorosäure vollkommen zersetzt. Die Hydrolyse verläuft also, wenn auch mit abnehmender Fluorosäure-Konzentration immer langsamer, bei diesen Konzentrationen vollständig. Wird eine neue 0.4-proz. Monofluorphosphorsäure hergestellt und auf dem Wasserbade erhitzt, so sind nach 1/2 Stde. nur noch 27% der PO₃F''-Ionen vorhanden. Wird nach 2 Stdn. eine weitere Probe entnommen, so ist die Spaltung vollkommen. Die Hydrolyse ist also von der Temperatur abhängig. Außer durch Titration kann die Hydrolyse auch durch Ausfällung der entstandenen Orthophosphat-Ionen mit Silbernitrat-Lösung und Bestimmung des Phosphors im Niederschlag verfolgt werden.

Eine wäßrige Monofluorphosphorsäure von ca. 10% läßt sich gewinnen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension des Silbersalzes, wobei gut gekühlt werden muß, und nachheriges Durchleiten von Stickstoff durch das Filtrat. Die Zersetzung dieser Säure-Lösung verläuft in prinzipiell gleicher Weise wie bei der 0.4-proz. Säure, geht also nach genügend langer Zeit vollständig zu Ende.

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

124. Fritz Paneth, Karl Walter Petersen und Jaroslav Chloupek: Helium-Untersuchungen, VI. Mitteil.: Über den Helium-Gehalt von „Moldaviten“ und künstlichen Gläsern.

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

(Eingegangen am 11. Februar 1929.)

An drei weit voneinander entfernten Stellen der Erdoberfläche findet man eigenartig geformte, kleine Glasstücke, deren Ursprung rätselhaft ist; sie werden von den Geologen mit dem gemeinsamen Namen „Tektite“ bezeichnet und führen je nach ihrer Herkunft aus einem der drei Gebiete noch einen Artnamen. Die Tektite aus Böhmen-Mähren werden „Moldavite“ genannt, die aus Ostindien (von der Insel Billiton und ihrer Umgebung) „Billitonite“, die vom australischen Kontinent stammenden „Australite“¹⁾. Namentlich die Moldavite sind durch schöne, olivgrüne Farbe und gute Transparenz ausgezeichnet und wurden früher als Reste einer prähistorischen Glasfabrikation angesehen („Bouteillen-Steine“). Doch gehören sie nach ihren Fundorten dem späten Tertiär oder frühen Quartär an, stammen also aus Zeiten weit vor der primitivsten menschlichen Kultur. Ihr gelegentliches Vorkommen an den viel späteren Wohnstätten des Steinzeit-Menschen beweist nur, daß sie seine Aufmerksamkeit erregt haben und

¹⁾ Von manchen Forschern werden noch zwei weitere Vorkommen von Tektiten angenommen, in Tasmanien („Queenstownite“) und in Columbien.