

+ 10<sup>0</sup> krystallisierte aus dieser Lösung ein einheitlicher Niederschlag (750 mg), der 4.31% Na und 95.65% Palmitinsäure enthielt. Er bestand also aus einem sauren Natriumpalmitat vom Typus 1Na.Pl:1H.Pl (ber. 4.30% Na). Der Schmelzpunkt wurde zu 97–98<sup>0</sup> bestimmt. Das Molekulargewicht war 539.

71.6 mg Sbst. in 500.6 mg Campher:  $\Delta T = 10.6^0, 10.4^0, 10.8^0$ . Mol.-Gew. = 530–550. Mittelwert:  $\Delta T = 10.6^0$ ; Mol.-Gew. = 540. — 46.3 mg Sbst. in 500.6 mg Campher: Schmelzpunkts-Erniedrigung = 6.9<sup>0</sup>, 6.8<sup>0</sup>, 6.9<sup>0</sup>, 7.0<sup>0</sup>, 6.8<sup>0</sup>, 6.7<sup>0</sup>, 6.8<sup>0</sup>, 7.0<sup>0</sup>, 6.9<sup>0</sup>, 6.9<sup>0</sup>; Mol.-Gew. = 528–522. Mittelwert:  $\Delta T = 6.87^0$ , Mol.-Gew. = 538. Ber. für 1:1, M = 534.5.

Ferner wurden Versuche unternommen, durch Steigerung des Fettsäure-Gehaltes der Ausgangslösung auch zu der sauren Seife 1Na.Pl:2H.Pl zu kommen. Dabei wurde zwar eine Substanz mit geringerem Natrium-Gehalt, niedrigerem Schmelzpunkt und höherem Molekulargewicht erhalten, in ganz reiner Form ist es uns aber nicht gelungen, ein drittes saures Palmitat aus absol. Alkohol zu gewinnen. Aus 96-proz. Alkohol krystallisierte aber unter geeigneten Bedingungen ein einheitlicher Niederschlag, dessen Zusammensetzung einer sauren Seife vom Typus 1:2 entsprach.

Die Ausgangslösung enthielt 300 mg Natriumpalmitat und 9000 mg Palmitinsäure (1Na.Pl:32.5H.Pl) in 350 ccm 96-proz. Alkohol. Die Lösung wurde unter Umschütteln bis auf ungefähr +12<sup>0</sup> abgekühlt und dann  $\frac{1}{4}$  Stde. bei +10.5<sup>0</sup> der Ruhe überlassen. Der Niederschlag bestand ausschließlich aus vier- oder vielarmigen, sternähnlichen Krystallen, deren Arme verzweigt und nach allen Richtungen gebogen waren, wodurch die ganze Bildung ein kugelförmiges Aussehen bekam (Fig. 7, 8 u. 9). Die Ausbeute war nur 520 mg. Der Natrium-Gehalt des Niederschlages betrug 2.91% und der Palmitinsäure-Gehalt 97.05%. Ein saures Natriumpalmitat der Zusammensetzung 1Na.Pl:2H.Pl würde 2.90% Na enthalten. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung lag bei 81–82<sup>0</sup>, und das Molekulargewicht war 790.

71.6 mg Sbst. in 500.2 mg Campher:  $\Delta T = 7.2^0, 7.3^0, 7.2^0, 7.4^0, 7.1^0$ ; Mol.-Gew. = 773–806. Mittelwert:  $\Delta T = 7.24^0$ , Mol.-Gew. = 790, ber. für 1:2 790.8.

Physikal.-chem. Institut d. Akademie Åbo, Finnland.

## 168. Willy Lange: Über das Gleichgewicht Phosphorsäure-Fluorwasserstoff-Monofluorphosphorsäure-Wasser.

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

(Eingegangen am 16. März 1929.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde darüber berichtet, daß verdünnte wäßrige Monofluorphosphorsäure vollkommen hydrolysiert wird nach:  $H_2PO_3F + H_2O = H_3PO_4 + HF$ . Der langsame Verlauf dieser Hydrolyse legte den Gedanken nahe, daß bei Anwesenheit nur kleiner Wasser-Mengen diese Zersetzung vielleicht keine vollständige ist, sondern zu einem Gleichgewicht führt. Aus Mangel an derart konzentrierter Fluorosäure konnte diese Möglichkeit jedoch bisher nicht nachgeprüft werden. Wohl aber gelang der Nachweis, daß sich aus Phosphorsäure und Flußsäure oder Fluoriden bei Gegenwart nicht

<sup>1)</sup> W. Lange, B. 62, 793 [1929].

allzu großer Wasser-Mengen unter Einstellung eines Gleichgewichtes nach:  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$  Monofluorphosphorsäure bildet, deren Anwesenheit durch Isolierung ihres charakteristischen Silbersalzes,  $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ , bewiesen werden konnte.

Einige der unter Anwendung von Phosphorsäure und Flußsäure durchgeführten Versuche sind in der untenstehenden Tabelle aufgeführt, und zwar sind die molekularen Konzentrationen der einzelnen Komponenten des betreffenden Säure-Gemisches angegeben, wenn dieses sich im Gleichgewicht befindet; aus den angegebenen Daten wurde der Gleichgewichts-Quotient nach  $k = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot [\text{HF}]}$  berechnet. Es ist deutlich ersichtlich, daß die Erhöhung der Wasser-Konzentration den Quotienten  $k$  verkleinert und

Versuch	Gleichgewichts-Konzentrationen				Quotient $k$
	$\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	HF	
1	1	7.180	4.291	0.745	$k = 2.246$
2	1	4.933	4.255	0.524	$k = 2.214$
3	1	7.416	3.498	1.081	$k = 1.961$
4	1	13.99	2.428	5.356	$k = 1.076$
5	1	33.56	6.189	9.228	$k = 0.587$
6	0	22.55	1	1.294	$k = 0$

schließlich die Bildung der Fluorsäure vollständig verhindert, so daß also das Massenwirkungs-Gesetz aufgehoben scheint. Die Versuchs-Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Zwischen Orthophosphorsäure und Fluorwasserstoff einerseits und Monofluorphosphorsäure und Wasser andererseits bildet sich innerhalb gewisser Grenzen der Wasser-Konzentration ein Gleichgewicht nach:  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ . Die angegebene Gleichung gibt aber nur ein rohes Bild der Umsetzung, denn sie kann den ausschlaggebenden Einfluß des Wassers nicht erklären.

Vor einigen Jahren fanden W. Traube und K. Reubke<sup>2)</sup> beim Studium der von ihnen aufgefundenen Reaktion:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ , bei der sich also Schwefelsäure und Fluorwasserstoff einerseits, Fluorsulfonsäure und Wasser andererseits ins Gleichgewicht setzen, ähnliche Verhältnisse. Allerdings sind hier die Gleichgewichts-Quotienten kleiner als bei den eben geschilderten Versuchen, es bildet sich also im Verhältnis weniger Fluorsäure; zudem ist das System gegen eine Vermehrung der Wasser-Menge empfindlicher. Einige der von den genannten Autoren erhaltenen Resultate mögen zum Vergleich hier wiedergegeben sein.

Versuch	Gleichgewichts-Konzentrationen				Quotient $k$
	$\text{HSO}_3\text{F}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	HF	
4	1	1.19	1.415	1.415	$k = 0.595$
6	1	4.86	2.77	3.086	$k = 0.5688$
5	1	19.93	12.03	12.03	$k = 0.1377$
7	1	50.91	28.11	31.22	$k = 0.07306$

<sup>2)</sup> B. 54, 1618 [1921].

Die Abhängigkeit der beschriebenen Gleichgewichts-Reaktionen von der Wasser-Konzentration kann nur in der Weise erklärt werden, daß in beiden Fällen, bei der Fluorsulfonsäure-Bildung und bei der Monofluorphosphorsäure-Entstehung, die Fluorierung auf einer Reaktion undissoziierter Moleküle beruht, die nur in konzentrierteren Säuren vorhanden sind und mit zunehmender Wasser-Konzentration verschwinden. Dabei könnte angenommen werden, daß die Hydroxylgruppen der Säuren mit Fluorwasserstoff unter Wasser-Bildung reagieren. Hier möge jedoch mit Vorbehalt die Anschauung ausgesprochen werden, daß diese Hydroxylgruppen nicht in Reaktion treten, sondern daß die undissoziierten Schwefelsäure- und vielleicht auch die Phosphorsäure-Moleküle fähig sind, Wasser gegen Fluorwasserstoff auszutauschen. Schematisch könnte das durch die Gleichungen:  $O_3S, OH_2 + FH \rightleftharpoons O_3S, FH + OH_2$  und  $HO_3P, OH_2 + FH \rightleftharpoons HO_3P, FH + OH_2$  ausgedrückt werden, wodurch angedeutet werden soll, daß in den am Gleichgewicht beteiligten Molekülen der Schwefelsäure, der Phosphorsäure und der Fluorosäuren eine gewisse Erhaltung der an die Anhydride gebundenen Wasser- und Fluorwasserstoff-Moleküle und eine Bindungsweise derselben angenommen wird, welche einen Austausch gestattet. Diese undissoziierten Säure-Moleküle würden sich in den kompliziert zusammengesetzten konzentrierten Säuren neben den Acyliumsalzen von Hantzsch<sup>3)</sup> und den Hydroxoniumsalzen befinden, wobei die Anwesenheit von Fluoroniumsalzen nicht ausgeschlossen wäre.

Die hier entwickelte Vorstellung könnte es erklärlich machen, daß das Wasser bei diesen Gleichgewichts-Reaktionen eine derartige Rolle spielt; denn seine Anwesenheit ruft im Feinbau eines Teiles der undissoziierten Schwefelsäure- und Phosphorsäure-Moleküle große Veränderungen hervor durch Salz-Bildung und damit verbundene Ionen-Bildung. Die Anionen der Säuren aber sind unfähig, mit Flußsäure zu reagieren. Auch der verschiedene Einfluß des Wassers auf das Schwefelsäure- und auf das Phosphorsäure-Gleichgewicht würde unter Zugrundelegung dieser Vorstellung verständlich sein. Denn die Phosphorsäure ist viel schwächer als die Schwefelsäure; sie bedarf also einer größeren Wasser-Menge, um in das Hydroxoniumsalz überzugehen, und kann daher noch bei Konzentrations-Verhältnissen reagieren, bei denen eine Fluorierung der Schwefelsäure wegen der Dissoziation derselben nicht mehr möglich ist.

Sind die Anionen der Schwefelsäure und der Phosphorsäure nicht mehr befähigt, sich mit Fluorwasserstoff umzusetzen, so werden andererseits auch die Ionen der Fluorosäuren von Wasser nur schwer angegriffen. Liegt z. B. das Molekül der Fluorsulfonsäure,  $O_3S, FH$ , vor, so tritt der neutralteilartig gebundene Fluorwasserstoff bei Zugabe von wenig Wasser mit diesem wohl in Wechselwirkung; viel Wasser bewirkt hingegen, daß die Verbindung  $O_3S, FH$  sich umlagert und das Ion  $[SO_3F]'$  bildet, welches nun in der Kälte selbst in stark saurer Lösung von Wasser nur langsam angegriffen wird.

In vielen Alkalisalz-Hydraten kann, wenn sie in konzentrierter Lösung vorliegen, das Krystall-Wasser nicht nur gegen Fluorwasserstoff, sondern auch gegen Wasserstoffperoxyd ausgetauscht werden. Eine entsprechende Reaktion zwischen Schwefelsäure und Hydroperoxyd ist schon seit

<sup>3)</sup> B. 60, 1946 [1927].

langem bekannt. Gibt man beide Stoffe zusammen, so bildet sich nach der Gleichung:  $\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2, \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  die Carosche Säure<sup>4)</sup>. Die Untersuchung des Gleichgewichts zeigte, daß auch hier der Gleichgewichts-Quotient vom Wasser-Gehalt abhängig ist, und daß größere Wassermengen die Persäure-Bildung vollkommen verhindern<sup>5)</sup>. Der Verlauf dieser Reaktion möge in gleicher Weise erklärt werden, wie das bei den Fluorsäuren schon geschehen ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Über die Eigenschaften der Monofluorphosphorsäure und ihrer Salze ist in der eingangs zitierten Arbeit berichtet worden. Die Möglichkeit, Monofluorphosphorsäure neben Orthophosphorsäure zu bestimmen, beruht auf dem großen Unterschied in der Löslichkeit der Silbersalze und ferner darauf, daß Monofluorphosphorsäure durch Neutralisation — also Salzbildung — vor der Einwirkung des Wassers geschützt wird. Neutralisiert man daher ein Gleichgewichts-Gemisch, so werden die darin enthaltenen Säuren gewissermaßen fixiert.

1.8834 g einer 91.2-proz. Orthophosphorsäure wurden mit 1.1 g entwässertem Kaliumfluorid versetzt. Nach einigen Stunden wurde das Gemisch in Eiswasser gelöst und die Flüssigkeit sofort mit Natronlauge neutralisiert. Durch Zugabe von verd. Silbernitrat-Lösung wurden alle noch vorhandenen  $\text{PO}_4'''$ -Ionen ausgefällt und als Magnesium-pyrophosphat zur Wägung gebracht. Es wurden 1.8754 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  erhalten, woraus hervorgeht, daß 3.85% der angewandten Säure in Monofluorphosphorsäure umgewandelt worden waren und so der Ausfällung durch verd. Silbernitrat-Lösung entgegen konnten. Wurde das Filtrat vom Silber-Niederschlag mit Ammonium-molybdat gekocht, so wurde die gebildete Fluorsäure zersetzt, und es entstand eine Phosphat-Fällung.

0.98 g der benutzten Phosphorsäure wurden mit 0.28 g Ammoniumbifluorid versetzt. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak, wobei auf Erhaltung eines möglichst geringen Volumens geachtet wurde, wurden die Phosphat-Ionen wieder durch tropfenweisen Zusatz verd. Silber-Lösung ausgefällt. Im Filtrat wurde festes Silbernitrat ausgefällt und dazu etwas Alkohol gegeben. Es schieden sich 0.3 g Silber-monofluorphosphat aus, das nach dem Umkrystallisieren durch Analyse identifiziert wurde.

Zur Untersuchung der Gleichgewichts-Reaktion wurden in einem Platintiegel mit gut schließendem Deckel gewogene Mengen von Phosphorsäure und Flußsäure — in einigen Fällen unter Zugabe bestimmter Mengen Wasser — gemischt und einige Stdn. bei 20° aufbewahrt. Dann goß man das Säure-Gemisch in eine auf  $-10^\circ$  abgekühlte, zur Neutralisation hinreichende Menge verd. Kalilauge und füllte die Flüssigkeit in Meßkolben auf 250 ccm auf. Aus 50 ccm dieser Lösung wurden nach dem Verdünnen mit Wasser die noch vorhandenen Orthophosphat-Ionen durch Zusatz von verd. Silbernitrat-Lösung ausgefällt. Im abfiltrierten Silberphosphat wurde nach sorgfältigem Auswaschen die nicht in Reaktion getretene Orthophosphorsäure bestimmt. Die Differenz der eingewogenen und der wiedergefundenen Menge gab an, wieviel der Säure in die Fluorsäure übergegangen war. Diese konnte im Filtrat vom Silberniederschlag durch Kochen mit viel Ammonium-molybdat nachgewiesen und bestimmt werden.

<sup>4)</sup> A. Baeyer und V. Villiger, B. **33**, 124 [1900].

<sup>5)</sup> H. Ahrle, Journ. prakt. Chem. [2] **79**, 129 [1909]; Ztschr. angew. Chem. **22**, 1713 [1909].

Versuch 1: Angewandt 4.3930 g Phosphorsäure von 91.18 % und 0.7416 g Flußsäure von 36.35 %;  $\frac{1}{5}$  der neutralisierten Lösung gab über das Silberphosphat 0.7378 g  $Mg_2P_2O_7$ ; es waren also 81.10 % der angewandten Phosphorsäure unverändert erhalten geblieben.

Versuch 2: Angewandt 4.3171 g Phosphorsäure von 96.72 % und 0.6795 g Flußsäure von 36.35 %;  $\frac{1}{5}$  der Lösung = 0.7679 g  $Mg_2P_2O_7$ ; erhalten geblieben 80.97 % der Phosphorsäure.

Versuch 3: Angewandt 3.4147 g Phosphorsäure von 91.18 % und 0.8086 g Flußsäure von 36.35 %;  $\frac{1}{5}$  der Lösung = 0.5500 g  $Mg_2P_2O_7$ ; erhalten geblieben 77.77 % der Phosphorsäure.

Versuch 4: Angewandt 2.7494 g Phosphorsäure von 96.72 % und 2.7678 g Flußsäure von 36.35 %;  $\frac{1}{5}$  der Lösung = 0.4278 g  $Mg_2P_2O_7$ ; erhalten geblieben 70.83 % der Phosphorsäure.

Versuch 5: Angewandt 1.4342 g Phosphorsäure von 91.18 %, 1.0442 g Flußsäure von 36.35 % und 0.2970 g Wasser;  $\frac{1}{5}$  der Lösung = 0.2557 g  $Mg_2P_2O_7$ ; erhalten geblieben 86.09 % der Phosphorsäure.

Versuch 6: Angewandt 1.0187 g Phosphorsäure von 91.18 %, 0.6747 g Flußsäure von 36.35 % und 3.3286 g Wasser;  $\frac{1}{5}$  der Lösung = 0.2101 g  $Mg_2P_2O_7$ ; erhalten geblieben 99.64 % der Phosphorsäure.

In der nachstehenden Aufstellung ist angegeben, welche Zusammensetzung die Säure-Gemische zu Beginn jedes Versuches hatten.

Versuch	1	2	3	4	5	6
$H_3PO_4$ in g . . . . .	4.0055	4.1755	3.1135	2.6592	1.3077	0.9288
HF „ g . . . . .	0.2696	0.2470	0.2939	1.0061	0.3796	0.2453
$H_2O$ „ g . . . . .	0.8595	0.5741	0.8159	1.8519	1.0881	3.8479

Die nächste Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Gemische, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte.

Versuch	1	2	3	4	5	6
$H_3PO_4$ in g . . . . .	3.2485	3.3809	2.4214	1.8835	1.1258	0.9288
HF „ g . . . . .	0.1151	0.0849	0.1527	0.8478	0.3425	0.2453
$H_2PO_3F$ „ g . . . . .	0.7725	0.8108	0.7063	0.7915	0.1856	—
$H_2O$ „ g . . . . .	0.9986	0.7201	0.9431	1.9944	1.1215	3.8479

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

### 169. G. Plancher: Über Indolin und $\alpha$ -Methyl-Bz-tetrahydro-indol.

(Eingegangen am 1. März 1929.)

In Heft 1 der diesjährigen „Berichte“ veröffentlichte Erwin Ferber<sup>1)</sup> eine Mitteilung „Über die Existenz des Dihydro- und Oktohydro-*p*-indols“. Dieser Autor berichtet unter anderem über eine neue Synthese des *o*-Dihydro-indols, gewöhnlich Indolin genannt, und vergleicht sie mit der seinerzeit von Willstätter<sup>2)</sup> und v. Braun<sup>3)</sup> ausgeführten. Diese Substanz

<sup>1)</sup> B. 62, 183 [1929].

<sup>2)</sup> B. 51, 777 [1918].

<sup>3)</sup> B. 45, 1274 [1912].