

der roten Flüssigkeit scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser nach längerer Zeit Spuren eines stahlblauen Körpers ab, wahrscheinlich Amino-azobenzol-Chlorhydrat. Zum Vergleich wurden 2 g des gleichen Diazoaminobenzols mit Salzsäure zersetzt; auch hier bilden sich Spuren des stahlblauen Salzes.

p-Nitro-diazoaminobenzol und Anilin.

1 g sorgfältig gereinigtes, aus Benzol 2-mal unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiertes *p*-Nitro-diazoaminobenzol wird 4 Stdn. mit 5 g über festem Ätzkali längere Zeit (8 Tage) getrocknetem Anilin auf 90° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung gießt man in überschüssige, mit Eis versetzte konz. Salzsäure. Es tritt Lösung ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein brauner Körper ab, der wegen der äußerst geringen Menge nicht identifiziert wurde. Das gleiche Verhalten zeigt 1 g des verwendeten *p*-Nitro-diazoaminobenzols selbst, das mit konz. Salzsäure versetzt wurde. Amino-azobenzol-Chlorhydrat wurde nicht beobachtet.

Zum Nachweis von etwa entstandenem Diazoaminobenzol wurde ein weiteres Gramm *p*-Nitro-diazoamino-Körper mit Anilin 4 Stdn. auf 90° erhitzt und dann mit Wasserdampf destilliert⁶⁾. Dabei hätte vorhandenes Diazoaminobenzol übergehen müssen; im Destillat war jedoch nichts von dieser Verbindung zu finden. Der Rückstand erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin als unverändertes *p*-Nitro-diazoaminobenzol vom Schmp. 148°.

156. Willy Lange und Emil Müller: Über die Salze der Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure, HPF₆.

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

(Eingegangen am 26. März 1930.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde gefunden, daß sich bei der Einwirkung von wäßriger Flußsäure auf Phosphor-pentoxyd nebeneinander drei Fluorsäuren des 5-wertigen Phosphors bilden: die dem Schwefelsäure-Typus angehörende Monofluor-phosphorsäure, H₂[PO₃F], die der Perchlorsäure-Gruppe zuzuordnende Difluor-phosphorsäure, H[PO₂F₂], und in sehr geringer Menge die Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure, H[PF₆]. Zwar geben die Di- und die Hexafluorsäure mit Nitron einen schwer löslichen Niederschlag, der nur schwierig zu fraktionieren ist, doch erleidet die Difluor-phosphorsäure, wenn die Auflösung von P₂O₅ in Flußsäure über Nacht aufbewahrt wird, vollkommene Hydrolyse, während die Säure HPF₆ in der vorhandenen geringen Konzentration nicht zersetzt wird, so daß mit Nitron ein reines Phosphorhexafluorid, C₂₀H₁₆N₄, HPF₆, ausgefällt werden kann.

Unter Benutzung dieses Nitron-Salzes wurde jetzt das Ammonium-phosphorhexafluorid dargestellt, welches als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der anderen Salze benötigt wurde. Das Nitron-Salz wurde dazu

⁶⁾ vergl. B. 61, 395 [1928].

¹⁾ W. Lange, B. 61, 799 [1928].

mit wäßrigem Ammoniak und mit Chloroform geschüttelt, wobei die freigesetzte organische Base vom Chloroform aufgenommen wurde. Als man die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade eindampfte, hinterblieb das Ammonium-phosphorhexafluorid, $(NH_4)PF_6$, als leichtlösliche, gut krystallisierende Substanz. Durch Eindampfen dieser Verbindung mit den betreffenden Laugen oder durch Fällung mit leichtlöslichen Alkalisalzen wurden die Alkali-phosphorhexafluoride gewonnen; bei der Umsetzung des Ammoniumsalzes mit den Amminen mehrerer Schwermetalle schieden sich die betreffenden Komplexsalze ab, und durch Zugabe des $(NH_4)PF_6$ zu den Lösungen der Salze verschiedener organischer Stickstoffbasen fielen die entsprechenden Phosphorhexafluoride aus. Die Ergebnisse dieser Versuche können kurz dahin zusammengefaßt werden, daß schwerlöslichen Salzen der Perchlorsäure immer schwerlösliche, ausgezeichnet krystallisierende Salze der Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure entsprechen, daß also hinsichtlich der Bildung von Salzen sich das Anion $[PF_6]$ wie ein Ion des $[ClO_4]$ -Typus verhält, obwohl diese Anionen verschieden aufgebaut sind. Dabei reagiert das PF_6 -Ion dem ClO_4 -Ion so weitgehend ähnlich, daß selbst seine Verbindungen mit dem Kupfer-ammin- und dem Kupfer-äthylendiamin-Komplex sich in Aceton lösen und so ein Verhalten zeigen, das früher allein bei Salzen, die der Perchlorat-Gruppe angehören, festgestellt werden konnte²⁾. Wie die Perchlorsäure, gibt auch die Fluorosäure mit Methylenblau und Malachitgrün außerordentlich schwerlösliche Niederschläge. Die hier eingefügte Tabelle der Löslichkeit einiger besonders charakteristischer Phosphorhexafluoride und Perchlorate in Mol./l bei Zimmer-Temperatur zeigt, daß zumeist die ersteren Salze die schwerer löslichen sind (Löslichkeit der Diazoniumsalze bei 0°).

	K'	Rb'	Cs'	$[Ni(NH_3)_6]^{++}$	$(CH_3)_4N'$	$(C_2H_5)_4N'$	Benzol-diazonium
PF_6'	0.432	0.076	0.030	0.0018	0.0077	0.0294	0.036
ClO_4'	0.120	0.071	0.084	0.0069	0.0652	0.1056	0.070
	o-Toluol-diazonium		Pyridin	Strychnin	Brucin	Cocain	Nitron
PF_6' ...	0.013	0.180	0.0033	0.0034	0.0041	0.0002	
ClO_4' ...	0.038	0.530	0.0040	0.0054	0.0188	0.0005	

Bildet das Kation eines leichtlöslichen Phosphorhexafluorides mit PO_4''' - oder F' -Ionen schwerlösliche Verbindungen, so tritt beim Versuch der Isolierung eines solchen Phosphorhexafluorids durch Eindampfen der wäßrigen Lösung weitgehende Zersetzung ein. Beispielsweise gelang es nicht, durch Eindunsten des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge von Barytlauge zur Analyse hinreichende Mengen der reinen Erdalkali-Verbindung zu isolieren. Sonst aber sind die Salze vollkommen beständig. Die Alkali-phosphorhexafluoride reagieren in Lösung neutral und können in Platingeräten oft aus Wasser umkrystallisiert werden, ohne daß eine Zersetzung zu erkennen ist. Die kalten Lösungen greifen selbst bei mehrtägiger Aufbewahrung Glasgefäße nicht an. Interessant ist, daß alle anorganischen Verbindungen, im besonderen die komplexen, wegen des hohen Fluorgehaltes des Anions ein dem Wasser ähnliches Licht-

²⁾ B. 59, 2107 [1926].

brechungsvermögen besitzen und daher in wäßriger Suspension gel-artig erscheinen und schlecht sichtbar sind, während beim Abfiltrieren der Flüssigkeit der kristalline Charakter der Salze sofort zutage tritt.

Besonders mögen die Eigenschaften der Aryldiazoniumsalze hervorgehoben werden. Sie sind in Wasser schwerer löslich als die Perchlorate, zersetzen sich beim Aufbewahren im trocknen Zustande nicht, sind weder stoß-, noch schlag-empfindlich und zerfallen beim Erhitzen in ungefährlicher Reaktion nach $\text{Ar.N}_2.\text{PF}_6 = \text{ArF} + \text{PF}_5 + \text{N}_2$ unter Bildung von Arylfluoriden. Sie zeigen mithin das gleiche Verhalten wie die etwas leichter löslichen Salze der Borfluorwasserstoffsäure, von denen Balz und Schiemann³⁾ zeigen konnten, daß sie quantitativ in die Arylfluoride, Bortrifluorid und Stickstoff zerfallen. Die Fluorsulfonate⁴⁾, die ebenfalls schwerer lösliche, vollkommen harmlose Verbindungen sind, werden beim Erhitzen in anderer Weise zerlegt.

Über die Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure selbst können vorläufig keine weiteren Angaben gemacht werden als die, daß sie in sehr verdünnter kalter Lösung beständig ist, dagegen beim Erhitzen Hydrolyse erleidet. Durch starke Säuren werden auch die Salze — besonders beim Kochen — langsam hydrolysiert. Gegen den Einfluß von wäßrigen Alkali-hydroxyden erscheint das PF_6 -Ion dagegen sehr beständig. Auch bei dem zur Analyse erforderlichen Schmelzen mit festem Ätzalkali erfolgt in der nicht wasser-freien Schmelze zuerst ruhige Auflösung, und erst bei höherer Temperatur tritt eine heftige Reaktion ein unter Bildung von Orthophosphat und Fluorid.

Die Ausbeuten an Ammoniumsalz, berechnet auf die angewandten Ausgangsmaterialien, sind sehr gering und betragen im günstigsten Fall nur 0.38%, umgerechnet auf das benutzte Phosphor-pentoxyd. Wenn die Bildung der Phosphorhexafluoride aus Fluoriden und Phosphor-pentafluorid — die sich z. B. beim Kaliumsalz bei dunkler Rotglut nach $\text{KF} + \text{PF}_5 = \text{KPF}_6$ in ungenügender Ausbeute vollzieht — näher untersucht sein wird, könnten die Salze vielleicht leichter zugänglich werden.

Zeigt die Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure in ihrer Salz-bildung ein der Perchlorsäure durchaus gleiches Verhalten, so weichen die Phosphor-hexafluoride, vor allem der Alkalien, kristallographisch von den Perchloraten vollkommen ab. Während die Alkali-perchlorate bei Zimmer-Temperatur rhombisch auftreten, erscheinen die neuen Alkalisalze regulär in Kuben oder rechteckigen Tafeln. Der Grund für das Auftreten regulärer Krystalle ist vielleicht in der hohen Symmetrie des Anions $[\text{PF}_6]$ zu erblicken, dessen Fluor-Ionen in Oktaeder-Anordnung das Zentralatom vollkommen umgeben. Eine Abweichung vom Aufbau der Perchlorate ist zudem besonders bei den einfacheren Verbindungen von vornherein daher zu erwarten, weil die Molekularvolumina der Phosphorhexafluoride wegen der erhöhten Raum-Beanspruchung des Anions beträchtlich höher liegen als die der Perchlorate; mit dieser erhöhten Raum-Beanspruchung des Anions ist aber eine bedeutende Veränderung des Verhältnisses von Kationen-zu Anionen-Volumen und damit eine Änderung der Krystallstruktur verbunden. In der folgenden Aufstellung sind die Molekularvolumina einiger

³⁾ B. 60, 1186 [1927].

⁴⁾ W. Lange, B. 60, 968 [1927].

Phosphorhexafluoride und zum Vergleich die der entsprechenden Perchlorate angeben.

	K	NH_4	Rb	Cs	$(CH_3)_4N$	Nitronium
PF_6' ...	71.1	74.8	75.4	ca. 84	135.4	307.1
ClO_4' ...	54.9	60.2	61.3	69.8	125.9	283.6

Ein gleiches oder ähnliches chemisches Verhalten wie die Perchlorsäure zeigen nach E. Wilke-Dörfurt und G. Balz⁵⁾ die Borfluorwasserstoffsäure, $H[BF_4]$, und ferner nach W. Lange⁶⁾ die Fluor-sulfonsäure, $H[SO_3F]$, und die Difluor-phosphorsäure, $H[PO_2F_2]$, deren Salze zudem den Perchloraten z. T. isomorph oder doch sehr ähnlich sind. Daß auch diese Salze, obgleich ihre Anionen in den Reaktionen ebenfalls an das PF_6' erinnern, kristallographisch von den Phosphorhexafluoriden abweichen, ist nach dem Befund von H. Seifert⁷⁾ zu erwarten, der für die Molekularvolumina der zur ClO_4 -Gruppe gehörenden Salze Zahlen fand, welche von denen für die entsprechenden Perchlorate nicht weit entfernt sind.

Die regulären Alkali-phosphorhexafluoride erinnern in ihrer Krystalltracht an die Halogenide. Es ist nun schon seit langem bekannt, daß einige dieser Salze auf Glimmern gerichtet aufwachsen⁸⁾. Dahingehende Versuche mit Alkali-phosphorhexafluoriden ergaben auch hier eine orientierte Aufwachsung: neben regellos durcheinanderliegenden Kuben hinterlassen die Lösungen der Alkalisalze beim Eindunsten auf frischen Glimmer-Spaltflächen flache Pyramiden mit gleichseitig-dreieckigen Grundflächen, deren Kanten durchweg parallel liegen, und deren eine Kante parallel dem Leitstrahl der Schlagfigur des Glimmers erscheint. Die Pyramiden, deren Grundflächen man durch das Mikroskop in der Aufsicht als orientierte Dreiecke wahrnimmt, stellt man sich am einfachsten derart vor, daß eine Würfelcke durch eine Oktaederfläche abgeschnitten wird, und daß die so gebildete Pyramide mit der Schnittfläche dem Glimmer aufsitzt. Auf eine Isomorphie zwischen Alkali-halogeniden und -phosphorhexafluoriden darf aus dieser Aufwachsung nicht geschlossen werden, denn zwischen den entsprechenden Molekularvolumina der beiden Salzreihen bestehen große Differenzen. Die Gründe für das gleichartige Verhalten dieser regulären Salze sind anderer Art und bedürfen weiterer Untersuchung. Hier darf auf eine zusammenfassende Arbeit von L. Royer⁹⁾ verwiesen werden. Er stellte für die orientierte Aufwachsung (Epitaxie) von kubischen Salzen auf Spaltflächen des monoklinen, pseudo-hexagonalen Glimmers fest, daß nach Erfüllung anderer Bedingungen eine Orientierung dann eintritt, wenn die aufeinanderliegenden Netzebenen der Spaltfläche des Glimmers und der Oktaederfläche des Salzes quasi-identisch in Formen und Dimensionen sind. Es ist dabei nicht nötig, daß alle Punkte in der Netzebene des Glimmers mit denen der Oktaederfläche zusammenfallen; es genügt, wenn diese Bedingung für einen Teil der Punkte erfüllt ist. Für Abweichungen in den

⁵⁾ B. 60, 115 [1927]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 159, 197 [1927].

⁶⁾ B. 60, 962 [1927], 62, 786 [1929].

⁷⁾ Fortschr. Mineral. 14, I 73 [1929]; Zentralbl. Mineral. 1929, A, 410.

⁸⁾ L. Frankenheim, Pogg. Ann. 87, 521 [1836]. — P. Gaubert, Compt. rend. Acad. Sciences 178, 856 [1924]. — L. Royer, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 326 [1926], 184, 213 [1927].

⁹⁾ Bull. Soc. Franç. Minéral. 51, 68 [1928]; C. 1928, II 640.

Dimensionen besteht eine ansehnliche Toleranz. Die chemische Natur der beiden Stoffe ist von minderer Bedeutung.

Von den Homologen des Phosphors konnte schon Marignac¹⁰⁾ sowohl vom 5-wertigen Arsen als auch vom Antimon einige sehr leicht lösliche Alkalisalze der Säuren $H[AsF_6]$ und $H[SbF_6]$ darstellen, als er Kaliumarseniat und -antimoniat mit Flußsäure eindampfte. O. Ruff¹¹⁾ gelang es, die Nitrosyl-Verbindungen dieser Säuren durch Vereinigung von Nitrosylfluorid mit Arsen- oder Antimonpentafluorid zu gewinnen. Jetzt wurde gefunden, daß diese beiden Säuren mit Nitron wie die Säure $H[PF_6]$ schwerlösliche Salze geben. Ebenso verhält sich die Tantalfluorwasserstoffsäure, $H[TaF_6]$ ¹²⁾, während von der Niobfluorwasserstoffsäure, $H[NbF_6]$ ¹³⁾, keine derartige Verbindung erhalten werden kann, wie auch die Eindampfrückstände von Vanadinen mit Flußsäure keine Nitron-Fällung geben (ein Ion $[VF_6]'$ ist bisher nicht bekannt¹⁴⁾).

Beschreibung der Versuche.

Bezüglich der P- und F-Analysen ist auf vorangegangene Mitteilungen zu verweisen. Da das Phosphorhexafluorid des Nitrons in Wasser sehr schwer löslich ist (1:10900 bei 16.5°), können beim Vorliegen konzentrierterer Lösungen PF_6 -Bestimmungen mit dieser Base ausgeführt werden.

Die ca. 300 mg PF_6 enthaltende Substanz wird in 15 ccm heißem Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Essigsäure tropfenweise unter fortdauerndem Rühren mit 10 ccm einer heißen 10-proz. Nitron-acetat-Lösung versetzt. Nach 2-stdg. Stehen in Eis, wobei oft umgerührt und die Gefäßwand mit dem Glasstab gerieben werden muß, wird durch einen Filtertiegel filtriert, mit 15 ccm eiskaltem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet.

0.3681 g KPF_6 : 0.9109 g Nitron, HPF_6 . Ber. PF_6 78.76. Gef. PF_6 78.49.

Die Bestimmung der spezif. Gewichte der Verbindungen erfolgte nach der Schwebemethode.

Die Dichten der Flüssigkeiten, in der die Krystalle schwebten, wurden in einem Pyknometer bestimmt, das bei 19° ein Volumen von 3.2080 ccm hatte. Im folgenden ist immer die Flüssigkeits-Menge angegeben, welche dieses Pyknometer faßte. Da die untersuchten Fluorosalze häufig Wasser eingeschlossen enthalten und die Krystalle diesen Fehler selbst unter dem Mikroskop nicht immer erkennen lassen, wurden aus einer Meßreihe die höchsten Dichte-Werte als die besten angenommen.

Der Beschreibung der einzelnen Salze sei vorausgeschickt, daß alle anorganischen Verbindungen in wäßriger Suspension gel-artig erscheinen, obwohl sie ausgezeichnet krystallisiert vorliegen. Zur Gefäßfrage sei bemerkt, daß zum Umkrystallisieren Glasgeräte benutzt werden können. Nur Eindampfen und Eindunsten wird mit Vorteil in Platinschalen vorgenommen.

Die Krystalle sind unter dem Einfluß der Luft-Feuchtigkeit vollkommen haltbar, soweit nicht Komplexsalze vorliegen, die Ammoniak oder Pyridin verlieren können.

¹⁰⁾ A. 145, 243 [1868]. ¹¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 58, 325 [1908].

¹²⁾ C. W. Balke, Journ. Amer. chem. Soc. 27, 1141 [1905].

¹³⁾ Balke u. E. F. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 30, 1661 [1908].

¹⁴⁾ Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden Hrn. Dr. H. Seifert zur kristallographischen Untersuchung übergeben, der später über die Ergebnisse berichten wird.

Ammonium-phosphorhexafluorid, $(NH_4)PF_6$.

Zur Darstellung wird das nicht umkrystallisierte Nitron-Salz benutzt¹⁵⁾. Man schüttelt es mit einer zur Umsetzung mehr als hinreichenden Menge von 25-proz. Ammoniak und mit Chloroform im Scheidetrichter aus und dampft die wäßrige Lösung, nachdem sie sich vollkommen vom Chloroform getrennt hat, auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand besteht aus nur wenig durch Fluor- und Phosphat-Ionen verunreinigtem Ammoniumsalz in quantitativer Ausbeute: 1.63 g aus 4.57 g Nitron-Salz. Zur Reinigung löst man den Rückstand in wenig Wasser, filtriert und dampft wieder in der Platinschale ein, aber nur so weit, daß ein nasser Krystallbrei hinterbleibt, den man auf Ton streicht und an der Luft trocknen läßt. Das Umkrystallisieren ist wegen der großen Löslichkeit des Ammoniumsalzes verlustreich und sollte nur vorgenommen werden, wenn die Verunreinigungen Niederschläge mit zugefügten Kationen geben könnten.

Meist quadratische, selten rechteckige Blättchen oder dicke Tafeln. In Wasser sehr leicht löslich, ferner löslich in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol; zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen ohne Schmelzpunkt.

0.1500 g Sbst. (destilliert mit Lauge): 8.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.2000 g Sbst.: 0.1366 g $Mg_2P_2O_7$, 0.2866 g CaF_2 .

$(NH_4)PF_6$. Ber. NH_4 11.06, P 19.03, F 69.90. Gef. NH_4 10.76, P 19.04, F 69.75.

Dichte-Bestimmung: 6.9937 g Flüssigkeit; $d_4^{20} = 2.180$, $MV = 74.80$.

Lithium-phosphorhexafluorid läßt sich in kleinsten Mengen durch Eindunsten einer Lösung des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge von Lithionlauge im Hochvakuum herstellen. Hygroskopische, in Alkohol lösliche Krystalle. Wird die Lauge in geringem Überschuß angewandt oder sind größere Flüssigkeitsmengen einzudunsten, so tritt Zersetzung ein.

Natrium-phosphorhexafluorid-1-Hydrat, $NaPF_6 \cdot H_2O$,

wird erhalten, wenn die berechneten Mengen von Ammoniumsalz und Lauge im Vakuum-Exsiccator eingedunstet werden und die hinterbleibende Kruste in wenig Wasser gelöst und die Flüssigkeit auf einem Platindeckel langsam eingedunstet wird. Zentimeterlange, dünne Prismen von vielleicht rechteckigem Querschnitt, die flachgedrückt erscheinen. Nach kurzem Trocknen auf Ton an der Luft werden sie analysiert. Die Substanz schmilzt bei gelindem Erhitzen im Krystallwasser. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, ferner in Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton. An der Luft ist sie längere Zeit beständig, über Schwefelsäure verliert sie ihr Krystallwasser schnell.

0.1028 g Sbst.: 0.0614 g $Mg_2P_2O_7$, 0.1288 g CaF_2 . — 0.2690 g Sbst.: 0.6616 g Nitron, HPF_6 . — 0.1982 g Sbst.: 0.0190 g H_2O .

$NaPF_6 \cdot H_2O$. Ber. P 16.67, F 61.28, PF_6 77.95, H_2O 9.68.

Gef. „ 16.64, „ 60.99, „ 78.01, „ 9.59.

Die folgenden Alkalisalze werden in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn das Ammoniumsalz mit berechneten Mengen der betreffenden Laugen auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wird.

Kalium-phosphorhexafluorid, KPF_6 .

1.44 g des Rohproduktes werden aus 7 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert; nach 1-stdg. Aufbewahren in Eis wird abfiltriert; Ausbeute

¹⁵⁾ B. 61, 801 [1928].

0.97 g. Quadratische und rechteckige, dicke Tafeln, die in der Glas-Capillare bis 305° nicht schmelzen. Wird das Salz auf einem Platindeckel höher erhitzt, so schmilzt es unterhalb Rotglut, wobei sich Phosphor-pentafluorid entwickelt; doch ist die thermische Zersetzung nicht vollkommen. Noch vor dem Schmelzen verknistert das Salz; das gleiche Verhalten zeigen die folgenden Phosphorhexafluoride.

0.0946 g Subst.: 0.0716 g KClO_4 . — 0.2346 g Subst.: 0.1412 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.2972 g CaF_2 .

KPF_6 . Ber. K 21.23, P 16.86, F 61.91. Gef. K 21.36, P 16.78, F 61.66.

Löslichkeit in Wasser von 22.5°: 15 ccm Lsg. = 1.1933 g Subst. = 0.432 Mol/l.

Dichte-Bestimmung: 8.3113 g Flüssigkeit; $d_4^{18} = 2.591$, MV = 71.07.

Etwas Kalium-phosphorhexafluorid bildet sich, wenn trocknes Kaliumfluorid in Phosphor-pentafluorid-Gas erhitzt wird, wobei das PF_5 nach H. J. Lucas und F. J. Ewing¹⁶⁾ durch Erhitzen von Calciumfluorid mit Phosphor-pentoxyd dargestellt wird. Die PF_6 -Ionen werden mit Nitron gefällt. Angewandt 74 g CaF_2 , 34 g P_2O_5 und 2.3 g KF; Glüh-dauer ca. $\frac{3}{4}$ Stdn. Ausbeute 2.1 g Nitron, HPF_6 .

Rubidium-phosphorhexafluorid, RbPF_6 : Verfügt man nicht über Rubidiumlauge, so werden 0.88 g RbCl in 2 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1.25 g Ammoniumsalz in 6 ccm Wasser zusammengegeben. Das Rohprodukt von 1.22 g gibt beim Umkrystallisieren aus 10 ccm Wasser 1.02 g analysen-reines Salz. Meist quadratische, seltener rechteckige, dicke Tafeln.

0.2152 g Subst.: 0.1735 g RbClO_4 . — 0.1764 g Subst.: 0.0838 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.1788 g CaF_2 .

RbPF_6 . Ber. Rb 37.09, P 13.47, F 49.46. Gef. Rb 37.26, P 13.24, F 49.34.

Löslichkeit in Wasser von 25°: 10 ccm Lsg. = 0.1749 g Subst. = 0.0759 Mol/l.

Dichte-Bestimmung: 9.8059 g Flüssigkeit; $d_4^{19} = 3.057$, MV = 75.41.

Caesium-phosphorhexafluorid, CsPF_6 : Man löst 0.9 g CsCl in 3 ccm Wasser und versetzt mit einer Lösung von 1.2 g Ammoniumsalz in 5 ccm Wasser. Das Rohprodukt von 1.2 g gibt beim Umkrystallisieren aus 15 ccm Wasser 0.95 g der reinen Verbindung. Quadratische, zum Teil langgestreckte, rechteckige, dicke Tafeln.

0.1058 g Subst.: 0.0874 g CsClO_4 . — 0.1662 g Subst.: 0.0662 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1032 g Subst.: 0.0876 g CaF_2 .

CsPF_6 . Ber. Cs 47.80, P 11.17, F 41.04. Gef. Cs 47.22, P 11.10, F 41.32.

Löslichkeit in Wasser von 23°: 20 ccm Lsg. = 0.1670 g Subst. = 0.0302 Mol/l.

Dichte-Bestimmung: 10.6376 g Flüssigkeit; $d_4^{19} \approx 3.32$, MV ≈ 83.8 ; die Werte sind nur als angenäherte zu betrachten.

Orientierte Aufwachsungen auf Glimmer

werden durch Eindunsten wäßriger Lösungen der Phosphorhexafluoride des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums und Caesiums auf frischen Spaltflächen erhalten, doch erfolgen die Aufwachsungen viel weniger zahlreich als beispielsweise beim Ammoniumjodid. Am besten wächst das Ammoniumsalz auf, dann folgt die Kaliumverbindung; verhältnismäßig wenig Rubidium-phosphorhexafluorid-Krystalle werden gerichtet, und sehr klein

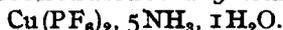
¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1270 [1927].

ist die Zahl der orientierten Krystalle des Caesiumsalzes, das auf demselben Glimmer nicht bei jedem Versuch gerichtet aufwächst. Alle zu den Versuchen verwandten Glimmer und glimmer-ähnlichen Mineralien gaben Aufwachsungen; dabei lag eine Kante der Oktaederfläche parallel dem Leitstrahl der Schlagfigur; nur beim Margarit und Lepidomelan konnte die Art der Orientierung nicht festgestellt werden.

Zur Anwendung gelangen: Biotit (Miask, Ural; Arendal, Norwegen), Klinochlor (Snake Canyon, Utah), Lepidolith (Alabaschka, Ural), Lepidomelan (Litchfield, Maine, U. S. A.), Margarit (Insel Naxos), Muscovit (Arendal, Norwegen; Mama bei Kansk, Sibirien; Kalkutta; Le Brugeron, Auvergne), Phlogopit (vom Fluß Sludjanka-Ceylon), Zinnwaldit (Zinnwald). Die Zahl der Aufwachsungen auf Margarit war sehr klein. Auf Pennin (Zermatt) zeigte nur das Rubidiumsalz einige orientierte Krystalle. Wurde zur Kontrolle Ammoniumjodid auf den Glimmern neben den Phosphorhexafluoriden zum Krystallisieren gebracht, so lagen die Kanten der dreieckigen Aufwachsflächen einander parallel.

Barium-phosphorhexafluorid entsteht beim schnellen Eindunsten einer kleinen Menge des Ammoniumsalses mit Barytlauge von berechnetem Gehalt im Hochvakuum. Es gelingt jedoch nicht, zur Analyse ausreichende Mengen darzustellen; da bei einem größeren Flüssigkeits-Quantum die bald einsetzende Hydrolyse des PF_6 -Ions ein stark zersetztes Produkt liefert; Erhitzen beschleunigt die Zersetzung, ebenso ein Überschuß an Barytlauge. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich auch in Alkohol.

Kupfer-phosphorhexafluorid-5-Ammin-1-Hydrat,



0.135 g $Cu(OH)_2$ und 0.45 g $(NH_4)PF_6$ werden unter Erhitzen in 8 ccm 25-proz. Ammoniak gelöst; nach dem Filtrieren der heißen Lösung wird in Eis gestellt; die abgesaugten Krystalle werden mit einigen ccm wäßrigem Ammoniak und dann mit Alkohol und Äther gewaschen und kurze Zeit auf Ton an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.35 g. Blaßblaue, gut ausgebildete Oktaeder, die sich in Aceton lösen und an der Luft Ammoniak verlieren, das sie in NH_3 -Atmosphäre wieder aufnehmen.

0.1687 g Sbst.: 0.0238 g Cu. — 0.2749 g Sbst. (destilliert mit Lauge): 30.62 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

$Cu(PF_6)_2, 5NH_3, H_2O$. Ber. Cu 13.92, NH_3 18.64. Gef. Cu 14.11, NH_3 18.97.

Wird die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, so geht sie in das

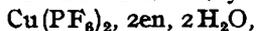
Kupfer-phosphorhexafluorid-4-Ammin, $Cu(PF_6)_2, 4NH_3$,

über. Dabei erleiden die Krystalle keine Formänderung, nur ist eine leichte Farbvertiefung wahrzunehmen. Die Substanz sintert von ca. 218^0 an und schmilzt gegen 226^0 (unkorr.) unzersetzt zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Die Oktaeder der Substanz lösen sich leicht in Aceton und nehmen begierig gasförmiges Ammoniak auf, wobei die Farbe heller als die des 5-Ammins wird.

0.1432 g Sbst.: 0.0216 g Cu.

$Cu(PF_6)_2, 4NH_3$. Ber. Cu 15.07. Gef. Cu 15.08.

Kupfer-phosphorhexafluorid-2-Äthylendiamin-2-Hydrat,



wird durch weitgehendes Eindunsten einer Lösung der berechneten Mengen von Äthylendiamin, Kupferhydroxyd und Ammoniumsals im

Vakuum dargestellt und auf Ton an der Luft getrocknet. Lange, flache, blauviolette Nadeln, in Aceton löslich mit violetter Farbe, in Wasser nicht leicht zu einer blauvioletten Flüssigkeit. Das Wasser befindet sich in fester Bindung. Die Substanz absorbiert kein Ammoniak. Sie schmilzt unter vorhergehendem Sintern ohne Zersetzung unscharf bei 112.5–115⁰ (unkorr.) zur dunkelblauen Flüssigkeit.

0.3509 g Sbst.: 0.0438 g Cu.

$\text{Cu}(\text{PF}_6)_2$, 2en, 2H₂O. Ber. Cu 12.47. Gef. Cu 12.48.

Dichte-Bestimmung: 6.3020 g Flüssigkeit; $d_4^{20} = 1.964$, MV = 259.5.

Kupfer-phosphorhexafluorid-5-Pyridin-1-Ammin-1-Hydrat,
 $\text{Cu}(\text{PF}_6)_2$, 5py, NH₃, H₂O.

0.42 g Kupferchlorid werden in wenig Wasser gelöst und mit Pyridin bis zur klaren Auflösung versetzt. Wird nun eine wäßrige Lösung von 0.80 g Ammoniumsulfat dazu gegeben, so fällt sofort ein Niederschlag aus, der nach Stehen in Eis abfiltriert und schnell an der Luft auf Ton getrocknet wird; Endlösung 10 ccm. Ausbeute 1.6 g. Blaue, rechteckige und kubische Krystalle; an der Luft zersetzt sich die Substanz, ebenso erleidet sie beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, schließlich vollständigen Zerfall. Beim Umkrystallisieren der Verbindung werden noch andere Substanzen erhalten, die nicht weiter untersucht wurden.

0.5512 g Sbst.: 0.0444 g Cu. — 0.5772 g Sbst. (neu dargestellt): 0.0466 g Cu. — 0.3135 g Sbst.: 30.14 ccm N (750.4 mm, 19.5⁰).

$\text{Cu}(\text{PF}_6)_2$, 5py, NH₃, H₂O. Ber. Cu 8.11, N 10.72. Gef. Cu 8.06, 8.07, N 11.08.

Löslichkeit in Wasser von 20⁰: 10 ccm Lsg. = 0.0072 g Cu = 0.0113 Mol/l.

Dichte-Bestimmungen lassen sich für dieses Salz, da die Krystalle zu klein sind, nicht durchführen¹⁷⁾.

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, 4py: 5.0138 g Flüssigkeit; $d_4^{19} = 1.563$, MV = 354.1.

$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$, 4py: 5.0833 g Flüssigkeit; $d_4^{19} = 1.585$, MV = 364.7.

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 4py: 5.1167 g Flüssigkeit; $d_4^{19} = 1.595$, MV = 362.8.

Kobalt(II)-phosphorhexafluorid-6-Ammin, Co(PF₆)₃, 6NH₃.

1 g Ammoniumsulfat wird in 4 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1.72 g Kobaltsulfat in 16 ccm 15-proz. Ammoniak versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird schnell abgesaugt, mit Ammoniakwasser und darauf mit Alkohol und Äther gewaschen, kurz auf Ton getrocknet und dann in das Wägegglas gebracht. Ausbeute 1.3 g. Rosafarbenes, feinkrystallines Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist und sich unter dem Einfluß der Luft-Feuchtigkeit blaugrün färbt. Beim Erhitzen beginnt bei ca. 130⁰ Badtemperatur eine Ammoniak-Abspaltung, die mit steigender Temperatur immer lebhafter wird und bei 196⁰ plötzlich abbricht; es liegt

¹⁷⁾ Ordnet man, wie H. Seifert (loc. cit.) fand, die Alkalisalze der zur Perchlorsäure-Gruppe gehörenden Säuren nach der Stellung ihrer Anionen-Zentralatome im Periodischen System an, so ist bei den Mittelgliedern ein Maximum des Molekularvolumens festzustellen. Dieser Befund konnte nun an Salzen mit großen Kationen bestätigt werden, und zwar wurden die Dichten von Kupfer-4-Pyridin- und Nitron-Salzen bestimmt.

dann ein dunkelpurpur gefärbtes niederes Ammin vor, das bei 223^0 (unkorr.) sich weiter unter Zerfall des Anions zersetzt.

0.6257 g Sbst.: 0.0840 g Co. — 0.2854 g Sbst. (destilliert mit Lauge): 38.50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

Co(PF₆)₂, 6NH₃. Ber. Co 13.06, NH₃ 22.65. Gef. Co 13.43, NH₃ 22.97.

Kobalt(III)-hexammin-nitrat gibt mit Ammoniumsalz ebenfalls einen schwerlöslichen Niederschlag, der aber nicht einheitlich ist.

Nickel-phosphorhexafluorid-6-Ammin, Ni(PF₆)₂, 6NH₃,

fällt aus, wenn zu einer Lösung von 0.7 g kristallisiertem Nickelnitrat in überschüssigem 25-proz. Ammoniak eine Lösung von 0.65 g Ammoniumsalz in 10 ccm Wasser getropft wird. Der Niederschlag wird mit Ammoniakwasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.76 g. Sehr schwach lila gefärbte Oktaeder, die beim Reiben elektrisch werden. Die sehr geringe Wasser-Löslichkeit wird durch Zugabe von Ammoniak noch reduziert.

0.3190 g Sbst.: 0.2018 g Ni-gly. — 0.2148 g Sbst. (destilliert mit Lauge): 28.78 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

Ni(PF₆)₂, 6NH₃. Ber. Ni 13.01, NH₃ 22.66. Gef. Ni 12.85, NH₃ 22.82.

Löslichkeit in Wasser von 21^0 : 10 ccm Lsg. = 0.0052 g Ni-gly. = 0.0018 Mol/l.

Tetramethylammonium-phosphorhexafluorid, (CH₃)₄N.PF₆,

wird durch Eindampfen des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge von Lauge auf dem Wasserbade erhalten. 0.63 g Rohprodukt werden aus 76 ccm siedendem Wasser umkristallisiert; Ausbeute 0.45 g. Anscheinend tetragonale Dipyramiden. Wie alle organischen Phosphorhexafluoride, erscheint auch dieses Salz in wäßriger Suspension kristallin.

5.334 mg Sbst.: 4.260 mg CO₂, 2.52 mg H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 6.50 ccm N (751.5 mm, 19.5°). — 0.1216 g Sbst.: 0.0620 g Mg₂P₂O₇, 0.1292 g CaF₂.

(CH₃)₄N.PF₆. Ber. C 21.91, H 5.52, N 6.39, P 14.17, F 52.03.

Gef. „ 21.78, „ 5.29, „ 6.51, „ 14.21, „ 51.72.

Löslichkeit in Wasser von 21^0 : 5 ccm Lsg. = 0.0084 g Sbst. = 0.0077 Mol/l.

Dichte-Bestimmung: 5.1872 g Flüssigkeit; d_4^{25} = 1.617, MV = 135.5.

Tetraäthylammonium-phosphorhexafluorid, (C₂H₅)₄N.PF₆:

0.8 g Rohprodukt werden aus 33 ccm siedendem Wasser umkristallisiert; Ausbeute 0.5 g. Vielleicht tetragonale, kurze Prismen, die unter Zersetzung bei ca. 331^0 (unkorr.) schmelzen, doch hängt diese Temperatur von der Erhitzungs-Geschwindigkeit ab.

0.2840 g Sbst.: 13.04 ccm N (755.4 mm, 21^0).

(C₂H₅)₄N.PF₆. Ber. N 5.09. Gef. N 5.30.

Löslichkeit in Wasser von 19^0 : 5 ccm Lsg. = 0.0405 g Sbst.: = 0.0294 Mol/l.

Benzoldiazonium-phosphorhexafluorid, C₆H₅.N₂.PF₆.

Eine Lösung von 1.6 g Ammoniumsalz wird mit einer Benzoldiazonium-Lösung von berechnetem Gehalt vermischt und in Eis gestellt; Gesamtvolumen 14 ccm. Das Rohprodukt kann nach Waschen mit 3 ccm eiskaltem Wasser, Alkohol und Äther und nach dem Trocknen auf Ton zur Analyse verwandt werden; Ausbeute 2.08 g. 1.06 g Rohprodukt werden

aus 90 ccm Wasser von 30° umkrystallisiert; Ausbeute 0.38 g. Farblose, prismatische, schief abgeschnittene Nadeln, die bei 118.2° (unkorr.) zur gelben Flüssigkeit schmelzen, welche sich gleich darauf unter Bildung von Fluorbenzol zersetzt. Die Substanz ist, wie die folgenden Diazoniumsalze, in Alkohol und Äther unlöslich und weder stoß- noch schlagempfindlich, zersetzt sich im trocknen Zustande auch nicht beim Aufbewahren.

0.3386 g Sbst. (mit Wasser erhitzt): 33.30 ccm N (740.3 mm, 20°).

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot PF_6$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.16.

Löslichkeit in Wasser von 0°: 5 ccm Lsg.: 4.42 ccm N (744 mm, 23°) = 0.036 Mol/l.

o-Toluoldiazonium-phosphorhexafluorid, $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot PF_6$, wird in gleicher Weise wie die vorige Verbindung aus 1.5 g Ammoniumsalz und *o*-Toluoldiazoniumlösung hergestellt; Gesamtvolumen 14 ccm; Ausbeute 1.85 g eines schon zur Analyse reinen Salzes. Rechteckige, langgestreckte, farblose Prismen, die bei langsamem Erhitzen bei 112° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen, bei schnellem gegen 123°.

0.3516 g Sbst.: 31.70 ccm N (760 mm, 18.5°).

$C_7H_7 \cdot N_2 \cdot PF_6$. Ber. N 10.61. Gef. N 10.56.

Löslichkeit in Wasser von 0°: 10 ccm Lsg. = 3.08 ccm N (753 mm, 21°) = 0.013 Mol/l.

Diphenylen-4.4'-bis-diazonium-phosphorhexafluorid, $C_{12}H_8N_4$ (PF_6)₂: 1.5 g Ammoniumsalz werden in einigen ccm Wasser gelöst und tropfenweise zu 11 ccm einer diazotierten Benzidin-Lösung von berechnetem Gehalt gegeben. Ausbeute 2.07 g eines schwach gelbbraun gefärbten, analysenreinen Produkts, das mikrokristallin ist. Die Substanz schmilzt bei 144.5° (unkorr.) und zersetzt sich bei 150° lebhaft unter Bildung von 4.4'-Difluor-diphenyl, wobei neben Stickstoff Phosphor-pentafluorid entweicht. Das Arylfluorid zeigt sämtliche in der Literatur¹⁸⁾ beschriebenen Eigenschaften.

0.3500 g Sbst.: 33.60 ccm N (760 mm, 20°).

$C_{12}H_8N_4(PF_6)_2$. Ber. N 11.25. Gef. N 11.18.

Löslichkeit in Wasser von 0°: 20 ccm Lsg. = 1.50 ccm N (760 mm, 18°) = 0.0016 Mol/l.

Pyridin-phosphorhexafluorid, C_5H_5N , HPF_6 .

Der beim Versetzen einer Lösung von 0.47 g Pyridin in 0.72 g 50-proz. Essigsäure mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.98 g Ammoniumsalz ausfallende Krystallbrei wird aus 2.5 ccm heißem Wasser umkrystallisiert; Ausbeute 0.75 g. Langgestreckte, prismatische Nadeln, die beim Erhitzen über 170° zu sintern beginnen und sich bei 206° (unkorr.) lebhaft zersetzen.

3.666 mg Sbst.: 0.208 ccm N (753 mm, 21.5°).

C_5H_5N , HPF_6 . Ber. N 6.22. Gef. N 6.52.

Löslichkeit in Wasser von 19°: 5 ccm Lsg. = 0.4113 g Nitron, HPF_6 = 0.180 Mol/l.

Strychnin-phosphorhexafluorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HPF_6$: 0.67 g Strychnin werden, in Essigsäure gelöst, zur konz. Lösung von 0.33 g Ammoniumsalz gegeben; Umkrystallisieren aus 43 ccm siedendem Wasser; Ausbeute

¹⁸⁾ H. Meyer u. A. Hofmann, Monatsh. Chem. 38, 150 [1917]. — G. Balz u. G. Schiemann, B. 60, 1189 [1927].

0.57 g. Dicke Krystalle von rhombischem Umriß mit fast rechtwinkligen Ecken, die zumeist abgeschnitten sind. Über 220° färbt sich die Substanz unter Zersetzung dunkler, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen.

0.3324 g Subst.: 16.70 ccm N (740 mm, 18.2°).

$C_{21}H_{22}N_2O_8$, HPF_6 . Ber. N 5.83. Gef. N 5.73.

Löslichkeit in Wasser von 21° : 25 ccm Lsg. = 0.0394 g Subst. = 0.0033 Mol/l.

Brucin-phosphorhexafluorid, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, HPF_6 : 0.93 g Brucin werden, als Acetat gelöst, zur Lösung von 0.33 g Ammoniumsalz gegeben; Umkrystallisieren aus 36 ccm Wasser; Ausbeute 1.2 g. Rechteckige, häufig zu Büscheln zusammengesetzte Tafeln.

4.407 mg Subst.: 0.209 ccm N (739 mm, 19°).

$C_{23}H_{26}N_2O_4$, HPF_6 . Ber. N 5.19. Gef. N 5.39.

Löslichkeit in Wasser von 20° : 25 ccm Lsg. = 0.0454 g Subst. = 0.0034 Mol/l.

Morphin-phosphorhexafluorid, $C_{17}H_{19}NO_8$, HPF_6 , wird hergestellt durch Lösen von 0.33 g Ammoniumsalz und 0.64 g Morphin-Hydrochlorid in 10 ccm heißem Wasser und Einstellen in Eis. Umkrystallisieren aus 1 ccm Wasser; Krystallisation erfolgt erst nach Animpfen in langen Nadeln; Ausbeute 0.18 g. In Wasser leicht löslich.

0.1313 g Subst.: 3.97 ccm N (734 mm, 18.5°).

$C_{17}H_{19}NO_8$, HPF_6 . Ber. N 3.25. Gef. N 3.42.

Cocain-phosphorhexafluorid, $C_{17}H_{21}NO_4$, HPF_6 : Eine Lösung von 0.5 g Hydrochlorid in 2 ccm Wasser wird mit einer solchen von 0.25 g Ammoniumsalz versetzt; Umkrystallisieren aus 20 ccm Wasser; Ausbeute 0.42 g. Klare, rechteckige, dicke Tafeln, die bei 174.5° (unkorr.) unter vorhergehendem Sintern unzersetzt schmelzen.

0.1842 g Subst.: 5.30 ccm N (746 mm, 23°).

$C_{17}H_{21}NO_4$, HPF_6 . Ber. N 3.12. Gef. N 3.26.

Löslichkeit in Wasser von 21° : 25 ccm Lsg. = 0.0458 g Subst. = 0.0041 Mol/l.

Nitron-phosphorhexafluorid, $C_{20}H_{16}N_4$, HPF_6 .

Die früher gegebene Beschreibung ist dahin zu ergänzen, daß sich das Salz in Methylalkohol leicht löst, weniger in Äthyl- und in Amylalkohol.

Dichte-Bestimmung: 4.7763 g Flüssigkeit; $d_4^{18} = 1.489$, MV = 307.7.

Nitron, HF_4 : 4.6101 g Flüssigkeit; $d_4^{20} = 1.437$, MV = 278.3.

Nitron, HPO_4F_2 : 4.6140 g Flüssigkeit; $d_4^{19} = 1.438$, MV = 288.0.

Nitron, HSO_3F : 4.5941 g Flüssigkeit; $d_4^{19} = 1.432$, MV = 287.8.

Nitron, $HClO_4$: 4.6681 g Flüssigkeit; $d_4^{19} = 1.455$, MV = 283.6.

Die Reaktionen des PF_6^- -Ions mit Malachitgrün und Methylenblau sind sehr empfindlich: 5 ccm einer 0.05-proz. Malachitgrün-Lösung geben mit 5 ccm einer 0.00066-proz. Ammoniumsalz-Lösung nach einiger Zeit eben noch einen Niederschlag. Ebenso lassen 5 ccm einer 0.01-proz. Methylenblau-Lösung mit 5 ccm einer 0.0005-proz. Ammoniumsalz-Lösung gerade noch eine Reaktion erkennen.

Nitron-arsenhexafluorid-1-Hydrat, $C_{20}H_{16}N_4$, $HAsF_6$, H_2O .

2.00 g KH_2AsO_4 werden mit 4 g 40-proz. Flußsäure so weit eingedampft, daß ein nasser Krystallbrei hinterbleibt. Dieser wird in der Platin-

schale mit Wasser verdünnt und mit Ammoniumacetat und 3.5 g Nitron — als Acetat gelöst — versetzt. Endvolumen 33 ccm. Der Niederschlag wird mit etwas eiskaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 5.05 g = 90% d. Th. Das Umlösen darf nur mit kleinen Mengen vorgenommen werden. 1.50 g Substanz werden schnell aus 23 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert und geben 0.25 g eines farblosen Produktes, das auf Ton an der Luft getrocknet wird.

Nadelförmige und auch derbe, vierseitige Prismen, die an der Luft beständig sind. Im Vakuum oder beim Erhitzen auf 100° verliert das Salz sein Krystallwasser und schmilzt dann bei 210° (unkorr.) zur klaren Flüssigkeit. Leicht löslich in Methyl-, weniger in Äthyl-, schwer in Amylalkohol. In kaltem Wasser erleidet das AsF_6^- -Ion langsame Hydrolyse, durch Erhitzen wird die Zersetzung stark beschleunigt.

0.3408 g Subst.: 31.10 ccm N (753.6 mm, 20°). — 0.3747 g Subst.: 0.0126 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HAsF_6 , H_2O . Ber. N 10.79, H_2O 3.46. Gef. N 10.54, H_2O 3.36.

Löslichkeit in Wasser von 21°: 20 ccm Lösg. = 0.0476 g Nitron, HNO_3 = 0.0063 Mol/l; durch die langsame Hydrolyse wird die Löslichkeit zu hoch gefunden.

Nitron-antimonhexafluorid-2-Hydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HSbF_6 , $2\text{H}_2\text{O}$.

Die Lösung von 5.44 g Kalium-pyroantimoniat in 10 g 40-proz. Flußsäure wird auf dem Wasserbade fast zur Trockne gebracht. Man löst in Wasser, gibt Ammoniumacetat und 6.24 g Nitron — als Acetat gelöst — hinzu und stellt in Eis; Gesamtvolumen 75 ccm; Ausbeute 10.20 g = 90% d. Th. Die Verbindung wird aus 230 ccm Wasser umgelöst; die abgeschiedenen Krystalle werden auf Ton getrocknet; Ausbeute 4.55 g = 40% d. Th. Farblose, nadelige Prismen von annähernd rechteckigem Querschnitt, selten hemimorphe Formen in dicken Tafeln, die von Rhomben abgeleitet scheinen. Das Salz löst sich spielend in Methyl-, leicht in Äthyl-, schwer in Amylalkohol. An der Luft verwittert es in kürzerer Zeit nicht, bringt man es jedoch über Schwefelsäure oder in das Vakuum oder erhitzt es auf dem Wasserbade, so verliert es sein gesamtes Krystallwasser schnell. Das SbF_6^- -Ion wird nur sehr schwer hydrolysiert.

0.3491 g Subst.: 29.85 ccm N (755.6 mm, 19°). — 0.3131 g Subst.: 0.0191 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HSbF_6 , $2\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 9.58, H_2O 6.16. Gef. N 9.94, H_2O 6.10.

Löslichkeit in Wasser von 20°: 50 ccm Lösg. = 0.1654 g wasser-freie Subst. = 0.00602 Mol/l.

Dichte-Bestimmung: 5.3835 g Flüssigkeit; d_4^{18} = 1.678, MV = 348.6.

Die wasser-freie Antimonverbindung schmilzt bei 193.5° (unkorr.) zur klaren Flüssigkeit, nachdem sie schon einige Grade vorher zusammengeschmolzen war.

0.2153 g Subst.: 19.05 ccm N (757 mm, 21°).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HSbF_6 . Ber. N 10.21. Gef. N 10.24.

Dichte-Bestimmung: 5.4543 g Flüssigkeit; d_4^{18} = 1.700, MV = 322.9.

Für die gewährte Unterstützung sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ergebener Dank ausgesprochen.