

Totale Umwandlung in wäßriger Lösung = 100.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5	7	32
I. Wasser-freie Lösung	0	Sper	0.9	1.2	1.6	1.9	2.2
II. Mit 0.5 ccm Wasser	9.1	10.5	11.6	13.1	14.8	15.8	22.3
III. Mit 1.0 ccm Wasser	14.1	17.8	20.2	22.3	24.6	27.9	36.8
IV. Mit 2.0 ccm Wasser	36.9	43.7	49.1	53.0	—	—	—

4. Chinon und Pyrogallol in Äther: Der reine Äther wurde über Chlorcalcium, dann über Natrium und schließlich über Kalium getrocknet. Die im obigen beschriebene Versuchs-Anordnung wurde dahin abgeändert, daß durch Schütteln des trocknen Äthers mit Wasser und Vermischen des wasser-gesättigten Äthers mit trockenem ätherische Lösungen von bestimmtem Wasser-Gehalt dargestellt wurden. Mit diesen Lösungen wurden 0.005-n. Lösungen von Hydrochinon und Pyrogallol bereitet.

Totale Umwandlung in wäßriger Lösung = 100.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	7	8
I. Wasser-freie Lösung	0	0	0	0	1.8	2.1
II. $\frac{1}{4}$ -wasser-gesättigte	5.2	8.3	10.2	11.3	11.8	12.0
III. $\frac{1}{2}$ -wasser-gesättigte	7.1	11.1	13.3	13.4	13.9	13.8
IV. voll wasser-gesättigte	11.2	21.7	31.7	30.1	58.5	59.1

5. Chinon und *p*-Phenylendiamin in Äther: Qualitativ ähnliche Resultate, wie bei den Versuchen mit Pyrogallol. Quantitative Bestimmungen wurden nicht ausgeführt, weil die Nuance der wäßrigen Vergleichs-Lösung von der der wasser-haltigen ätherischen sich beträchtlich unterscheidet.

452. Willy Lange und Georg Stein:

Über die Bildung von Monofluorphosphorsäure aus Phosphorsäure und wäßriger Fluorwasserstoffsäure.

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

(Eingegangen am 12. Oktober 1931.)

In einer früheren Mitteilung konnte über die Darstellung von Salzen der Monofluorphosphorsäure, $H_2[PO_3F]$, und über die auffallende Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit den entsprechenden Sulfaten berichtet werden¹⁾. Es wurde des weiteren festgestellt, daß sich beim Zusammentreffen von Phosphorsäure und Fluorwasserstoff oder Fluoriden in Gegenwart von Wasser wechselnde Mengen von Monofluorphosphorsäure bilden. Diese Reaktion läuft nach dem Schema $H_3PO_4 + HF \rightleftharpoons H_2PO_3F + H_2O$ bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes ab²⁾. Die Anwesenheit der Monofluorphosphorsäure in aus Phosphorsäure und wäßriger Flußsäure hergestellten Gemischen konnte einwandfrei durch die Isolierung ihres charakteristischen, farblosen Silbersalzes, Ag_2PO_3F , nachgewiesen werden. Aus den damals angestellten Versuchen ergab sich, daß die Menge des vorhandenen Wassers auf die Lage des Gleichgewichtes einen bedeutenden Einfluß ausübt; denn schon eine geringe Erhöhung der Wasserkonzentration bewirkt einen weit stärkeren Rückgang der Monofluorphosphorsäure-Bildung, als es nach dem Massenwirkungs-Gesetz zu erwarten ist.

¹⁾ W. Lange, B. **62**, 793 (1929).

²⁾ B. **62**, 1034 (1929).

Wir haben die in Frage stehende Reaktion nunmehr einer eingehenderen Untersuchung unterzogen. Aus bekannten Mengen von Phosphorsäure, Fluorwasserstoff und Wasser wurden Gemische hergestellt und nach einigen Stunden, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, auf ihren Gehalt an noch vorhandener Orthophosphorsäure analysiert. Dazu wurde der Gleichgewichts-Zustand fixiert, indem man das Gemisch unter Vermeidung jeder Erwärmung mit Alkalilauge neutralisierte. In neutraler oder schwach alkalischer Lösung findet dann keine weitere Reaktion statt, vor allem zeigt das PO_3F^- -Ion in kürzerer Zeit keine merkliche Hydrolyse. Auf tropfenweisen Zusatz von Silbernitrat-Lösung fällt aus einer derartigen verdünnten Lösung nur das Silber-orthophosphat aus, und zwar quantitativ. Aus dem Phosphorgehalt dieses Niederschlages ist dann die Menge der nicht umgesetzten Phosphorsäure und damit die Zusammensetzung des Gleichgewichts-Gemisches zu errechnen. — Bei allen Versuchen wurden die Säure-Gemische auf 20° gehalten.

Zuerst vergewisserten wir uns, daß bei Anwendung gleichbleibender Mengen von Phosphorsäure, Fluorwasserstoff und Wasser in mehreren Versuchen auch tatsächlich immer die gleiche End-Zusammensetzung erreicht wird. Dann wurde der Einfluß des Wassers auf die Lage des Gleichgewichtes verfolgt. Dazu wurden für jeden Versuch dieser Reihe die gleichen, genau gewogenen Mengen von 100-proz. Phosphorsäure (ca. 4.25 g) und 41-proz. Flußsäure (ca. 0.402 g) angewandt, nur die Mengen des zusätzlich zugefügten Wassers variierten. Die Tabelle 1 enthält die molaren Konzentrationen der Komponenten zu Beginn der Versuche und nach der Einstellung der Gleichgewichte, zudem ist in ihr der anfängliche Gehalt der Gemische an Phosphorsäure in Gew.-Proz. angegeben. Der Gleichgewichts-Quotient wurde nach $K = \frac{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{F}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{HF}]}$ berechnet.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Anfangs-Konzentrationen in Mol			% -Gehalt an H_3PO_4 zu Anfang	Gleichgewichts-Konzentrationen in Mol				Quotient K
	H_3PO_4	HF	H_2O		H_3PO_4	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{F}$	HF	H_2O	
1	1	0.189	0.279	91.75	0.838	0.162	0.027	0.442	3.17
2	1	0.189	1.015	81.61	0.887	0.113	0.076	1.129	1.89
3	1	0.190	1.642	74.60	0.930	0.070	0.120	1.712	1.07
4	1	0.191	1.928	71.78	0.943	0.057	0.134	1.985	0.90
5	1	0.190	2.442	67.23	0.965	0.035	0.151	2.478	0.59
6	1	0.188	3.039	62.62	0.976	0.024	0.160	2.991	0.45
7	1	0.191	3.507	59.41	0.980	0.020	0.171	3.527	0.41
8	1	0.192	3.900	56.95	0.983	0.017	0.175	3.916	0.38
9	1	0.188	3.957	56.65	0.987	0.013	0.174	3.970	0.31
10	1	0.186	6.608	44.40	0.991	0.009	0.176	6.617	0.35
11	1	0.182	13.939	27.34	0.996	0.004	0.178	13.943	0.31

Zur Darstellung wasser-freier Phosphorsäure muß eine wasserhaltige höher erhitzt werden. Um sicher zu sein, daß die Säure dabei keine störenden Umwandlungen erfährt, wurden die Gleichgewichts-Versuche noch mit einer 90-proz. Phosphorsäure in derselben Weise ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt; sie gleichen den mit wasser-freier

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Anfangs-Konzentrationen in Mol			% -Gehalt an H_3PO_4 zu Anfang	Gleichgewichts-Konzentrationen in Mol				Quotient K
	H_3PO_4	HF	H_2O		H_3PO_4	H_2PO_3F	HF	H_2O	
12	1	0.220	0.026	82.30	0.853	0.147	0.072	1.073	2.56
13	1	0.223	1.917	71.54	0.942	0.058	0.164	1.976	0.75
14	1	0.221	2.041	63.07	0.978	0.022	0.199	2.963	0.33
15	1	0.220	3.466	59.46	0.983	0.017	0.203	3.483	0.30
16	1	0.218	4.335	54.32	0.990	0.010	0.207	4.345	0.22
17	1	0.219	5.116	50.38	0.992	0.008	0.211	5.124	0.20
18	1	0.218	10.020	34.65	0.995	0.005	0.213	10.025	0.22
19	1	0.216	27.148	16.58	0.997	0.003	0.212	27.152	(0.43)

Phosphorsäure erhaltenen Resultaten im Prinzip vollkommen. In Figur 1 ist die Abhängigkeit der Konzentration der Monofluorphosphorsäure von der des Wassers in den beiden Versuchsreihen graphisch dargestellt.

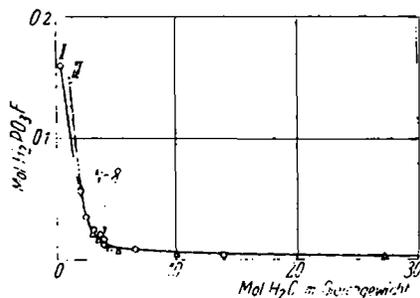


Fig. 1.

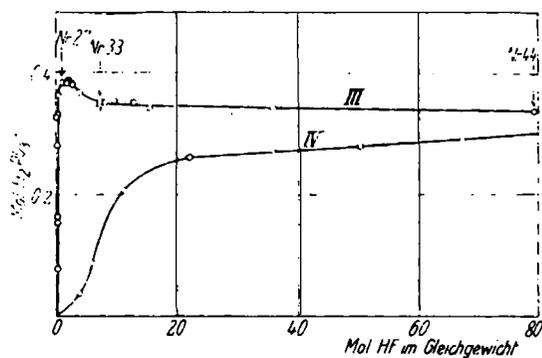


Fig. 2.

Es ist klar ersichtlich, daß steigende Wasser-Mengen die Bildung von Monofluorphosphorsäure zuerst übermäßig verringern, so daß der Wert für K stark absinkt. Von einer gewissen Konzentration an (Versuch Nr. 8) verliert jedoch weiter zugesetztes Wasser diese auffallende Wirksamkeit, und es beeinflußt das Gleichgewicht nunmehr anscheinend nach dem Massenwirkungs-Gesetz; K bleibt konstant. Diese bestimmte Konzentration liegt vor, wenn ein Gemisch zu Beginn des Versuchs nach dem ungefähren Verhältnis von 4 Mol. H_2O : 1 Mol. H_3PO_4 zusammengesetzt ist, wenn es also annähernd 60% H_3PO_4 enthält. Die Konstanz der Werte für K in dem Gebiet, in dem das Massenwirkungs-Gesetz gilt, befriedigt zuerst nicht. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß in den letzten Versuchen dieser beiden Reihen weniger als 1% der angewandten Phosphorsäure reagieren, so daß die unvermeidlichen analytischen Fehler sehr große Veränderungen des Quotienten K bewirken. Ein Fehler von 0.2% bei der Phosphorsäure-Bestimmung ändert z. B. im Versuch Nr. 10 den Wert von K um 0.07, im Versuch Nr. 19 dagegen um 0.15. Daß tatsächlich eine Umwandlung der kleinen Phosphorsäure-Mengen bei diesen Versuchen stattgefunden hat, konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden. Wir konnten eine Reaktion

auf qualitativem Wege auch noch feststellen, als ca. 50 Mol. H_2O zur Anwendung kamen.

Die Frage, in welcher Weise variierende Mengen von Fluorwasserstoff das Gleichgewicht beeinflussen, veranlaßte uns, mit gleichbleibenden Mengen von Phosphorsäure und Wasser ein wechselndes, exakt gemessenes Quantum von reinem Fluorwasserstoff zur Umsetzung zu bringen. Diese Versuche konnten jedoch nicht einwandfrei durchgeführt werden. Es wurde daher untersucht, wie sich die Umwandlung der Phosphorsäure in die Fluorosäure ändert, wenn 100-proz. Phosphorsäure mit immer steigenden Mengen der gleichen 41-proz. Flußsäure zur Umsetzung gelangt, wenn also sowohl die Konzentrationen des Fluorwasserstoffs als auch die des Wassers gesteigert werden. Die Tabelle 3 zeigt wieder die Anfangs- und

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Anfangs-Konzentrationen in Mol			% Gehalt an H_3PO_4 zu Anfang	Gleichgewichts-Konzentrationen in Mol				Quotient K
	H_3PO_4	HF	H_2O		H_3PO_4	H_2PO_3F	HF	H_2O	
20	I	0.101	0.135	95.59	0.922	0.078	0.023	0.217	0.80
21	I	0.188	0.278	91.80	0.847	0.153	0.035	0.430	2.20
22	I	0.189	0.279	91.75	0.838	0.162	0.027	0.441	3.17
23	I	0.375	0.577	84.56	0.721	0.279	0.096	0.856	3.47
24	I	0.545	0.850	78.90	0.670	0.330	0.215	1.182	2.69
25	I	0.563	0.880	78.33	0.673	0.327	0.237	1.206	2.47
26	I	0.742	1.167	73.22	0.637	0.363	0.379	1.530	2.29
27	I	1.439	2.285	58.36	0.617	0.383	1.056	2.667	1.56
28	I	2.273	3.624	51.13	0.618	0.382	1.891	4.006	1.31
29	I	2.264	3.609	47.05	0.616	0.384	1.880	3.993	1.33
30	I	2.632	4.200	43.31	0.617	0.383	2.249	4.582	1.26
31	I	2.650	4.230	43.14	0.621	0.379	2.272	4.608	1.24
32	I	4.249	6.795	32.09	0.633	0.367	3.881	7.152	1.07
33	I	7.324	11.730	21.50	0.658	0.342	6.982	12.072	0.90
34	I	7.350	11.771	21.45	0.655	0.345	7.005	12.116	0.91
35	I	7.593	12.162	20.90	0.650	0.350	7.242	12.512	0.93
36	I	8.379	13.423	19.32	0.651	0.349	8.029	13.771	0.92
37	I	9.861	15.801	16.90	0.646	0.354	9.507	16.153	0.93
38	I	12.266	19.663	14.05	0.648	0.352	11.914	20.014	0.91
39	I	13.191	21.146	13.20	0.648	0.352	12.839	21.500	0.91
40	I	15.796	25.327	11.26	0.658	0.342	15.454	25.669	0.86
41	I	20.110	32.252	9.07	0.654	0.346	19.765	32.598	0.87
42	I	28.845	46.272	6.50	0.668	0.332	28.515	46.607	0.81
43	I	36.170	58.027	5.25	0.658	0.342	35.828	58.366	0.85
44	I	79.610	127.75	2.46	0.665	0.335	79.274	128.08	0.81
45	I	153.07	246.62	1.29	0.664	0.336	153.39	247.03	0.80
46	I	344.93	552.15	0.58	0.671	0.329	343.74	552.52	0.79

die Gleichgewichts-Konzentrationen. In Figur 2 ist die Abhängigkeit des Monofluorphosphorsäure-Gehaltes von der im Gleichgewicht vorhandenen Fluorwasserstoff-Menge graphisch dargestellt (Kurve III). Dabei ist nochmals darauf hinzuweisen, daß mit der Fluorwasserstoff-Menge auch die Wasser-Menge steigt, da ja wäßrige Flußsäure zur Anwendung kommt. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration des Fluorwasser-

stoffs und der der Monofluorphosphorsäure ist nun recht eigenartig. Zuerst steigt die Menge der Monofluorphosphorsäure mit der wachsenden Menge des Fluorwasserstoffs. Bei einer gewissen Konzentration hört jedoch die Zunahme plötzlich auf (Versuch Nr. 27), der Anteil der umgewandelten Phosphorsäure sinkt allmählich um einen kleinen Betrag und bleibt schließlich konstant (Versuch Nr. 33). Ist dieser letztere Punkt erreicht, dann ändern auch sehr große Mengen von Flußsäure, die auf Phosphorsäure zur Einwirkung kommen, kaum mehr den Anteil, der in Monofluorphosphorsäure umgewandelt wird. Mischt man also konz. Phosphorsäure mit mehr als dem ungefähr 3,5-fachen ihres Gewichtes an 41-proz. Flußsäure, so werden bei allen Zusammensetzungen, soweit es sich experimentell verfolgen ließ, 33–35% der Phosphorsäure in Monofluorphosphorsäure umgewandelt. Von diesem Punkt an folgt demnach die Gleichgewichts-Reaktion anscheinend dem Massenwirkungs-Gesetz; K bleibt annähernd konstant.

Die eben beschriebenen Versuche wurden noch mit zwei anderen 100-proz. Phosphorsäuren verschiedener Herkunft durchgeführt. Da die Resultate die gleichen waren, erübrigt sich ihre Aufführung.

Der ausgeprägte Stillstand der Monofluorphosphorsäure-Bildung wird bei den ungefähren Konzentrationen des Versuchs Nr. 27 erreicht. Er ist also zu beobachten, wenn das Gemisch zu Beginn des Versuchs ca. 60% Phosphorsäure enthält. Auch die Versuchs-Reihen I und II zeigten ausgesprochene Wendepunkte in der Reaktionsweise der Phosphorsäure, wenn ein Gemisch zu Beginn 60% H_3PO_4 enthielt. Man darf daher wohl folgern, daß sich in diesen Versuchen verschieden konstituierte Formen der Phosphorsäure bemerkbar machen, die in ganz verschiedener Weise mit Fluorwasserstoff in Umsetzung treten. In konzentrierterer Phosphorsäure liegt eine Form vor, die in unbekannter Gesetzmäßigkeit mit Flußsäure reagiert und durch Zugabe von Wasser allmählich verschwindet. Sie geht beim Verdünnen in andere Formen über, von denen sich nunmehr zumindest die eine mit dem Fluorwasserstoff nach dem Massenwirkungs-Gesetz umsetzt. Irgendwelche Schlüsse hinsichtlich der Konstitution dieser Formen sind aus unseren Versuchen nicht zu ziehen. Doch erscheint die Annahme nicht gewagt, daß in der ersten Form die neutralen, undissoziierten Moleküle der Phosphorsäure vorliegen, während in der zweiten Form die Ionen der Säure zu sehen sind.

Daß auch die Ionen der Phosphorsäure mit Fluorwasserstoff reagieren können, war früher bei den ersten orientierenden Versuchen überselen worden. Bei einem Versuch, bei dem eine hohe Wasser-Konzentration gewählt wurde, konnten analytisch zwar nur 99,64% der angewandten Phosphorsäure als solche wiedergefunden werden; doch wurde die Differenz irrtümlicherweise allein auf Versuchsfehler zurückgeführt.

Weitere Versuche zeigten jetzt, daß auch die Salze der Phosphorsäure mit Flußsäure in Umsetzung treten. Bei der Auflösung von Monokaliumphosphat, KH_2PO_4 , in 41-proz. Flußsäure werden Monofluorphosphat-Ionen gebildet, und zwar in bis zu einem Grenzwert steigender Menge, wenn wachsende Mengen von Flußsäure zur Anwendung gelangen. Tabelle 4 läßt erkennen, daß der Zusammenhang zwischen HF-Konzentration und PO_3F'' -Konzentration im Gleichgewicht ein anderer ist, als bei der Anwendung freier Phosphorsäure in den Versuchen Nr. 20–46. Die Kurve IV in Figur 2

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Anfangs-Konzentrationen in Mol			Gleichgewichts-Konzentrationen in Mol				Quotient K
	H ₃ PO ₄	HF	H ₂ O	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₃ F	HF	H ₂ O	
47	I	3.792	6.086	0.964	0.036	3.756	6.122	0.06
48	I	5.980	9.597	0.913	0.087	5.892	9.683	0.16
49	I	11.208	17.989	0.794	0.206	11.003	18.195	0.43
50	I	22.252	35.715	0.740	0.260	21.988	35.968	0.57
51	I	36.032	57.831	0.728	0.272	35.755	58.095	0.61
52	I	50.503	81.057	0.721	0.279	50.230	81.350	0.63
53	I	67.567	108.44	0.712	0.288	67.270	108.72	0.65
54	I	91.520	146.89	0.690	0.310	91.200	147.18	0.73
55	I	132.56	212.76	0.693	0.307	132.25	213.06	0.71
56	I	325.01	521.61	0.695	0.305	324.63	521.81	0.71

stellt die mit Kaliumphosphat erhaltenen Resultate dar. Mit steigender Fluorwasserstoff-Menge wächst die PO₃F''-Konzentration langsam an und bleibt schließlich konstant. Der dabei erhaltene Gleichgewichts-Quotient (0.73) liegt in der Nähe des mit freier Phosphorsäure erhaltenen (0.90). Die Anomalien, die bei der Anwendung freier Säure zu beobachten sind (Kurve III), treten also hier nicht auf.

Daß nach dem Auflösen von Fluoriden in Phosphorsäure ebenfalls Monofluorphosphorsäure nachzuweisen ist, wurde schon in der ersten Mitteilung erwähnt. Wir stellten nun nochmals in mehreren Versuchen fest, daß verd. und konz. Lösungen von Kaliumfluorid und Monokaliumphosphat (oder auch ein feuchter Brei des Salzgemisches) niemals eine Bildung von Monofluorphosphorsäure erkennen lassen (Versuche Nr. 57–59). Auch bei alkalischer Reaktion findet eine solche Umsetzung nicht statt (Versuche Nr. 60–61). Sie erfolgt vielmehr nur in einem sauren Medium. Da wir nicht über die erforderliche Apparatur verfügten, konnten wir den Zusammenhang zwischen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und der Bildung von Monofluorphosphorsäure nicht aufklären.

Auch Natrium-pyrophosphat gibt beim Lösen in Flußsäure Ionen der Fluorsäure (Versuch Nr. 62). Doch können wir nach der geringen Zahl unserer Versuche nicht angeben, ob tatsächlich die P₂O₇-Ionen mit Fluorwasserstoff reagieren, oder ob zuerst eine Hydrolyse eintritt und dann nur die Phosphat-Ionen sich mit der Flußsäure umsetzen.

Die Umsetzung zwischen Phosphorsäure und Fluorwasserstoff erfolgt nach dem Schema $H_3PO_4 + HF \rightleftharpoons H_2PO_3F + H_2O$, wonach sie also in bimolekularer Reaktion unter Gleichgewichts-Bildung ablaufen sollte. Zur Nachprüfung dieser Annahme führten wir eine größere Zahl von Versuchsreihen über den zeitlichen Verlauf der Reaktion durch, um einen Einblick in die Kinetik dieser Umsetzung zu erhalten. Wir entnahmen dazu einem frisch bereiteten Säure-Gemisch von bekannter Anfangs-Zusammensetzung fortlaufend nach bestimmten Zeiten gewogene Proben, in denen der Gehalt an freier Phosphorsäure festgestellt wurde. Aus diesen Analysen-Daten konnte die Änderung der Zusammensetzung des Gemisches mit fortschreitender Zeit errechnet werden. Zur Auswertung

unserer Versuche konnten wir uns auf eine Arbeit von O. Knoblauch³⁾ über die Geschwindigkeit der Ester-Bildung und Ester-Zersetzung stützen, die eine im Prinzip gleiche Reaktion behandelt, bei der ebenfalls ein bei der Reaktion entstehendes Produkt von vornherein vorhanden ist.

Der Koeffizient der Reaktions-Geschwindigkeit von links nach rechts sei mit k und der Koeffizient der Gegenreaktion mit k' bezeichnet. Bezeichnet man weiter die molaren Konzentrationen der Phosphorsäure, des Fluorwasserstoffs und des Wassers zu Beginn des Versuchs mit a , b und c , so liegen nach Verlauf der Zeit t , wenn sich x Mol Monofluorphosphorsäure gebildet haben, im Reaktions-Gemisch die Komponenten in folgenden Konzentrationen vor: $(a-x)$ Mol H_3PO_4 , $(b-x)$ Mol HF , x Mol H_2PO_3F und $(c+x)$ Mol H_2O . Die Differentialgleichung für x lautet dann:

$$dx/dt = k(a-x)(b-x) - k'(c+x)x.$$

Durch Integration kommt man schließlich zu einem Ausdruck:

$$k \cdot g \cdot \ln \frac{\sigma - q - 2(g-1)x}{\sigma - q} = \frac{\sigma - q}{t \cdot q} \cdot \frac{\sigma - q}{\sigma - q - 2(g-1)x},$$

in dem $g = (c+x)\xi / (a-x)(b-x)$, $\sigma = ga + gb + c$ und $q = \sqrt{\sigma^2 - 4g(g-1)ab}$ ist; dabei ist ξ der Wert, den x nach unendlicher Zeit, also nach der Einstellung des Gleichgewichtes, annimmt.

Die Resultate eines Versuches, des Versuches Nr. 63, sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Sie zeigt die Zusammensetzung eines Gemisches von 4.24 g 100-proz. Phosphorsäure und 1.16 g 41-proz. Flußsäure nach Ablauf bestimmter Zeiten und den Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit der von links nach rechts verlaufenden Reaktion. Die Werte für k sind hinreichend konstant, so daß die Reaktion bei den angewandten Konzentrationen tatsächlich den angenommenen Verlauf nimmt. Die Koeffizienten zeigen einen geringen Gang. Dieser ist darauf zurückzuführen, daß die

Tabelle 5.

t in sec.	Konzentrationen in Mol				k
	(a-x) H_3PO_4	(b-x) HF	x H_2PO_3F	(c+x) H_2O	
0	1	0.516	0	0.852	—
146	0.887	0.433	0.112	0.964	0.0018
209.5	0.859	0.405	0.141	0.992	0.0017
310.5	0.821	0.367	0.179	1.031	0.0016
592	0.754	0.300	0.246	1.097	0.0015
906	0.712	0.258	0.287	1.139	0.0015
1409	0.685	0.231	0.315	1.167	0.0016
∞	0.673	0.219	0.327	1.178	—

Temperatur-Konstanz des Gemisches nur schwierig zu erreichen ist, und daß eine geringe Erwärmung über die Versuchs-Temperatur von 20° beim Mischen nicht ganz zu vermeiden ist. Demgemäß wurden bei mehreren Versuchen noch höhere Anfangs-Werte für k beobachtet.

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß die Gleichung $H_3PO_4 + HF \rightleftharpoons H_2PO_3F + H_2O$ für die von uns untersuchte Reaktion als rein

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. 22, 268 (1897).

schematisch angesehen werden muß. In Wirklichkeit liegt in einer derartigen Lösung von konz. Phosphorsäure in Flußsäure ein außerordentlich kompliziertes Gemisch der verschiedensten Molekül- und Ionen-Arten vor, die sich wechselseitig beeinflussen, und über die wir vorläufig noch keine Aussagen machen können. Analytisch ist nur ein Aufschluß über die jeweils vorhandenen Mengen der vier Grundstoffe zu gewinnen, nicht aber über den tatsächlichen Zustand, in dem sie sich im Reaktions-Gemisch befinden.

Beschreibung der Versuche.

Die für die Versuche benutzten Phosphorsäuren wurden mit geeichten Pipetten entnommen. Wenn für eine Reihe von Versuchen gleiche Mengen angewandt werden sollten, so mußte auf gleiche Ablaufzeiten geachtet werden. Die Phosphorsäure wurde in einen Platin-Tiegel mit gut schließendem Deckel gefüllt und gewogen. Nun erfolgte bei den Versuchen Nr. 1—19 zuerst die Zugabe von Wasser mit nachfolgender Wägung und darauf die Zugabe der Flußsäure, oder die Phosphorsäure wurde gleich mit Flußsäure versetzt, worauf wiederum gewogen wurde. Die Flußsäure wurde aus der Vorratsflasche mit einer geeichten Bernstein-Pipette⁴⁾ entnommen, die sich im Gebrauch sehr gut bewährte. Ließ man die Säure möglichst langsam abfließen und achtete auch hier auf gleiche Ausflußzeiten, so waren die ablaufenden Mengen hinreichend gleich. Nach der letzten Wägung wurde das Gemisch mit einem Platin-Spatel durchgerührt und dann zur Feststellung des durch das Anhaften von Säure am Spatel entstandenen Substanz-Verlustes wieder gewogen. Nach 2—3-stdg. Aufbewahren bei 20° wurde das Gemisch in die berechnete Menge verd. Kalilauge gegossen, die auf —10 bis —15° abgekühlt worden war. Die Laugen-Menge war dabei so bemessen, daß die Lösung nach beendetem Eintragen des Säure-Gemisches schwach alkalisch war. Durch Zugabe von verd. Silbernitrat-Lösung wurden alle noch vorhandenen PO_4''' -Ionen, wie in der früheren Mitteilung beschrieben, ausgefällt und schließlich als Magnesium-pyrophosphat zur Wägung gebracht. Die Differenz der eingewogenen und der wiedergefundenen Menge der Orthophosphorsäure gab an, welcher Teil der Säure in die Monofluorphosphorsäure übergegangen war. Diese befand sich im Filtrat vom Silber-Niederschlag und konnte durch Kochen mit einem größeren Überschuß von Ammonium-molybdat nachgewiesen werden. Bei größeren Phosphorsäure-Mengen wurden nur gemessene Teile der alkalischen Lösung zur Analyse verwandt. In den nachfolgenden Versuchen sind die Ergebnisse schon auf die ganzen angewandten Mengen umgerechnet, ebenso sind die Korrekturen für die durch die Benutzung des Spatels entstandenen Verluste schon angebracht.

Da die im Gleichgewicht noch vorhandene Phosphorsäure immer über das Silbersalz bestimmt wurde, so wurde auch der Prozent-Gehalt der benutzten Phosphorsäuren auf diesem Wege festgestellt. Die so gewonnenen Werte lagen ca. 0.2% über denen, die auf dem üblichen Wege erhalten wurden. — Bei den Versuchs-Reihen wurde darauf geachtet, daß die Gemische immer abwechselnd 2 oder 3 Stdn. aufbewahrt wurden. Der Gleichgewichts-Zustand wurde wohl zumeist in ungefähr 1 Stde. erreicht.

⁴⁾ Die Bernstein-Pipetten wurden von den Bernstein-Werken in Königsberg . Pr. bezogen.

Der Einfluß des Wassers

auf die Lage des Gleichgewichts wurde festgestellt, indem zu gleichbleibenden Mengen von Phosphorsäure und Flußsäure wechselnde Mengen von Wasser gegeben wurden. In der ersten Versuchs-Reihe wurde eine 100.45-proz. Phosphorsäure angewandt. Die Versuche sind mit den benutzten Substanz-Mengen und dem erhaltenen Magnesium-pyrophosphat in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
angewandt 100.45-proz. Phosphorsäure	4.2507	4.2485	4.2555	4.2505	4.2595	4.2550
in 40.90-proz. Flußsäure	0.4031	0.4033	0.4054	0.4063	0.4054	0.4017
g Wasser	---	0.5771	1.0680	1.2019	1.6906	2.1688
erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	4.0622	4.2178	4.5110	4.5714	4.6870	4.7368

Versuch Nr.	7	8	9	10	11
angewandt 100.45-proz. Phosphorsäure	4.2401	4.1815	4.2818	4.2493	4.2760
in 40.90-proz. Flußsäure	0.4053	0.4021	0.4024	0.3951	0.3904
g Wasser	2.5243	2.7912	2.9089	4.9688	11.0471
erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	4.7417	4.6908	4.8196	4.8029	4.8590

Die zweite Versuchs-Reihe wurde mit einer 90.46-proz. Phosphorsäure durchgeführt. Die Daten finden sich in Tabelle 7. Daß bei den Versuchen

Tabelle 7.

Versuch Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19
angewandt 90.46-proz. Phosphorsäure	4.0554	4.0104	4.0519	4.0618	4.0570	4.0533	4.0417	4.0488
in 40.90-proz. Flußsäure	0.4020	0.4033	0.4044	0.4038	0.3986	0.4010	0.3970	0.3939
g Wasser	---	0.6570	1.3556	1.7155	2.3006	2.8232	6.1124	17.6527
erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	3.5531	3.8792	4.0727	4.1038	4.1266	4.1395	4.1325	4.1455

mit geringem Phosphorsäure-Umsatz tatsächlich keine Reaktion eingetreten war, konnte mit Sicherheit durch Kochen des Filtrats vom Silber-Niederschlag mit Ammonium-molybdat nachgewiesen werden. Es entstand immer die bekannte gelbe Fällung⁵⁾. Wurden dagegen 10 mg Phosphorsäure in einer alkalischen Kaliumfluorid-Lösung aufgelöst, welche die gleiche Kon-

⁵⁾ Wenn beim Kochen mit Molybdat nur eine Gelbfärbung ohne Fällung auftrat, so wurde zur Entfernung der störenden Fluor-Ionen folgendermaßen verfahren: Ein Teil des Filtrats vom Silber-Niederschlag wurde von den Silber-Ionen befreit, alkalisch gemacht und im Silber-Tiegel eingedampft. Der Rückstand wurde mit Ätzalkali geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und das überschüssige Alkali mit Salpetersäure abgestumpft. Der mit Silbernitrat aus schwach alkalischer Lösung erhaltene Niederschlag wurde nunmehr mit Ammonium-molybdat auf einen Phosphor-Gehalt untersucht.

zentration hatte, wie z. B. die in Versuch Nr. 19, und wurde mit Silbernitrat gefällt, so zeigte das Filtrat beim längeren Kochen keinerlei Reaktion mehr mit Ammonium-molybdat.

Der Einfluß wachsender Flußsäure-Mengen

auf die Lage des Gleichgewichts wurde untersucht, indem steigende Mengen von 40.90-proz. Flußsäure auf 100.45-proz. Phosphorsäure zur Einwirkung gelangten. Die Mengen der angewandten Substanzen und des erhaltenen Magnesium-pyrophosphates finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8.

Versuch Nr.	20	21	22	23	24	25	26
angewandt 100.45-proz. in Phosphorsäure	4.2733	4.2509	4.2507	4.2802	4.2518	4.2068	4.2335
g 40.90-proz. Flußsäure ...	0.2173	0.4008	0.4031	0.8043	1.1613	1.1877	1.5747
erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	4.4924	4.1081	4.0622	3.5186	3.2517	3.2319	3.0778

Versuch Nr.	27	28	29	30	31	32	33
angewandt 100.45-proz. in Phosphorsäure	4.2490	4.1163	4.2191	4.2387	4.2300	1.1360	4.2432
g 40.90-proz. Flußsäure ...	3.0645	4.6908	4.7879	5.5920	5.6199	2.4194	15.5776
erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	2.9928	2.9011	2.9639	2.9848	2.9986	0.8197	3.1858

Versuch Nr.	34	35	36	37	38	39	40
angewandt 100.45-proz. in Phosphorsäure	0.6801	0.7869	1.1671	0.7026	0.6070	0.8372	0.5556
g 40.90-proz. Flußsäure ...	2.5056	2.9950	4.9021	3.4729	3.7323	5.5357	4.3993
erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	0.5082	0.5834	0.8669	0.5181	0.4485	0.6189	0.4168

Versuch Nr.	41	42	43	44	45	46	
angewandt 100.45-proz. in Phosphorsäure	0.8819	0.3614	0.6388	0.2637	0.1838	0.3766	
g 40.90-proz. Flußsäure ...	8.8901	5.2257	11.5822	10.5240	14.1586	64.9475	
erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	0.6581	0.2753	0.4796	0.2001	0.1392	0.2884	

Zur Sicherung der Ergebnisse wurden die Versuche noch mit einer 100.00-proz. und mit einer 99.23-proz. Phosphorsäure verschiedener Herkunft durchgeführt. Die Resultate erwiesen sich mit den eben angeführten als identisch. Bemerkte sei, daß die 100-proz. Phosphorsäure-Präparate vor dem Schmelzen in großen, klaren Krystallen vorlagen.

Zur Untersuchung der Reaktion zwischen

Kaliumphosphat und Flußsäure

wurde reinstes, fein gepulvertes Monokalium-phosphat, KH_2PO_4 , in 40.90-proz. Flußsäure aufgelöst. Nach mehrstündigem Aufbewahren wurde in üblicher Weise weiter verarbeitet. Die Daten der Versuche finden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9.

Versuch Nr.	47	48	49	50	51
angewandt KH_2PO_4	0.9792	3.1377	0.3704	0.6051	0.2805
in 40.90-proz. Fluß- g säure	1.3344	0.7427	2.2974	4.8388	3.6321
erhalten $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in g	0.7717	2.3439	0.3705	0.3663	0.1671

Versuch Nr.	52	53	54	55	56
angewandt KH_2PO_4	0.2109	0.2128	0.2505	0.2019	0.0924
in 40.90-proz. Fluß- g säure	3.8277	5.1670	8.5349	9.6161	10.7919
erhalten $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in g	0.1243	0.1239	0.1464	0.1145	0.0525

Versuch Nr. 57: Zuerst wurde Kaliumphosphat über das Silbersalz analysiert. 0.8595 g KIL_2PO_4 ; 0.7051 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ber. PO_4 69.80. Gef. PO_4 70.01.

0.5000 g KH_2PO_4 wurden in eine Lösung von 30 g KF in 135 ccm Wasser eingetragen. Nach mehrstündigem Aufbewahren wurde in üblicher Weise auf noch vorhandene Orthophosphorsäure analysiert. Erhalten 0.4110 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 100.39% des angewandten Phosphats.

Versuch Nr. 58: 0.4260 g KIL_2PO_4 wurden mit 0.35 g kryst. Kaliumfluorid nach Befeuchten mit 0.3896 g Wasser über Nacht aufbewahrt; der größte Teil der Salze war gelöst. Erhalten 0.3491 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 100.20% des angewandten Phosphats.

Versuch Nr. 59: 0.2763 g KIL_2PO_4 wurden mit 1.56 g kryst. Kaliumfluorid gemischt, mit einer Spur Wasser befeuchtet und als Brei über Nacht aufbewahrt. Erhalten 0.2260 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 100.00% des angewandten Phosphats.

Versuch Nr. 60: 3.3129 g der 100.45-proz. Phosphorsäure wurden mit Kalilauge neutralisiert, und in der Lösung wurden 4.6 g Kaliumfluorid aufgelöst; darauf wurde bis zur Rötung von Phenol-phthalein-Lauge zugefügt. Gesamtvolumen ca. 20 ccm. Am nächsten Tage wurde analysiert. Erhalten 3.7823 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 100.08% der angewandten Phosphorsäure.

Versuch Nr. 61: 1.3614 g KH_2PO_4 wurden mit 7.23 g kryst. Kaliumfluorid gemischt, das Gemisch wurde mit 20-proz. Lauge zum Brei verrührt und dann über Nacht aufbewahrt. Erhalten 1.1147 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 100.11% des angewandten Phosphats.

Versuch Nr. 62: a) 0.2425 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (während mehrerer Stdn. mit Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Magnesia-Mischung gefällt): 0.1226 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ber. P 13.90. Gef. P 14.08. — b) 0.3394 g des Salzes wurden in Wasser gelöst; darauf wurde das Silbersalz ausgefällt, das mit der üblichen Wasser-Menge gewaschen wurde. Es wurde auf seinen Phosphorgehalt analysiert. Erhalten 0.1648 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 96.10% des angewandten Natriumsalzes. Beim Waschen des Silbersalzes trat also ein gewisser Verlust ein. — c) 0.2105 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wurden in 2.4485 g der

40.90-proz. Flußsäure gelöst. Die Lösung wurde eine Stunde aufbewahrt, dann wurde nach dem Neutralisieren mit Silbernitrat gefällt. Dabei wurde möglichst unter den Bedingungen des Versuchs b gearbeitet. Der Silberniederschlag wurde analysiert. Erhalten 0.0800 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 76.18 % des angewandten Salzes. Nach Berücksichtigung des durch die Löslichkeit des Silbersalzes verursachten Fehlers ergab sich, daß sich ca. 20 % des Pyrophosphates in Monofluorphosphorsäure umgewandelt hatten.

Versuch Nr. 63: Zur Untersuchung der Kinetik wurden 4.2399 g der 100.45-proz. Phosphorsäure in einen Platintiegel eingebracht. Die Säure wurde in einem Schwefelsäure-Bade auf 10° temperiert, dann nach dem Herausnehmen aus dem Bade unverzüglich mit 1.16 g der 40.90-proz. Flußsäure versetzt, sofort umgerührt und darauf in ein Schwefelsäure-Bad von 20° gebracht. Im Augenblick des Umrührens begann die Zeitmessung. Mit paraffinierten Glas-Pipetten wurden zu bestimmten Zeiten Proben des Säure-Gemisches entnommen und in gewogene Erlenmeyer-Kölbchen eingetragen, die eine zur Neutralisation hinreichende Menge von Alkalilauge enthielten und mit Gummistopfen verschlossen wurden. Durch Wägung konnte dann das Gewicht der eingetragenen Säure-Proben ermittelt werden. In üblicher Weise wurde in jeder so erhaltenen Lösung der Gehalt an noch vorhandener freier Phosphorsäure bestimmt, so daß daraus die Zusammensetzung des Säure-Gemisches für die gegebenen Zeitpunkte berechnet werden konnte. Durch zahlreiche Versuche war ermittelt worden, daß bei der geschilderten Arbeitsweise das Säure-Gemisch mit dem Tiegel durch die beim Mischen frei werdende Wärme von 10° grade auf die Versuchs-Temperatur von 20° gebracht wurde. Die Tabelle 10 enthält die Zeiten, nach deren Ablauf die Proben entnommen wurden, die entnommenen Substanz-Mengen und die erhaltenen Magnesium-pyrophosphat-Mengen.

Tabelle 10.

t in sec.	146	209.5	310.5	592	906	1.409	9000
entnommene Substanz in g	0.5172	0.4968	0.7194	0.6870	0.7329	0.7621	0.8344
erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	0.4112	0.3823	0.5290	0.4642	0.4677	0.4676	0.5033

Bei einigen kinetischen Versuchen wurden zu Beginn der Umsetzung Geschwindigkeits-Koeffizienten bis zu 0.0027 gefunden, die mit fortschreitender Zeit schnell kleiner wurden. Diese abweichenden Resultate sind wohl auf anfängliche Erwärmung der Gemische über die Versuchs-Temperatur von 20° hinaus zurückzuführen.

Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die gewährte Unterstützung ergebenster Dank ausgesprochen.

453. R. Stoermer und W. Keller: Der Abbau der α -Truxillsäure. — Einwirkung von Nitrosylbromid auf γ -Amino-säuren (XV. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]
 (Eingegangen am 9. Oktober 1931.)

In der XIII. und XIV. Mitteil.¹⁾ ist der Beweis erbracht worden, daß die durch den Hofmannschen Abbau aus γ - und ϵ -Truxillamidssäure entstehenden Amino-säuren durch die Einwirkung von Nitrosylbromid weitgehend verändert und unter Ringverengerung in Cyclopropan-Derivate

*) Der Firma E. Merck-Darmstadt bin ich nach wie vor wegen der freigebigen Überlassung von Roh-truxillsäuren zu größtem Danke verpflichtet. Stoermer.

¹⁾ R. Stoermer u. Fr. Schenck, B. 60, 2566 [1927], 61, 2312 [1928].