

# 104. D. Vorländer, Johannes Hollatz und Josef Fischer: Alkali-borfluoride, Alkali-fluorsulfonate und Kalium-perrhenat.

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

(Eingegangen am 23. Februar 1932.)

Den rhombischen Alkali-perchloraten sind nach Untersuchungen von Wilke-Dörfurt und Balz<sup>1)</sup> die Alkali-borfluoride, und nach Mitteilungen von W. Traube<sup>2)</sup> und von W. Lange<sup>3)</sup> die Alkali-fluorsulfonate<sup>3)</sup> an die Seite zu stellen. Die Frage war nun, ob Borfluoride und Fluorsulfonate in der Wärme isodimorph auftreten und in reguläre, optisch isotrope Formen übergehen, wie die Erdalkalisulfate<sup>4)</sup> und die Alkaliperchlorate<sup>5)</sup>; den letzteren könnte sich das Kalium-perrhenat von I. und W. Noddack<sup>6)</sup> anschließen. Unsere Versuche ergaben folgendes:

## Alkali-borfluoride

sind mit den Alkali-perchloraten isodimorph und gehen weit unterhalb ihres Zersetzungs- und Schmelzpunktes in reguläre Formen über. Die Übergangspunkte zwischen den schwach doppelbrechenden  $\beta$ -Formen und den isotropen  $\alpha$ -Formen sind im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols sehr gut zu beobachten, besonders beim Natrium-borfluorid. Bei der enantiotropen Verwandlung wandert temperaturaufwärts über den anisotropen Krystall ein scharf begrenzter Schatten hin, der temperaturabwärts verschwindet, so daß der ursprünglich rhombische Krystall, allerdings von Rissen durchsetzt und getrübt, wieder doppelbrechend erscheint. Der Versuch läßt sich mit ein und demselben Krystall öfter wiederholen, bis die Doppelbrechung des rhombischen Krystallfragments in Folge der vielen Risse und Sprünge undeutlich wird. Nun haben Brugnatelli und Montemartini<sup>7)</sup> angegeben, daß Kalium-borfluorid bereits beim Krystallisieren aus Wasser in nicht doppelbrechenden Krystallen erscheint, und wir können diese Beobachtung bestätigen. Sowohl der bei der Mischung von Flußsäure, Borsäure und Kaliumcarbonat entstehende krystalline Niederschlag, als auch der beim Eindampfen der Lösung bleibende krystalline Rückstand, der alle Eigenschaften des Kalium-borfluorids hat, waren nicht oder kaum doppelbrechend, enthielten aber einzelne doppelbrechende Täfelchen und Krystall-Bruchstücke. Solange Röntgen-Diagramme von den scheinbar isotropen, aus Wasser gebildeten Krystallen keine andere Deutung ergeben, halten wir diese Krystalle nicht für regulär und nicht für identisch mit den in der Hitze oberhalb 270° von uns gefundenen, wirklich regulären Formen, sondern für rhombische Krystalle, deren an sich schon schwache Doppelbrechung durch Zerteilung oder Verwachsung der

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **159**, 197 [1927].

<sup>2)</sup> B. **52**, 1272 [1919], **54**, 1620 [1921], **59**, 2107 [1926], **60**, 962 [1927]; W. Lange, Dissertat., Berlin 1923. <sup>3)</sup> B. **46**, 2525 [1913].

<sup>4)</sup> Vorländer u. Hempel, B. **60**, 845 [1927]; F. Rinne, Ztrbl. Mineral. **1924**, 161; Grahmann, Dissertat., Leipzig 1912.

<sup>5)</sup> Vorländer u. Kaascht, B. **56**, 1157 [1923]; K. Herrmann u. W. Ilge, Ztschr. Krystallogr. **75**, 41 [1930]. <sup>6)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **181**, 22 [1929].

<sup>7)</sup> Gazz. chim. Ital. **24**, I 478 [1894]; Ztschr. Krystallogr. **26**, 198 [1896].

Krystall-Bruchstücke, vielleicht auch durch Wachstums-Annäherung der rhombischen an die reguläre Formen verdeckt wird. Nach F. Rinne<sup>8)</sup> kann das reguläre Raumgitter in dem rhombischen schon vorgebildet sein. An einigen frisch krystallisierten, prismatischen Tafeln von Kalium-borfluorid haben wir außer dem eigentlichen, sprunghaft begrenzten Umwandlungspunkt (oberhalb 270°) beim Erwärmen eine allmähliche und unscharf verlaufende Veränderung verfolgt, welche, unterhalb 100° beginnend und bei 112° ihr Optimum erreichend, zu einer allmählichen, nicht temperatur-reversibeln Verdunkelung des doppelbrechenden, ganzen Krystalls zwischen gekreuzten Nikols führt (Verlust kleiner Mengen Wasser beim Erwärmen der Krystalle?).

Man ersieht aus diesem Verhalten des Kalium-borfluorids, daß wir zur Beobachtung der neuen isotrop-regulären Formen die rhombischen Krystalle der Borfluoride besonders züchten und aussuchen mußten. Allzu große Krystall-Aggregate sind ebenso unbrauchbar, wie kleinere Wachstums-Formen. In den meisten Fällen führte das Verfahren des langsamen Verdunstens kalt gesättigter Lösungen im Vakuum oder auch der sehr langsamen Abkühlung warm gesättigter Lösungen zu gut polarisierenden Krystallen, welche für die Messung der Übergangspunkte  $\beta$ -(rhombisch)  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -(regulär) brauchbar waren.

Die Umwandlungspunkte wurden mikroskopisch ermittelt sowohl mit dem Gutmann-Heiztisch (von Zeiss, Jena)<sup>9)</sup>, als auch mit dem vortrefflichen Wülfling-Heiztisch (von Leitz, Wetzlar-Berlin), welche wir mit Substanzen bekannten korrigierten Schmelzpunktes eichten. Unter die Eichsubstanzen haben wir in jüngster Zeit auch kryst.-flüssige Substanzen eingereiht, die manche Lücken ausfüllen können: *p*-Methoxyzimtsäure (Schmp. I 186°, II 170°) und Dibenzal-benzidin (Schmp. I 259°, II 233° bis 234°). Namentlich der bei 259° liegende obere Schmp. des sehr beständigen Dibenzalbenzidins ist kaum durch einen anderen zu ersetzen, weil andere, nicht kr.-fl., organische Substanzen in diesem Temperatur-Gebiet zu sublimieren beginnen, wobei die Mikrosicht gestört wird. Für die anschließenden höheren Temperaturen sind *p*-Azo-benzal-bisanilin (kr.-fl. II 216°; I 228°; am.-fl. 291°, besonders der letztere Schmp.) und das von A. Lainau als dimorph erkannte Thallo-carbonat geeignet, bevor man zum Natrium-nitrat greift.

Thallo-carbonat zeigt einen bislang nicht beobachteten, scharfen, enantiotropen Übergangspunkt zwischen zwei opt.-anisotropen kr.-festen Formen ( $\beta$ -kryst.-fest  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -kr.-fest) bei 228° (korr.) und den in der Literatur angegebenen Schmp.  $\alpha$ -kr.-fest  $\rightleftharpoons$  am.-fl. bei 272—273°.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen der Übergangspunkte  $\beta$ -rhombisch  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -regulär für einige wasser-freie Alkali-borfluoride zusammengestellt.

<sup>9)</sup> Vorländer u. Haberland, B. 58, 2652 [1925]. Bedauerlich ist, daß der Gutmann-Heiztisch, bei dem sich lediglich die „eingebrennte“ Platinfolie nicht bewährt hat, nicht mehr käuflich ist. Wir haben statt der Folie die durchlochte Quarzglas-Scheibe mit einem ringförmig geschnittenen, feinsten Platin-Drahtnetz belegt. Der Gutmann-Heiztisch hat den Vorteil, daß die Substanzen sich rasch erhitzen und auch wieder abkühlen lassen, während sie beim langsamen Erwärmen in anderen Heiztischen unter Zersetzung gebacken werden. Der Wülfling-Heiztisch bietet anderseits grade den Vorteil des beliebigen langsamen Anheizens von beständigen Substanzen. Man wird je nach der vorliegenden Aufgabe beide Arten von Heiztischen benötigen.

<sup>8)</sup> Ztrbl. Mineral. 1924, 161.

	am Heiztisch gemessen	
	Wülfing (mit Thermo- element)	Gutmann (mit Volt- Ampere-Ablesg.)
<b>NaBF<sub>4</sub></b>		
a) kryst. aus langsam erkaltender wäßriger Lösung . . . . .	241°	239°
b) kryst. durch Verdunsten d. kalt gesättigten wäßrig. Lö- sung . . . . .	240°	242°
<b>KBF<sub>4</sub></b>		
a) kryst. aus langsam erkaltender wäßriger Lösung . . . . .	279—280°	273—275°
b) kryst. durch Verdunsten d. kalt gesättigten wäßrig. Lösung . . . . .	276°	271°
TlBF <sub>4</sub> (bei 100° getrocknet) . . . . .	203°	206°
(NH <sub>4</sub> )BF <sub>4</sub> . . . . .	bei langsa- mem Heizen zersetzt	etwa 236°

In der Höhe und Reihenfolge der Umwandlungspunkte der verschiedenen Alkalisalze besteht anscheinend keine Parallele zwischen Borfluoriden und Perchloraten. Das in doppelbrechenden prismatischen Krystallen gewonnene Silber-aquo-borfluorid,  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})\text{BF}_4$ , (dargestellt aus 5.0 g 40-proz. Flußsäure, 1.2 g Borsäure und 2.8 g Silbercarbonat), das in seiner Art von dem Silberperchlorat völlig abweicht<sup>10)</sup>, ließ sich, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht entwässern; es war beim Erwärmen leicht schmelzbar, doch ohne zuvor opt.-isotrop zu werden. Das Lithium-borfluorid bildete doppelbrechende, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, die ebenfalls schmolzen, ohne dimorph zu erscheinen. Kalium-, Natrium- und Ammonium-borfluorid wurden aus Flußsäure, Borsäure und den entsprechenden Alkali-carbonaten dargestellt (z. B. 25 g 40-proz. Flußsäure, 6.2 g Borsäure und 5.3 g entwässerte Soda), nach der Abscheidung aus der nötigenfalls eingeeengten Lösung in Platinschalen aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet. Nach wochenlangem Stehen der kalt gesättigten Lösung bildete sich das Natrium-borfluorid in Form von 5—8 mm langen, doppelbrechenden, prismatischen Krystallen, während es aus der heiß gesättigten Lösung wie das Kalium-borfluorid beim raschen Krystallisieren kaum doppelbrechend ausfiel. Beide Salze sind wahrscheinlich wasser-frei.

NaBF<sub>4</sub>. Ber. Na 20.9. Gef. Na 21.0, 21.1.

Thallo-borfluorid wurde wiederholt aus wenig heißer, verd. wäßriger Flußsäure umkrystallisiert, wobei es ohne weiteres in Gestalt doppelbrechender Prismen für die Messung geeignet auftrat, und dann bei 100° getrocknet.

Ammonium-borfluorid, aus heißem Wasser wie üblich umkrystallisiert, kaum doppelbrechend, gab erst beim sehr langsamen Abkühlen der warm gesättigten Lösung in konzentriertem Ammoniak-Wasser, welche in ein mit Filz umwickeltes, geräumiges Gefäß mit warmem Wasser eingepackt war, die für die Beobachtung nötigen doppelbrechenden Krystalle. Trotz der Zersetzlichkeit des Ammoniumsalzes ist der enantiotrope Übergangspunkt zwischen der rhombischen und der regulären Form am Heizmikroskop sicher nachzuweisen.

<sup>10)</sup> Carnelly, Journ. chem. Soc. London **33**, 273 [1878].

## Alkali-fluorsulfonate.

Ammonium-fluorsulfonat haben wir gemeinsam mit cand. Sigurd Mansfeld nach den Angaben von W. Traube und W. Lange hergestellt. Wir konnten jedoch mit diesem Salz, wie mit anderen Alkali-fluorsulfonaten, keine Ergebnisse erzielen und wandten uns deshalb an Hrn. Priv.-Doz. Dr. W. Lange in Berlin, der uns in dankenswerter Weise einige Proben frisch gewonnener Präparate von Ammonium-, Kalium- und Rubidium-fluorsulfonat übersandte, die wir mit besonderer Rücksichtnahme ihrer begrenzten Haltbarkeit sofort zur Untersuchung nahmen. Auch an diesen Präparaten war eine Dimorphie nach Art der Alkali-perchlorate und Alkali-borfluoride nicht zu beobachten. Die Alkali-fluorsulfonate gaben beim Erhitzen bis zum Schmelz- oder Zersetzungspunkt keine regulären Formen. Das Ammonium-fluorsulfonat lag in stark doppelbrechenden, tafeligen Krystallen vor und schmolz unter Zersetzung und Gasentwicklung. Kalium- und Rubidium-fluorsulfonat bildeten ebenfalls stark doppelbrechende Krystalle, die bis zum Schmelz- und Zersetzungspunkt unverändert doppelbrechend blieben. Es besteht also kein Zweifel, daß die Fluorsulfonate in ihrer Art krystallstruktiv etwas anders zusammengesetzt sind, als die Perchlorate und Borfluoride. Dieser Unterschied wird schon allein an der überraschend starken Doppelbrechung der Alkali-fluorsulfonate ersichtlich, wenn man die oben beschriebenen Schwierigkeiten berücksichtigt, welche wir bei der Darstellung hinreichend polarisierender Alkali-borfluoride überwinden mußten. Hr. Dr. W. Lange hatte die Liebenswürdigkeit, uns auf die Arbeiten von G. Seifert<sup>11)</sup> hinzuweisen, nach welchen in ziemlicher Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen die Alkali-perchlorate und Alkali-borfluoride isostrukturell sind, während die Alkali-fluorsulfonate etwas entfernter stehen.

## Kalium-perrhenat

hat trotz der Einordnung des Rheniums in die 7. Familie des Periodischen Systems als ein dem Mangan folgendes Element eine von der des Kaliumpermanganats gänzlich abweichende Natur. Dank den Bemühungen von W. Feit<sup>12)</sup> ist das von I. und W. Noddack entdeckte Kalium-perrhenat in äußerst reinem Zustande allgemein zugänglich geworden. Wir fanden, daß dieses Salz beim Erhitzen keine Spur von Dimorphie nach Art der Alkali-perchlorate oder -borfluoride zeigt, sondern im doppelbrechenden, nach Messungen von V. M. Goldschmidt und F. Machatschki<sup>13)</sup> tetragonalen Zustand bis zum Schmelzen beharrt. Dabei ist noch bemerkbar, daß das Kalium-perrhenat ohne jegliche Zersetzung oder Gasentwicklung nicht nur schmilzt, sondern sogar in der Glühhitze anscheinend unzersetzt verdampfen, kochen oder sublimieren und dann beim Erkalten wieder kryst.-fest erstarren kann.

<sup>11)</sup> Fortschr. Mineralog. Kryst. Petrogr. **14**, 279 [1929]; Ztrbl. Mineralog. **1929**, A 410.

<sup>12)</sup> Ztschr. angew. Chem. **43**, 459 [1930].

<sup>13)</sup> Ztschr. Krystallogr. **72**, 541 [1930]; E. Broch, Ztschr. physikal. Chem. (B) **6**, 22 [1929].