

schöne, lange Nadeln ab, die bei weiterem Einengen immer dichter werden, sich verfilzen und schließlich an manchen Stellen sogar zu harten Kugeln zusammenbacken. Gegebenenfalls ist nochmals zu zerreiben und im Vakuum bei 45° und 20 mm Druck zu trocknen.

0.4166 g Sbst.: 0.3894 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O. — 0.2786 g Sbst.: 14.32 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1654 g Sbst.: 0.1964 g AgBr. — 0.3400 g Sbst.: 0.1104 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

AsBr<sub>3</sub>, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>. Ber. C 25.37, H 2.11, N 5.92, Br 50.74, As 15.86.  
Gef. „ 25.50, H 2.16, „ 5.97, „ 50.52, „ 15.68.

Die titrimetrischen Bestimmungen des Arsen- und Brom-Gehaltes bestätigten die gravimetrisch gefundenen Werte. Die Pyridin-Bestimmung durch Titration ergab 32.52 % gegenüber dem berechneten Werte von 32.69 %.

### 3. Arsenrijod-Tripyridin.

1 g feingepulvertes Arsenrijodid wird in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und hierauf 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. mit einer Lösung von 25 g Pyridin in 50 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Nach zweimaligem Waschen durch Ausschütteln mit reinem Schwefelkohlenstoff gießt man die gelb gefärbte Schwefelkohlenstoff-Schicht von dem rein weißen Niederschlag ab, wäscht zweimal mit Petroläther nach und trocknet schließlich über Schwefelsäure im Vakuum bei 50°. Die Ausbeute beträgt 62.4 % der theoretischen. Die Substanz bräunt sich im Exsiccator nach einigen Wochen, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer als die der oben beschriebenen Brom- und Chlorverbindung. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen bald unter Schwarzfärbung. Aus heißem Chloroform erhält man die neue Verbindung in schönen, nadelförmigen Krystallen.

5.401 mg Sbst.: 5.119 mg CO<sub>2</sub>, 1.071 mg H<sub>2</sub>O. — 8.236 mg Sbst.: 0.437 ccm N (24°, 750 mm). — 0.1496 g Sbst.: 0.1515 g AgJ. — 0.3713 g Sbst.: 0.08294 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

AsJ<sub>3</sub>, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>. Ber. C 25.98, H 2.20, N 6.01, J 54.94, As 10.82.  
Gef. „ 25.85, „ 2.20, „ 6.18, „ 54.75, „ 10.78.

Die durch Titration ermittelten Werte für Arsen und Jod stimmen mit den gravimetrisch gefundenen gut überein.

## 130. Fritz Ephraim:

### Additionsverbindungen von Chlorwasserstoff und Metallsulfaten (II).

(Eingegangen am 8. März 1926.)

In Fortsetzung der Versuche über die Additionsfähigkeit von Chlorwasserstoff an Sulfate<sup>1)</sup> konnte festgestellt werden, daß es nur die Sulfate der Metalle mit mehr als zehn Außen-Elektronen, also der Nebengruppen des Periodischen Systems sind, die zu dieser Addition befähigt sind. Die Addierbarkeit wurde bisher festgestellt bei den Sulfaten von

Cu	Zn	—	—	—
Ag	Cd	—	Sn	Sb
—	Hg	Tl	Pb	Bi.

Versuche mit den Sulfaten von Gallium, Germanium, Indium und Gold wurden bisher nicht gemacht. Andererseits wurde festgestellt, daß die Sulfate der Alkalien, der Erdalkalien wie des Magnesiums und Berylliums, ferner

<sup>1)</sup> B. 58, 2262 [1925].

des Aluminiums, Cers und Lanthans, schließlich des Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels zur Salzsäure-Addition nicht befähigt sind. Ihre Chloride geben umgekehrt beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure Chlorwasserstoff<sup>2)</sup>, was bei den Chloriden der Elemente der Nebengruppen, auch bei dem keine Additionsverbindung bildenden Arsenchlorid, nicht der Fall ist. Eine Ausnahme bildet hier das Chlorid des einwertigen Thalliums, das schon in der Kälte mit Schwefelsäure stürmisch Salzsäure entwickelt. Die Ursache hierfür kann darin gesehen werden, daß, wie im Versuchsteil beschrieben, gesättigte feste Lösungen von Salzsäure in Thalliosulfat schon bei Zimmertemperatur zerfallen.

### Beschreibung der Versuche.

#### SnSO<sub>4</sub> mit HCl.

Stannosulfat absorbiert unter mäßiger Selbsterwärmung Chlorwasserstoffgas und bildet damit ein trocknes, weißes Pulver, das nur wenig geklumpt ist.

3.94 g SnSO<sub>4</sub> addierten 1.01 g HCl; ber. für 1.5 Mol.: 0.98 g.

Der Körper begann bei 38.5° Chlorwasserstoffgas zu entwickeln; diese Temperatur stieg mit der Zeit und betrug 40°, als die Substanz noch 0.55 g HCl (entspr. 0.9 Mol.) enthielt, und 45°, als sie 0.32 g HCl (entspr. 0.5 g Mol.) enthielt. Nunmehr war zur Austreibung des Chlorwasserstoffs stärkere Temperatur-Erhöhung notwendig; der Rückstand enthielt bei

Temp. (°) .	55	68	98
g HCl . . . .	0.17	0.11	0.07
Mol. HCl . . .	0.28	0.17	0.10.

Es erfolgt also auch hier, wie früher<sup>1)</sup> meist beobachtet, Austreibung der Salzsäure bei einer Temperatur bis auf ein halbes Molekül, das dann erst mit steigender Temperatur langsam weggeht.

Erwärmt man Stannochlorid mit konz. Schwefelsäure, so vollzieht sich die Entwicklung von Chlorwasserstoff scharf bei 42°. Es reagiert also das Chlorid mit Schwefelsäure bei der gleichen Temperatur, bei der das Sulfat-Chlorwasserstoff-Additionsprodukt zerfällt. Man sollte daher für letzteres die Formel SnSO<sub>4</sub> · 2HCl vermuten; möglicherweise wurde die völlige Beladung des SnSO<sub>4</sub> mit HCl aus mechanischen Ursachen unmöglich gemacht.

#### Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit HCl.

Hensgen<sup>3)</sup> hatte beobachtet, daß Wismutsulfat etwas mehr als 3 Mol. Salzsäuregas addiert und dabei eine feuchte Masse bildet. Im Gegensatz hierzu konnte ein völlig trocknes, weißes Additionsprodukt mit höherem Chlorwasserstoff-Gehalt dargestellt werden.

3.97 g Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> addierten 0.88 g HCl, entspr. 4.3 Mol. HCl.

Dies Produkt entwickelte mit steigender Temperatur ein wenig Gas, so daß oberhalb 100° noch ein Gehalt von 0.85 g HCl, entspr. 4.1 Mol., darin enthalten war. Bei 111° wurde die Gasentwicklung sehr stark, schließlich stieg der Tiefpunkt der Entwicklung ein wenig. Bei 114° waren noch 0.47 g, entspr. 2.2 Mol. HCl, darin enthalten. Bei 150° betrug der Rückstand noch 0.43 g, entspr. 2.0 Mol. Ein neuer Zersetzungspunkt trat bei 154° auf, ebenfalls mit der Dauer der Entwicklung etwas steigend.

<sup>2)</sup> Ebenso verhalten sich [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> und [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl.

<sup>3)</sup> R. 4, 401 [1885].

Der Rückstand enthielt bei

Temp. (°) .	158	165	170
g HCl . . . .	0.21	0.08	0.04
Mol. HCl . .	1.0	0.3	0.2.

$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  addiert also bei Zimmertemperatur etwas mehr als 4 Mol. HCl. Der Überschuß über 4 Mol. entweicht bis  $110^\circ$ . Bei  $111^\circ$  bzw. wenig darüber findet Abbau von 2 Mol. HCl statt, ein weiteres Molekül entweicht bei  $154^\circ$ , der Rest wenige Grade höher; bei  $175^\circ$  ist die Substanz praktisch frei von Salzsäure.

#### $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ mit HCl.

Hensgen<sup>3)</sup> hatte beobachtet, daß sich 5.2 Mol. HCl mit Antimon-sulfat verbinden. Das Additionsprodukt zeigt keine Abspaltung von Salzsäure, ohne gleichzeitige Sublimation eines festen Körpers. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Mercuriverbindung, wohl als Parallel-Erscheinung zu der mangelhaften Dissoziierbarkeit der Chloride in wäßriger Lösung. Antimontrichlorid gibt mit konz. Schwefelsäure kein Salzsäuregas und löst sich in der Kälte wenig darin; beim Erhitzen erfolgt bei einer sehr hochliegenden Temperatur aber sehr weitgehende Auflösung, wahrscheinlich Mischung in jedem Verhältnis, die sehr plötzlich auftritt. Kühlt man dann ab, so krystallisiert kein Antimontrichlorid aus, sondern eine viel höher schmelzende Verbindung, die, da kein Chlorwasserstoff entwichen ist, zweifellos das Additionsprodukt darstellt.

Arsen-trichlorid reagiert ebenfalls nicht mit konz. Schwefelsäure. Beim Erhitzen siedet es ab, ohne daß Chlorwasserstoff-Entwicklung erfolgt.

#### $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ mit HCl.

5.97 g Thallosulfat addierten 0.79 g HCl, entspr. 1.84 Mol. Die Addition vollzog sich ziemlich langsam, was stets auf das Vorhandensein fester Lösungen hindeutet. Die weiße Substanz war etwas geklumpt, so daß sich möglicherweise einige Partikeln der Chlorwasserstoff-Addition entzogen hatten, und man mit einem Additionsprodukt der Formel  $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HCl}$  rechnen kann. Beim Erwärmen beginnt sofort Chlorwasserstoff-Entwicklung, die stets sehr schnell verläuft, fast so, als erfolge sie aus einer flüssigen Lösung.

Der Rückstand enthielt bei

Temp. (°) . .	98	122	170	220	280	340
g HCl . . . .	0.69	0.64	0.53	0.46	0.40	0.32
Mol. HCl . .	1.60	1.49	1.23	1.07	0.93	0.75.

Bei  $170^\circ$  war Klumpung deutlich bemerkbar, die bei  $220^\circ$  stärker wurde. Bei  $280^\circ$  war ein erheblicher Teil der Masse geschmolzen und bei  $320^\circ$  war die Schmelzung vollständig. Die Erscheinungen sind also ähnlich wie beim  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  beobachtet<sup>4)</sup>, nur treten sie hier schon bei tieferer Temperatur ein.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

<sup>4)</sup> B. 58, 2266 [1925].