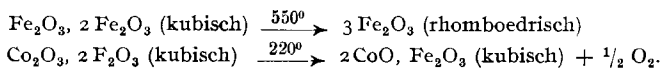
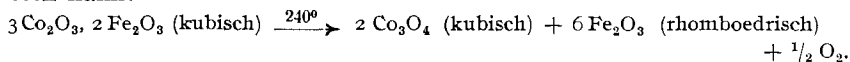


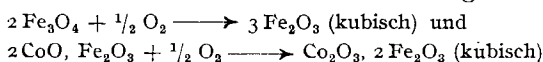
Die Änderungen, die beim Erhitzen des kubischen Eisenoxyds und des  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  eintreten können, sind in dem folgenden Formelschema ausgedrückt:



Aus den Pulver-Aufnahmen geht hervor, daß folgende Reaktion nicht eintreten kann:



Eine Diskussion der Struktur-Änderung bei den Oxydationen:



ist zur Zeit noch nicht möglich. Die augenscheinliche Übereinstimmung in den Pulver-Aufnahmen vor und nach der Oxydation zeigt jedoch an, daß die relative Lage der Atome in der Magnetit-Struktur nach der Addition der Sauerstoffatome unverändert bleibt.

#### Bemerkungen zu den Zeichnungen.

Fig. 1. „F-Kurven“ für  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{O}^{--}$ , die zur Struktur-Bestimmung für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  benutzt wurden.

Fig. 2a. Zeichnung der Krystall-Einheit  $8\text{RO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Co}^{++}$  oder  $\text{Fe}^{++}$ ) oder der Krystall-Einheit  $4\text{R}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Co}^{+++}$  oder  $\text{Fe}^{+++}$ ).

Fig. 2b. Eine der möglichen Atom-Konfigurationen für  $\text{R}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  $\frac{1}{8}$  des Grundkörpers ist nach Fig. 2(a) anzuordnen.

Fig. 2c. Eine andere mögliche Atom-Anordnung für  $\text{R}_2\text{O}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

In dieser Zeichnung bedeuten die großen schwarzen Kreise zu  $\text{Fe}^{+++}$  oxydierte  $\text{Fe}^{++}$ -Atome, die mit einem Ring versehenen Kreise  $\text{Fe}^{+++}$ -Atome, die kleinen schwarzen Kreise  $\text{O}^{--}$ -Atome und die kleinen Ringe die zugefügten Sauerstoffatome.

Hrn. Dr. Baudisch danken wir recht sehr für die vielen wertvollen Ratschläge, die er uns erteilte, Hrn. Dr. Flexner, dem Direktor des Rockefeller Instituts sind wir für die lebenswürdige Überlassung eines Arbeitsplatzes im Laboratorium von Dr. Baudisch an der einen von uns (Albrecht) zu großem Dank verpflichtet. Hrn. Dr. Welo danken wir für die Überlassung der Apparatur zu den magnetischen Messungen und für seine lebenswürdige Hilfe bei der Ausführung der Messungen.

Rockefeller Institute for Medical Research, New York, Juli 1928.

### 336. Fritz Ephraim und August Schärer: Über Additionsprodukte von Halogenwasserstoffen an Schwermetallsalze (III.).

(Eingegangen am 20. August 1928.)

Es wurde kürzlich gezeigt<sup>1)</sup>, daß die Sulfate folgender Metalle der Nebengruppen gasförmigen Chlorwasserstoff zu addieren vermögen:

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

<sup>1)</sup> F. Ephraim, B. 58, 2262 [1925], 59, 790 [1926].

Es wurde nunmehr gefunden, daß die Addition nicht auf Sulfate beschränkt ist, sondern daß auch trockene Phosphate, Phosphite und Hypophosphite den Chlorwasserstoff unter Bildung pulverförmiger Additionsverbindungen aufzunehmen vermögen, während sich Arsenate, Selenate und Benzoate damit sofort oder nach kurzer Zeit zersetzen. Ferner wurde beobachtet, daß auch Brom- und Jodwasserstoff solche Anlagerungsreaktionen zu geben vermag. Hier sind aber die Additionsprodukte einer leichteren Zersetzung ausgesetzt; während nämlich die des Chlorwasserstoffs beim Erhitzen wieder vielfach HCl abgeben, erleiden die des Bromwasserstoffs dabei meist eine Zersetzung unter Bildung von freiem Brom und Schwefeldioxyd; die Jodwasserstoff-Additionsprodukte sind dieser Zersetzung natürlich noch mehr ausgesetzt.

Ein wesentliches Interesse erhalten diese Produkte durch Betrachtung der Bindungsart des Halogenwasserstoffs. Diese ergibt sich durch folgende Überlegungen: Die Reaktion des Salzes mit Halogenwasserstoff kann in dreierlei Weisen erfolgen, die am Beispiel der Umsetzung eines Sulfates mit Bromwasserstoff dargelegt seien:

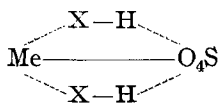
- I.  $\text{MeSO}_4 + 2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{MeSO}_4, 2\text{HBr}$  (Additionsprodukt), oder:  
 II.  $\text{MeSO}_4 + 2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{MeBr}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (doppelte Umsetzung) oder:  
 III.  $\text{MeSO}_4 + 2\text{HBr} = \text{MeSO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$  (Reduktion).

Zuweilen bleibt Reaktion I die einzige, und der Halogenwasserstoff ist durch Erhitzen wieder austreibbar. Zuweilen erfolgt beim nachherigen Erhitzen die Reaktion II, zuweilen tritt neben I auch Reaktion III ein, die auch bei niederer Temperatur langsam verläuft und bei Überschuß von Halogenwasserstoff in die Reaktion:

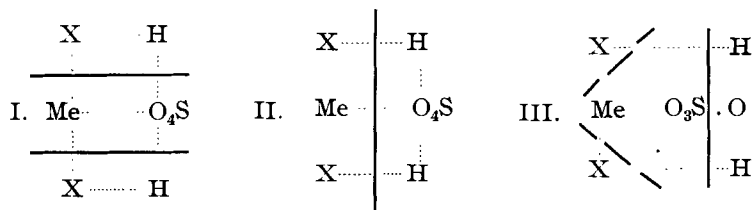


übergeht. Reaktionstypus I vollzieht sich am leichtesten mit Chlorwasserstoff, Typus III am leichtesten mit Jodwasserstoff.

Alle im experimentellen Teil geschilderten Erscheinungen lassen sich ausreichend deuten, wenn man als Primärreaktion stets I annimmt und die Konstitution der Anlagerungsverbindung im Sinne des nebenstehenden Schemas so auffaßt, als sei in ihr das Halogen mit dem Metall, der Wasserstoff mit dem Säurerest verbunden, während weiterhin Bindung des Metalls mit dem Säurerest besteht.



Daß es sich wirklich um Additionsprodukte handelt, folgt aus der Tatsache, daß die Reaktionsprodukte trocken und feinpulverig sind, und keine Spur freier Säure erkennen lassen. Daß das Halogen in nahe Beziehung zum Metall getreten ist, folgt daraus, daß die Farbe derjenigen der Metallhalogenide gleich oder ähnlich ist. Daß ferner die Basizität der Säure und die Wertigkeit des Metalls für die Addition eine Rolle spielen, folgt daraus, daß stets soviel Halogenwasserstoff-Moleküle addiert werden, wie Metallvalenzen zur Verfügung stehen. So addiert ein Phosphat  $\text{Me}^{\text{III}}\text{PO}_4$  stets drei Moleküle Halogenwasserstoff, Sulfat, Phosphit und Hypophosphit,  $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4$ ,  $\text{Me}^{\text{II}}\text{HPO}_3$  und  $\text{Me}^{\text{I}}(\text{HPO}_2)_2$  aber deren je zwei. In welcher Weise sich die Reaktionen I., II und III vollziehen bzw. rückwärts verlaufen können, wird durch folgende Schaubilder gezeigt:



Die Tatsache, daß der Halogenwasserstoff ziemlich gleichmäßig zweiseitig gebunden ist, nämlich sowohl mit dem Wasserstoff- wie mit dem Halogenatom, während wir doch z. B. bei Ammoniakaten eine ganz überwiegend einseitige Bindung, nämlich mit dem Stickstoff, anzunehmen pflegen, erklärt sich gut in folgender Weise, die auch die mit dem Atomgewicht des Halogens zunehmende Reaktions-Bereitschaft von I nach III deutet:

Anlagerungs-Verbindungen entstehen unter der Einwirkung elektrischer Felder, welche an der Oberfläche der Atome oder Moleküle liegen, durch „Feldvalenz“<sup>2)</sup>. Möglichkeit des Entstehens liegt dann vor, wenn die Oberfläche durch die durch Hauptvalenz gebundenen Atome noch nicht völlig bedeckt ist. Betrachten wir in dieser Hinsicht die Reihe  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{OH}_2 \rightarrow \text{ClH}$ . Das Kohlenstoffatom des Methans ist völlig bedeckt; es kann über die Koordinationszahl 4 hinaus nichts mehr addieren. Beim Ammoniak, Wasser und Chlorwasserstoff aber vermag N, O und Cl noch als Koordinationszentrum zu wirken, da diese Atome einerseits größer sind als C, andererseits infolge geringerer Hauptvalenz noch freie Außenfelder zur Verfügung haben. Chlorwasserstoff muß also mindestens die Möglichkeit haben, durch sein Cl-Atom Feldvalenz zu betätigen<sup>3)</sup>.

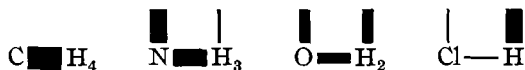
Was nun den Wasserstoff anbetrifft, so ist seine Bedeckungsfähigkeit in den Verbindungen  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$  und  $\text{ClH}$  natürlich überall gleich. Dagegen kann eine verschiedene Anlagerungs-Intensität desselben dadurch verursacht sein, daß er vom Kohlenstoffatom intensiver beansprucht wird, als vom Halogen und deshalb in den Halogenwasserstoffen stärker auf Fremdmoleküle wirkt, als im Methan. Diese geringere Beanspruchung beim Halogenwasserstoff kommt ebenfalls von dem großen Volumen des Halogenatoms her, dessen Kraftfeld an einem umschriebenen Stück seiner Oberfläche weniger intensiv sein muß, als das Feld an einem gleichgroßen Oberflächenstück des viel kleineren Kohlenstoffatoms. Es muß daher durch gleiche elektrische Beanspruchung das Chlorwasserstoff-Molekül leichter zerlegt werden können, als das Methan-Molekül, und das Jodwasserstoff-Molekül leichter als das Chlorwasserstoff-Molekül. In diesem Sinne wird die Möglichkeit der Addition durch Feldvalenz sich in der Reihe  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{OH}_2 \rightarrow \text{ClH}$  wie folgt gestalten:

Methan kann nicht addiert werden, da die Koordinationszahl des Kohlenstoffs bereits erreicht ist, von der Feldvalenz des Wasserstoffs aber wegen seiner starken Beanspruchung durch das sehr kleine Kohlenstoffatom nach außen hin nur wenig zur Verfügung steht.

<sup>2)</sup> vergl. F. Ephraim, „Chemische Valenz- und Bindungslehre“, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928, S. 259.

<sup>3)</sup> vergl. hierzu P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. Chem. **137**, 275 [1924]

Ammoniak, Wasser und Chlorwasserstoff können addiert werden, da die Koordinationszahl des N, O und Cl noch nicht erreicht ist. Sie können auch an ihrem Wasserstoff Feldvalenz entwickeln, und zwar steigend mit steigender Größe des negativen Bestandteiles. Deshalb wird der Wasserstoff im Ammoniak noch wenig Nebervalenzen entfalten, der im Wasser schon stärkere, der im Chlorwasserstoff die stärkste. Andererseits steigt die elektrische Ablösbarkeit des Sauerstoffs ebenfalls vom Methan zum Chlorwasserstoff. Schematisch kann man dies in folgender Weise zum Ausdruck bringen:



Die relative Beziehung von Ammoniak, Wasser und Chlorwasserstoff zu Salzen MX, die diese Körper addiert haben, ist demnach wie folgt wiederzugeben:



Man sieht daher, daß die Beziehung von M zu X in dieser Reihe bei den Halogenwasserstoff-Additionsprodukten am leichtesten zur „doppelten Umsetzung“ führen muß, daß aber immerhin auch hier die Möglichkeit bloßer Addition besteht und als Primärvorgang anzunehmen ist.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung von Bromwasserstoff: Die gewöhnlichen Methoden zur Darstellung des Bromwasserstoff-Gases liefern entweder feuchtes oder brom-haltiges Gas. Bromwasserstoff, der aus Benzol, Brom und Eisenfeile gewonnen ist, enthält Benzol-Dämpfe, die bei Berührung mit den vorgelegten wasser-freien Salzen, die oxydierend und katalytisch wirken, durch das entstehende Brom in Dibrom-benzol übergeführt werden; dieses verbleibt in dem Salz. Sehr gute Dienste zur Entnahme eines kontinuierlichen, völlig trocknen und brom-freien Bromwasserstoff-Stromes leistete uns aber eine Methode, die wir einem Hinweis von Hrn. Privatdoz. Dr. Zetzsche verdanken. Dieselbe besteht in der Einwirkung von Brom auf käufliches Resorcin. Es wird hierzu Resorcin mit Sand vermischt und mit getrocknetem Brom betropft. Die Entwicklung erfolgt außerordentlich regelmäßig und ist sehr gut regulierbar. Als Blasenähler diente Paraffinöl, weiter wurde das Gas über Glaswolle, Tonstücke, schließlich über Anthracen geleitet.

### Sulfate und Bromwasserstoff.

Cadmiumsulfat und Bromwasserstoff: Wasser-freies, gepulvertes Cadmiumsulfat addiert bei Zimmer-Temperatur leicht Bromwasserstoff-Gas, indem es sich stark erwärmt. Das Additionsprodukt ist ein weißes Pulver mit einem unbedeutenden Stich ins Gelbbraune, der wohl schon von der später erfolgenden Zersetzung herrührt. Es ist zuerst völlig trocken, beginnt aber nach einigen Stunden, klumpig zu werden; dabei treten dann im Kölbchen starke Brom-Dämpfe auf, die aus der festen Masse entstehen. Gleichzeitig entwickelt sich Schwefeldioxyd, das in vorgelegtem Wasser aufgefangen werden kann, wenn man gleichzeitig einen langsamen Bromwasserstoff-Strom über die Masse leitet. Erwärmt man das Additionsprodukt, so gibt es nicht, wie dasjenige aus Cadmiumsulfat und Chlorwasserstoff, den Halogenwasserstoff unverändert ab, sondern die erwähnte Zersetzung verstärkt sich, indem

nunmehr viel Brom und Schwefeldioxyd entweicht. Bei Zimmer-Temperatur begann diese Zersetzung nach ungefähr 2 Stdn.

Die quantitativen Verhältnisse waren folgende: 2.85 g  $\text{CdSO}_4$  hatten 3.12 g Bromwasserstoff aufgenommen; ber. für 2 Mol.: 2.70 g. In hintergelegtem Bromwasser ließen sich nach 3 Stdn. 0.19 g  $\text{SO}_2$  durch Fällung mit Bariumsulfat nachweisen. Es war also nach dieser Zeit etwa  $\frac{1}{7}$  des Anlagerungsproduktes zerfallen.

Der Gesamtvorgang ist also folgender: Cadmiumsulfat addiert 2 Mol. Bromwasserstoff. Das Anlagerungsprodukt zerfällt im Laufe von Stunden, indem sich Metallbromid bildet und der Wasserstoff des  $\text{HBr}$  den  $\text{SO}_4$ -Rest zu  $\text{SO}_2$  reduziert. In einer Kältemischung entsteht ein Additionsprodukt gleicher Natur. Es gibt ebenfalls bei nachherigem Erwärmen Brom und Schwefeldioxyd, aber die Addition geht auffallenderweise weniger weit. 4.14 g  $\text{CdSO}_4$  addierten hier nur 1.3 g  $\text{HBr}$ , während ein Molekül 1.5 g erfordern würde. Das Additionsprodukt ist ebenfalls ganz trocken und feinpulvrig, Schwefelsäure ist also nicht ausgeschieden.

Kupfersulfat und Bromwasserstoff: Wasser-freies Kupfersulfat addiert sehr lebhaft Bromwasserstoff-Gas, indem es sich sofort schwarz färbt, also die Farbe des  $\text{CuBr}_2$  annimmt. Schwefelsäure entsteht auch hier nicht, denn das Produkt bleibt völlig trocken. Nach kurzer Einwirkung wird das addierende Salz sehr heiß, und nunmehr entwickelt sich Brom, und es entweicht Schwefeldioxyd. Als die Gewichtszunahme des Kupfersulfats 2 Mol. Bromwasserstoff entsprochen hatte, betrug die Menge des übergegangenen  $\text{SO}_2$ , das in Bromwasser aufgefangen und dann als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt wurde, 16.6% des in dem Sulfat enthaltenen. Nach 2-stdg. Einwirkung entsprach die Gewichtszunahme des Kupfersulfats 2.2 Mol.  $\text{HBr}$ . Dieselbe war aber zusammengesetzt aus dem addierten Bromwasserstoff, dem bei der Reaktion freigewordenen Wasser, das sich beim Erwärmen nachweisen ließ und zuerst als Krystallwasser gebunden war, und schließlich aus etwas freiem Brom, das bei dem Bromid verblieb, und sie war vermindert durch das entwichene freie Brom und Schwefeldioxyd. Daß das eigentliche Additionsprodukt zwei Mol. Bromwasserstoff enthält, kann nur wahrscheinlich gemacht werden durch den Vergleich mit dem Chlorwasserstoff-Additionsprodukt, sowie mit den Additionsprodukten des Bromwasserstoffs an Phosphate, die der Reduktion weniger unterliegen. In allen Fällen, wo eine genaue Kontrolle möglich war, betrug die Addition des Halogenwasserstoffs so viele Moleküle, wie die Basizität der im Salz enthaltenen Säure betrug. Man hätte also an eine doppelte Umsetzung im Sinne von  $\text{CuSO}_4 + 2\text{HBr} = \text{CuBr}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr} = 2\text{AgBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Me}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl} = 3\text{MeCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$  denken können, wenn die Umsetzungsprodukte nicht durch ihre meist vollkommene Trockenheit und Staubfeinheit die Gegenwart der freien Säure ausgeschlossen hätten.

Auch beim Kupfersulfat war die Addition in der Kältemischung viel geringer. Sie betrug nur etwa  $\frac{1}{3}$  Mol.  $\text{HBr}$ .

Silbersulfat mit Bromwasserstoff: In der Kältemischung betrug die Addition hier 1.17 Mol.  $\text{HBr}$ . 4.88 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  addierten 1.43 g  $\text{HBr}$ . Das Produkt ist völlig pulverig, weiß mit einem Stich ins Gelbe. Beim nachherigen Erhitzen entwickelt es viel Schwefeldioxyd und wenig Brom.

Addiert man den Bromwasserstoff bei Zimmer-Temperatur, so werden unter starker Selbsterwärmung fast genau 2 Mol. aufgenommen, ohne daß hier Bromdämpfe auftreten. Das Additionsprodukt ist aber, im Gegen-

satz zu dem mit HCl, klumpig und knollig, nicht pulverig. Es hat die Farbe des Silberbromids und schwärzt sich wie dieses am Licht. Beim Erhitzen entwickelt es ebenfalls viel  $\text{SO}_2$  und wenig Brom. Die äußeren Umstände machen hier weniger deutlich, daß sich keine doppelte Umsetzung vollzogen, sondern ein Additionsprodukt gebildet hat.

3.90 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  addierten 2.06 g HBr. — Ber. für 2 Mol. 2.00 g.

Bleisulfat mit Bromwasserstoff: Die Addition erfolgt leicht unter mäßiger Erwärmung. Das Additionsprodukt ist ganz trocken, jedoch ein wenig knollig, was den Angriff des Bromwasserstoffs schließlich etwas behindert. Die addierte Menge blieb daher ein wenig hinter 2 Mol. zurück.

4.34 g  $\text{PbSO}_4$  addierten 2.12 g HBr. — Ber. für 2 Mol. 2.28 g.

Die Brom-Entwicklung bei der Reaktion ist nur gering, das definitive Produkt weiß mit einem rötlichen Schimmer. Beim Erhitzen entweicht wenig Brom, aber deutlich Wasser; schließlich tritt Schmelzung zu einer braunen Flüssigkeit ein, unter Aussendung dicker Nebel von  $\text{SO}_3$ .

In der Kältemischung wurde auch hier nur etwa  $\frac{1}{3}$  Mol. aufgenommen.

Zinksulfat mit Bromwasserstoff: Wie Chlorwasserstoff<sup>4)</sup>, so wird auch Bromwasserstoff vom Zinksulfat schwieriger aufgenommen, als von den anderen Salzen. Immerhin erfolgt die Addition des HBr hier besser als die des HCl. Sie führt aber nur zu einem Produkt mit etwa 1.5 Mol. HBr, einer festen Lösung, wie aus Analogie mit dem Chlorprodukt geschlossen werden kann. Das Produkt ist wenig geklumpt; Brom- und  $\text{SO}_2$ -Entwicklung wie bei den anderen Salzen.

Thallosulfat mit Bromwasserstoff: Während Chlorwasserstoff vom Thallosulfat nur schwierig aufgenommen wird, reagiert Bromwasserstoff lebhaft und führt zu einer rotbraunen, geballten Masse, die durch Schütteln wieder pulverig wird. Die Gewichtszunahme ist hier anomal hoch, Brom-Entwicklung nicht zu beobachten. Das Endprodukt ist eine Thallo-Thalli-Verbindung, dadurch entstanden, daß das freiwerdende Brom sich an das Thallosalz anlagert.

Mercurisulfat mit Bromwasserstoff: Mercurisulfat addiert bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Bromwasserstoff; erhitzt man aber auf etwas über  $100^\circ$ , so wird die Gasaufnahme rapide und führt in kürzester Zeit zu einem Produkt, dessen Gewicht einer Zunahme von 1 Mol. HBr entspricht.

5.68 g  $\text{HgSO}_4$  addierten 1.53 g HBr. — Ber. für 1 Mol. 1.55 g.

Die Substanz ist feucht, klumpig und etwas verfärbt. Entweichen von  $\text{SO}_2$  oder Brom läßt sich hier kaum feststellen. Dagegen sublimieren bei weiterem Digerieren bei  $120^\circ$  lange Nadeln von Mercuribromid. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß Mercuribromid in der Tat bei dieser Temperatur im Bromwasserstoff-Strom schon sublimieren kann. Ein zweites Molekül Bromwasserstoff wird erst nach mehrstündigem Digerieren bei  $120$ – $140^\circ$  aufgenommen.

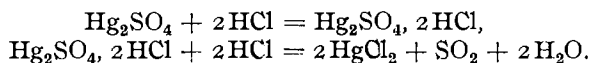
Die Reaktion besteht hier offenbar, im Gegensatz zu den anderen Fällen, in einer doppelten Umsetzung. Es bilden sich  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Daß auch hier die Bildung eines Additionsproduktes, und zwar wohl eines solchen

<sup>4)</sup> B. 58, 2263 [1925].

mit einem Mol. Bromwasserstoff, vorausgeht, ist wahrscheinlich, aber nicht erwiesen.

Mercurosulfat mit Chlorwasserstoff: Schon der Chlorwasserstoff zeigt gegen Mercurosulfat ein so eigentümliches Verhalten, daß sich das Studium des Bromwasserstoffs hier erübrigte. Es zeigte sich nämlich, daß bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Mercurosalz Mercurisalz auftritt, und es ließ sich ermitteln, wie der Verlauf dieser eigentümlichen Reaktion war.

Die Addition des Gases in der Kälte führt zur Aufnahme von fast 2 Mol. 3.81 g  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  addierten bei Zimmer-Temperatur 0.511 g  $\text{HCl}$ ; 2 Mol. würden 0.56 g entsprechen. Die Addition erfolgt unter beträchtlicher Erwärmung. Das Additionsprodukt enthält noch kein Mercurisalz; sucht man aber die Addition zu Ende zu treiben, in dem man gleichzeitig auf  $150^\circ$  erwärmt, so findet sich plötzlich das Quecksilber in der zweiwertigen Stufe. Dagegen bildet sich kein zweiwertiges Quecksilber, wenn das Additionsprodukt für sich allein und nicht im Chlorwasserstoffstrom erhitzt wird. Es ließ sich leicht zeigen, daß die Oxydation nicht etwa dadurch eintrat, daß Chlorwasserstoff sein Chlor abgab, denn es entwich kein Wasserstoff. Dagegen wurde im Chlorwasserstoff-Strom Schwefeldioxyd ausgetrieben, und zwar, wie quantitativ gezeigt wurde, war sämtliches Sulfat in Sulfit verwandelt worden. Die Reaktion verläuft also in folgenden Stufen:



Es liegt hier das einzige Beispiel dafür vor, daß bereits Chlorwasserstoff durch den Sulfatrest oxydiert wird. Beim Bromwasserstoff würde diese Reaktion natürlich noch viel leichter eintreten.

#### Phosphate und Chlorwasserstoff.

Silberphosphat und Chlorwasserstoff: Silberphosphat addiert unter Selbsterwärmung bei Zimmer-Temperatur sehr leicht Chlorwasserstoff. Es entsteht ein vollständig trocknes, gelblich-weißes Pulver, das sicher keine freie Phosphorsäure enthält. Im Lichte wird es nur schwach und sehr langsam grau. Salzsäure wird beim Erwärmen zunächst nicht abgegeben; Erst über  $200^\circ$  klumpt die Verbindung zusammen und wird etwas bräunlicher, um beim Erkalten die weiße Farbe wieder anzunehmen. Die Addition betrug etwas mehr als 3 Mol.  $\text{HCl}$ :

2.31 g  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  addierten 0.64 g  $\text{HCl}$ . — Ber. für 3 Mol. 0.60 g.

Bleiphosphat mit Salzsäure: Tertiäres Bleiphosphat wurde bei  $260^\circ$  entwässert. Es addiert dann bei Zimmer-Temperatur sehr prompt Chlorwasserstoff, ohne seine pulverige Beschaffenheit zu verändern. Das Additionsprodukt ist etwas gelblich, was bei den Additionsverbindungen der Bleisalze öfters beobachtet wird.

4.71 g  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  addierten 1.30 g  $\text{HCl}$ . — Ber. für 6 Mol. 1.29 g.

Erhitzt man, so gibt das Salz höchstens die geringe Chlorwasserstoff-Menge ab, die es über 6 Mol. enthält. Es bleibt bis über  $400^\circ$  pulverig und zersetzt sich erst bei noch höherer Temperatur, nicht indem  $\text{HCl}$  weggeht, sondern indem Bleichlorid ausschmilzt.

Es sei bemerkt, daß ein Bleiphosphat, das noch 1 Mol. Wasser enthielt, nur 5 Mol. HCl addierte.

Mercuriphosphat mit Chlorwasserstoff: Die Gasaufnahme erfolgte schon in der Kälte, es bildete sich eine weiße, geklumpfte Masse. Es besteht hier die Möglichkeit, daß durch doppelte Umsetzung Phosphorsäure entstand, wie beim Sulfat.

0.61 g  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  addierten 0.21 g HCl. — Ber. für 6 Mol. 0.20 g.

Zinkphosphat mit Chlorwasserstoff: Das normale Phosphat, das noch 3 Mol. Krystallwasser enthielt, nahm 7.1 Mol. HCl auf, indem sich eine sehr feuchte, weiße Masse bildete. Die Reaktion kann wegen der Gegenwart des wohl freiwerdenden Wassers nicht zu weiterer Beurteilung dienen.

Aluminiumphosphat und Chlorwasserstoff: Das Phosphat des Aluminiums addierte, als eines Elementes der Hauptgruppe, gar keinen Chlorwasserstoff, übrigens auch keinen Bromwasserstoff. Es fand auch keinerlei doppelte Umsetzung statt.

Ferriphosphat und Chlorwasserstoff: Ferriphosphat, das noch etwas Krystallwasser enthält, gibt zerflossene Additionsprodukte. Entwässert man es aber durch Erhitzen auf  $400^\circ$ , so färbt sich das ockerbraune Phosphat knallgelb, indem es ein schönes, trocknes Pulver gibt. Dies zerfließt übrigens an feuchter Luft völlig.

2.14 g  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  addierten innerhalb von 3 Stdn. 1.03 g HCl.

5 Mol. entsprechen 1.07 g. Die zu erwartende Aufnahme von 6 Mol. HCl war also noch nicht ganz beendet. Auch diese Verbindung verändert sich beim Erhitzen auf  $300^\circ$  in keiner Weise.

Nickelphosphat mit Chlorwasserstoff: Tertiäres Nickelphosphat, über dessen Darstellung demnächst in anderem Zusammenhange berichtet werden wird, addiert, wenn es völlig entwässert ist, keinen Chlorwasserstoff. War es jedoch nur auf  $200^\circ$  erhitzt, so hält es noch 2 Mol. Wasser zurück und nimmt dann unter geringer Erwärmung und Vertiefung seiner braunen Farbe nicht weniger als 7 Mol. Chlorwasserstoff auf.

4.4 g  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  addierten 1.6 g HCl. — Ber. für 7 Mol. 1.6 g.

Erhitzt man dieses Produkt auf  $100^\circ$ , so verliert es Wasser, und bei  $200^\circ$  enthält es noch 6 Mol. Chlorwasserstoff, so daß der anfängliche Überschuß wohl mit dem Wasser-Gehalt in Zusammenhang steht. Daß Additionsreaktionen, die bei Abwesenheit von Krystallwasser völlig unterbleiben, durch einen, wenn auch geringen Krystallwasser-Gehalt ermöglicht werden, wurde von dem einen von uns bei Ammoniakaten oft beobachtet und auch später von anderer Seite mitgeteilt.

Versuche mit Cadmiumphosphat mußten unterbleiben, da hier ein tertiäres Salz nicht bekannt ist. Das basischste Phosphat des Cadmiums,  $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , gibt wegen seines Wasser-Gehaltes mit Chlorwasserstoffgas eine weiße, zerflossene Masse mit 11—12 Mol. HCl.

### Phosphate und Bromwasserstoff.

Die Anlagerung erfolgt sehr ähnlich, wie die des Chlorwasserstoffs. Oxydation des Bromwasserstoffs zu Brom wird hier, im Gegensatz zu den Sulfaten, nicht oder erst bei hoher Temperatur beobachtet. Infolgedessen sind die hier erhaltenen Resultate sehr gut verwendbar, um die Anfangsreaktion zwischen den Sulfaten und Bromwasserstoff



zu deuten, die ja dort bald von einer zweiten, der inneren Oxydation-Reduktion, abgelöst wird.

**Silberphosphat und Bromwasserstoff:** Die Addition verläuft recht rasch, in 1 Stde. war sie beendet. Das Produkt, das wenig geklumpt ist, läßt sich durch Schütteln wieder ganz pulverig erhalten, so daß bestimmt keine freie Phosphorsäure darin enthalten ist. Die Farbe ist die des Silberbromides; die Schwärzung am Lichte ist gering.

2.01 g  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  addierten 1.18 g HBr. — Ber. für 3 Mol. 1.17 g.

Beim Erhitzen tritt keine Gasabgabe ein; die Farbe wird etwas dunkler. Sie ist bei  $360^\circ$  orange, bei  $380^\circ$  rötlichbraun, bei  $400^\circ$  braun geworden. Kurz oberhalb dieser Temperatur tritt Schmelzung ein. Die Masse trennt sich in zwei Schichten, eine untere, dunkelbraune, wohl im wesentlichen aus Silberbromid bestehende, und eine obere, wasserhelle, jedenfalls Phosphorsäure. Beim Abkühlen tritt wieder Vermischung ein, aber die Masse wird nicht wieder hart und trocken, sondern bleibt breiig und zerfließen. Bei  $200^\circ$  ist sie wieder gelb. Sie besteht jetzt wohl aus den Produkten der doppelten Umsetzung: Silberbromid und Phosphorsäure. Hier sind also beide Stadien der Reaktion, die Anlagerung und die nachherige Umsetzung, gut kenntlich.

**Bleiphosphat und Bromwasserstoff:** Die Addition erfolgt sehr rasch und unter so erheblicher Wärme-Entwicklung, daß man das Additionsgefäß nicht mehr mit der Hand anfassen kann. Dennoch treten gar keine Bromdämpfe auf. Das Reaktionsprodukt ist ganz pulverig und schwach braun gefärbt.

5.74 g  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  addierten innerhalb von 3 Stdn. 4.33 g Bromwasserstoff.

Da 1 Mol. 0.58 g entsprechen würde, so waren 7.8 Mol. aufgenommen worden. Jedoch wird der 6 Mol. übersteigende Anteil allmählich bis  $200^\circ$  abgegeben, worauf dann bei weiterem Erhitzen kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Erhitzt man noch erheblich höher, so tritt nicht Schmelzung ein, wie bei der Silberverbindung, sondern die Phosphorsäure wird zu Phosphorwasserstoff reduziert, der in kontinuierlichem Strome entweicht und an der Luft verbrennt.

**Mercuriphosphat und Bromwasserstoff:** Die Reaktion verläuft hier ähnlich derjenigen zwischen Mercurisulfat und Chlorwasserstoff. Es addieren sich nämlich in der Kälte an 1 Mol.  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  3 Mol. Bromwasserstoff.

2.18 g  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  addierten in der Kälte 0.67 g HBr; ber. für 3 HBr 0.69 g. — 2.91 g  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  addierten in der Hitze 2.56 g HBr, entspr. 7.15 Mol.

Das in der Kälte dargestellte Produkt ist weiß, zusammengebacken und vollständig fest geworden. Es verliert bei  $250^\circ$  noch nicht an Gewicht, doch sublimiert reichlich Mercuribromid, so daß also doppelte Umsetzung stattgefunden hat. Diese vollzieht sich ausschließlich, wenn man in der Hitze arbeitet, wobei die aufgenommene Bromwasserstoff-Menge entsprechend viel höher ist.

**Nickelphosphat mit Bromwasserstoff:** Das wasser-freie Phosphat addiert Bromwasserstoff überhaupt nicht. Das Phosphat mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  addiert aber 7 Mol. des Gases, ganz wie beim Chlorwasserstoff.

0.67 g Phosphat addierten in 14 Stdn. 1.06 g HBr; 7 Mol. entsprächen 1.04 g. Unter Berücksichtigung des Wasser-Gehaltes ist es wahrscheinlich, daß bei Abwesenheit desselben das Additionsprodukt 6 Mol. HBr enthalten würde.

Versuche mit Zinkphosphat führten zu keinem übersichtlichen Ergebnis, da das Salz 3 Mol. Wasser enthält, die sich an der Addition beteiligen. Es wurde so eine zerflossene Masse erhalten, deren Gewichtszunahme 8,3 Mol. HBr entsprach. Es war aber während der Gasaufnahme auch freies Brom entwichen.

### Phosphite mit Halogenwasserstoff.

Das hier zur Verfügung stehende Untersuchungsmaterial war deshalb nicht sehr umfangreich, weil die Mehrzahl der Schwermetallphosphite krystallwasserhaltig ist und vom Wasser kaum unzersetzt befreit werden kann. Schließlich blieben das Cadmium- und das Bleiphosphit als geeignete Untersuchungssubstanzen übrig. Cadmiumphosphit soll nach Rammelsberg<sup>5)</sup> durch Erhitzen leicht krystallwasser-frei zu erhalten sein. Nach 4-stdg. Erhitzen auf 180° enthielt es jedoch unserer Analyse nach noch immer 4% Wasser. Wir fanden aber, daß man das Phosphit gleich in sehr wasserarmem Zustande erhält, wenn man festes Cadmiumcarbonat mit phosphoriger Säure umsetzt. Ein solches Produkt enthielt nach unserer Analyse nur 1,7% H<sub>2</sub>O und verlor von diesen noch 1,3% beim Erhitzen auf 180°. Ein auf gleiche Weise dargestelltes Bleiphosphit war sogar schon nach Erhitzen auf 100° vollständig wasser-frei.

Cadmiumphosphit mit Chlorwasserstoff: Die Addition erfolgt unter mäßiger Erwärmung, die Farbe bleibt weiß, die Konsistenz pulverig, immerhin mit Neigung zum Zusammenbacken. Die Bildung einer Additionsverbindung mit 2 Mol. HCl ist wahrscheinlich, ein gewisser Überschuß von HCl aber nicht erklärt.

2,40 g CdHPO<sub>3</sub> addierten 1,04 g HCl. — Ber. für 2 Mol. HCl 0,90 g.

Bleiphosphit und Chlorwasserstoff: Die Absorption erfolgt unter starker Erwärmung. Das Additionsprodukt ist gut trocken, seine Zusammensetzung außer Zweifel.

5,413 g PbHPO<sub>3</sub> addierten 1,371 g HCl. — Ber. für 2 Mol. HCl 1,356 g.

Beim Erwärmen kondensiert sich viel Flüssigkeit an den Wänden des Kölbchens, die beim Abkühlen langsam wieder aufgenommen wird. Dabei wird das Produkt hellbraun, welche Farbe jeweilen beim Erwärmen wieder verschwindet. Erhitzt man stärker, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff und Phosphor sublimiert. Durch die hier wohl sicher nachgewiesene Aufnahme von 2 Mol. Chlorwasserstoff wird der gleiche Reaktionsverlauf für die Cadmiumverbindung, ja auch für die Bromwasserstoff-Additionsprodukte wahrscheinlich.

Cadmiumphosphit und Bromwasserstoff: Die Gasaufnahme erfolgt zuerst unter geringer Klumpung, später unter Braunfärbung und stärkerer Zusammenballung. In dem schließlichen orangebraunen Produkt, das nach längerem Stehen wieder ganz trocken erscheint, sind mehr als 2 Mol. HBr aufgenommen. Wahrscheinlich beruht dieser Überschuß auf einer teilweisen Zersetzung.

4,64 g CdHPO<sub>3</sub> addierten 4,72 g HBr. 2 Mol. würden nur 3,8 g entsprechen.

Beim Erhitzen tritt bis 150° kein Gewichtsverlust ein, bis 200° nur ein höchst geringer, jedoch entsteht etwas Feuchtigkeit. Bei höherer Tempe-

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. 132, 488 [1867].

ratur schmilzt die Masse unter Aussendung weißer Nebel und selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs. Die braune Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten wieder zu einer harten, gelben Masse.

Bleiphosphit und Bromwasserstoff: Auch hier erfolgt die Addition nicht ohne Zersetzung; es bildet sich etwas Brom. Das Additionsprodukt ist aber leidlich trocken, seine Farbe orangebraun. Aufnahme von 2 Mol. HBr. ist wahrscheinlich, der Überschuß eine Folge der Zersetzung.

5,86 g  $\text{PbHPO}_3$  addierten 3,98 g HBr. 2 Mol. würden 3,26 g entsprechen.

Wasserfreies Calciumphosphit addierte Bromwasserstoff ebenso wenig wie Chlorwasserstoff.

#### Hypophosphite mit Halogenwasserstoff.

Cadmiumhypophosphit und Chlorwasserstoff: Die Addition erfolgt langsam, das Produkt ist trocken und weiß, aber fest zusammengebacken. Es scheint bereits etwas zersetzt zu sein.

3,21 g  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  addierten 1,13 g HCl. — Ber. für 2 Mol. HCl 0,94 g.

Es erscheint immerhin wahrscheinlich, daß jeder  $\text{H}_2\text{PO}_2$ -Rest die Addition von 1 Mol. HCl veranlaßt.

Cadmiumhypophosphit und Bromwasserstoff: Die hier schneller verlaufende Reaktion führt zu einer merklichen Zersetzung, indem sich weiße Nebel, sowie Phosphorwasserstoff entwickeln und das Produkt sich orangebraun färbt. Die Gewichtszunahme entsprach hier  $2\frac{1}{2}$  Mol. HBr, wobei aber die nicht unbeträchtlichen Mengen entwichener Produkte außer Betracht gestellt sind. Da die Zersetzung erst im späteren Stadium der Behandlung sichtbar wurde, so ist primär erfolgende Anlagerung auch hier wahrscheinlich.

Zinkhypophosphit bildet mit Chlor- wie mit Bromwasserstoff zeflossene Massen. Mit erstereu wurde wenig mehr als 1 Mol. addiert, wie ja auch das Zinksulfat von allen in Frage kommenden Salzen die Addition am wenigsten begünstigte.

#### Arsenate und Selenate mit Chlorwasserstoff.

Anlagerungsprodukte konnten hier nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da sehr bald Bildung von Chlor und Reduktion zu Arsenit eintritt. Leitet man z. B. über Silberarsenat Chlorwasserstoff, so wird das rote Pulver unter starker Erhitzung bald weiß mit einem Stich ins Gelbliche. Es tritt viel Feuchtigkeit auf, und bald bemerkt man auch die gelbgrüne Farbe des Chlors. Bei Verwendung von Mercurioarsenat war zwar Entwicklung von Chlor nicht zu beobachten, da hier jedenfalls Bildung von Mercurisalz eintrat. Auch wasser-freies Cupriarsenat wird von Salzsäure-Gas zersetzt, indem es braun wird, viel Wasser, sowie Chlor abgibt.

Ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Selenaten und Salzsäure-Gas. Wasser-freies Bleiselenat z. B. verwandelt sich in HCl in eine gelbe Masse, die zu einem Brei zerfließt und eine Gewichtszunahme erfährt, die mehr als 5 Mol. HCl entspricht. Beim Erwärmen entweicht reichlich Gas, verbunden mit Reduktion der Selensäure. Es ist zwar anzunehmen, daß auch hier primär ein Additionsprodukt entsteht, doch läßt sich dieses nicht rein erhalten.

## Benzoate und Chlorwasserstoff.

Die Reaktion verläuft hier anders, als bei den Schwermetallsalzen der obigen Säuren. Sie führt nämlich zu doppelter Umsetzung. Behandelt man wasser-freies Kupfer- oder Kobaltbenzoat mit Salzsäure-Gas, so erhitzt es sich sehr stark. Diese Umsetzungsprodukte lassen beim Erwärmen auf  $130^{\circ}$  Benzoesäure absublimieren und geben auch beim Extrahieren mit Toluol solche ab. Es entsteht damit in Einklang, daß hier auch das Calciumsalz, ja sogar das Natriumsalz, Chlorwasserstoff absorbiert. Es entsteht hier eben kein Additionsprodukt, sondern es erfolgt doppelte Umsetzung.

## Versuche zur Herstellung von Jodwasserstoff-Additionsprodukten.

In Anbetracht der nicht unerheblichen inneren Oxydation-Reduktion, welche schon die Bromwasserstoff-Additionsprodukte erleiden, war die Existenzfähigkeit von Jodwasserstoff-Additionsprodukten fraglich. In der Tat werden Silbersulfat, Cuprisulfat, Mercurosulfat und Ferriphosphat von Jodwasserstoff-Gas augenblicklich zersetzt, indem sich Jod abscheidet und bei den Sulfaten Schwefelwasserstoff auftritt. Beim Mercurosulfat entsteht Mercurijodid. Dagegen existieren möglicherweise Additionsprodukte mit Bleiphosphat und Bleiphosphit.

Bleiphosphat und Jodwasserstoff: Das tertiäre, wasserfreie Salz nimmt sehr schnell Jodwasserstoff auf, indem es sich stark erhitzt. Es scheidet sich trotzdem kein Jod aus, sondern das entstehende Produkt, das die goldgelbe Farbe des Bleijodids besitzt, ist völlig trocken und pulverig, läßt auch keine freie Phosphorsäure bemerken. Wir würden keinen Anstand nehmen, es als Additionsprodukt von HJ anzusprechen, wenn es nicht auch an der Luft, wo die Additionsprodukte der anderen Halogenwasserstoffe diese abgeben, völlig trocken und unverändert bleiben würde. Ist es in der Tat ein Additionsprodukt, so müßte der Jodwasserstoff ganz besonders fest gebunden sein, was schwer anzunehmen ist. Löst man es in heißem Wasser, so hinterbleibt ein weißes Pulver, und es krystallisiert beim Erkalten Bleijodid. Die aufgenommene Jodwasserstoff-Menge beträgt  $1\frac{1}{2}$  Mol.

1.90 g  $Pb_3(PO_4)_2$  addierten 0.45 g HJ; 1 Mol. würden 0.30 g entsprechen. — 1.314 g  $Pb_3(PO_4)_2$  addierten 0.30 g HJ; 1 Mol. würden 0.20 g entsprechen.

Erhitzt man, so entstehen von  $80^{\circ}$  ab schwache Joddämpfe, aber selbst bei  $200^{\circ}$  sublimiert nur wenig Jod fort. Erhitzt man höher, so geht die Farbe über orange nach rot über, ohne daß sich wesentliche Mengen von Jod oder Wasser ausscheiden. Schließlich schmilzt die Masse zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder erstarrt und gelb wird, dann auch wasserhelle Krystalle erkennen läßt, die möglicherweise aus Phosphorsäure bestehen.

Bleiphosphit und Jodwasserstoff: Die Absorption erfolgt zuerst langsam, das Produkt bleibt trocken und färbt sich gelbbraun. Plötzlich tritt dann starke Erwärmung und rapide Absorption ein. Nach dem Erkalten ist die einheitliche gelbbraun aussehende Masse ein wenig geklumpt. Über die Natur des Produktes wagen wir keine Ansicht zu äußern.

6.13 g Phosphit addierten 4.76 g HJ; 1 Mol. wären 2.7 g.

Mercurisulfat und Jodwasserstoff: Das Sulfat wird bei Berührung mit dem Gase rot, es entsteht weder Jod noch Wasser. Das völlig trockne Pulver hat jedoch nur  $\frac{1}{6}$  Mol. Jodwasserstoff aufgenommen, so daß an einer Addition gezweifelt werden muß.

Cyanwasserstoff wurde ebenfalls auf seine Additionsfähigkeit untersucht. Er lagerte sich in keinem Falle an. Ebenso wenig wurde Chlormethyl aufgenommen.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Metallsalz-Ammoniakate.

Da viele Salze sich nicht wasser-frei erhalten lassen, sollte versucht werden, deren Ammoniakate mit Chlorwasserstoff zu behandeln, in der Hoffnung, daß das Ammoniak Ammoniumchlorid bilden und das Salz dann ammoniak- und wasser-frei zurückbleiben würde. Eine solche Reaktion tritt aber nicht ein. Das Ammoniak ist eben in den Ammoniakaten nicht als solches vorhanden. Ebenso wenig, wie ein Ammoniakat mit Jod Jodstickstoff liefert<sup>6)</sup>, ebenso wenig wird es von Chlorwasserstoff zersetzt, eine Bildung von Chlorammonium tritt nur insoweit ein, als Ammoniak von selbst aus dem Ammoniakat wegdissoziiert. Das ist zwar bei hohen Ammoniakaten der Fall, die demnach sehr langsam Chlorwasserstoff binden, aber nicht bei niederen, deren Ammoniak-Tension sehr gering ist. Bei höheren Temperaturen wird man allerdings eine solche Umsetzung auch bei diesen erwarten können, aber deren Anwendung war für die hier besonders behandelten Fälle (Thiosulfate, Dithionate) wegen anderer Veränderungen, die das Salz hier erleiden würde, nicht angängig.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.

---

**337. A. Simon: Nachtrag zu der Arbeit: „Über einen neuen, einfachen, automatischen Kryostaten“. (Mitbearbeitet von O. Fischer, R. Glauner und L. Ehling<sup>1)</sup>).**

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule, Stuttgart.]

(Eingegangen am 14. August 1928.)

Bei dem Prinzip, verschiedene Flüssigkeiten unter vermindertem, aber konstantem Druck sieden zu lassen, bestand noch eine Schwierigkeit darin, daß man bei der Variierung der Temperatur den Druck mittels Niveaufäßes nur ungefähr einstellen konnte und dann zuwarten mußte, ob mit der Einstellung des Druck-Gleichgewichtes auch wirklich der gewünschte Druck erreicht war. Im Verneinungsfalle war durch Feineinstellung weiter zu regulieren. Da dieses Verfahren sich sehr mühselig und zeitraubend gestaltete, wurde die im Folgenden beschriebene Verbesserung an der Apparatur angebracht und im Laufe eines Jahres experimentell erprobt.

---

<sup>6)</sup> Ephraim und Mosimann, B. 54, 385 [1921].

<sup>1)</sup> B. 60, 568 [1927].