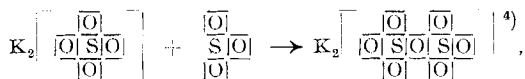


## 294. Paul Baumgarten und Heinz Hennig: Über die Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Sulfate und Phosphate.

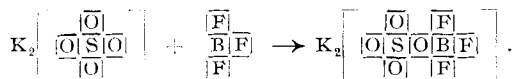
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 22. Juli 1939.)

Bekanntlich ähnelt Borfluorid in seinem chemischen Verhalten vielfach dem Schwefeltrioxyd, vor allem darin, daß es sich wie dieses an die verschiedensten anorganischen und organischen Verbindungen anzulagern vermag. Der Grund hierfür liegt in dem gleichen, ebenen Bau der Moleküle von Borfluorid und Schwefeltrioxyd<sup>1)</sup> und in der gleichen Konfiguration ihrer Valenzelektronen<sup>2)</sup>. In den Molekülen beider Stoffe ist das Zentralatom von einem Elektronensextett umgeben:  $\begin{array}{|c|} \hline \text{F} \\ \hline \text{F} \text{---} \text{B} \text{---} \text{F} \\ \hline \end{array}$  und  $\begin{array}{|c|} \hline \text{O} \\ \hline \text{O} \text{---} \text{S} \text{---} \text{O} \\ \hline \end{array}$ <sup>3)</sup>; sie haben daher das Bestreben, die vorhandene Valenzlücke durch Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar eines Atoms einer anderen Verbindung unter Ausbildung des stabilen Elektronenoktetts zu schließen.

Es war daher vorauszusehen, daß ganz ähnlich, wie sich Schwefeltrioxyd mit Kaliumsulfat zu Kaliumpyrosulfat vereinigt:



sich Borfluorid an Kaliumsulfat unter Bildung einer entsprechenden Verbindung anzulagern vermag:



Darüber ist vor einiger Zeit in einer kurzen Mitteilung<sup>5)</sup> berichtet worden.

Inzwischen sind die hier aufgezeigten Verhältnisse eingehend studiert worden. Die Untersuchungen wurden weiterhin auf das Verhalten von Borfluorid gegenüber anderen Sulfaten ausgedehnt, und es konnte hierbei festgestellt werden, daß sich auch diese, ähnlich wie mit Schwefeltrioxyd, mit Borfluorid verbinden. Die Additionsfähigkeit von Borfluorid konnte schließlich auch noch bei Salzen anderer sauerstoffhaltiger Mineralsäuren beobachtet werden, so bei den Alkalisalzen von Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Bei der Einwirkung von Borfluorid auf Kaliumsulfat wurde seinerzeit<sup>5)</sup> nur die Verbindung  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$  mit 1 Mol. Borfluorid auf 1 Mol. Kaliumsulfat erhalten. Es kann aber, wie jetzt gefunden wurde, auch noch weiteres Borfluorid angelagert werden. Allerdings geht dessen Aufnahme

<sup>1)</sup> W. H. Zachariasen, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2129 [1931]; A. Smits, N. F. Moerman u. J. C. Pathuis, Ztschr. physik. Chem. (B) **35**, 60 [1937]; H. Gerding, W. J. Nijveld u. G. J. Muller, ebenda, **35**, 193 [1937]; H. Braune u. P. Pinnow, ebenda, **35**, 239 [1937]; H. H. Lévy u. L. O. Brockway, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2085 [1937].

<sup>2)</sup> G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle 1927, S. 102.

<sup>3)</sup> In den benutzten Elektronenformeln bedeutet ein Strich ein Elektronenpaar; s. P. Baumgarten, B. **70**, 2500 [1937]; **71**, 2606 [1938].

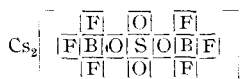
<sup>4)</sup> P. Baumgarten, B. **64**, 1504 [1931].

<sup>5)</sup> P. Baumgarten u. E. Müller, B. **69**, 2688 [1936].

im Verlauf des Versuches immer träger vor sich, und der Versuch mußte abgebrochen werden, ehe noch 2 Mol. Borfluorid aufgenommen waren.

Auch in dieser Hinsicht verhält sich Borfluorid dem Schwefeltrioxyd ähnlich, das mit Kaliumsulfat gleichfalls über die Pyrosulfatstufe hinaus reagiert, wobei das beständige Kaliumsulfat-Dischwefeltrioxyd,  $K_2SO_4 \cdot 2SO_3^6$ ), entsteht. Entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit von Borfluorid im Vergleich zu der von Schwefeltrioxyd — Borfluorid setzt sich mit Kaliumsulfat erst bei höheren Temperaturen (etwa 250—300°) um, während Schwefeltrioxyd schon bei Zimmertemperatur reagiert — konnte aber eine völlige Umsetzung zur Kaliumsulfat-Borfluorid-Verbindung mit 2 Mol. Borfluorid, wie oben bemerkt, nicht mehr erreicht werden.

Wohl aber läßt sich aus Cäsiumsulfat, das auch gegenüber Schwefeltrioxyd sehr reaktionsfähig ist, bei 250—300° das Diborfluorid,  $Cs_2SO_4 \cdot 2BF_3$ , herstellen. Man wird dieser Verbindung in Übereinstimmung mit den eingangs gemachten Ausführungen die Konstitutionsformel:



zuschreiben müssen.

Natriumsulfat reagiert andererseits mit Borfluorid wieder erheblich träger, und zwar noch träger als Kaliumsulfat. Bei Natriumsulfat war bei etwa 330° bloß eine Aufnahme von 1 Mol. Borfluorid zu erreichen, und diese nur unter besonderen Bedingungen.

Lithiumsulfat schließlich, von dem übrigens ein Pyrosulfat bisher nicht bekannt ist, zeigt selbst unter günstigsten Bedingungen nur mehr eine sehr geringfügige Borfluorid-Aufnahme (unter 0.1 Mol.).

Überblickt man die geschilderten Ergebnisse in der Reihe der Alkalisulfate, so muß festgestellt werden, daß beim Borfluorid, ebenso wie beim Schwefeltrioxyd, die Reaktionsfähigkeit gegenüber den Alkalisulfaten mit wachsendem Atomgewicht und steigendem Ionendurchmesser des in ihnen vorliegenden Alkalimetalls zunimmt.

Außer den Alkalisulfaten wurden noch andere zur Umsetzung mit Schwefeltrioxyd fähige Sulfate auf ihre Reaktionsbereitschaft gegenüber Borfluorid untersucht. Dabei wurden die Erdalkalisulfate als indifferent befunden. Von den Sulfaten des Silbers und einwertigen Thalliums, die sogar 7 Mol. Schwefeltrioxyd aufnehmen können — s. Weber a. a. O.<sup>6)</sup> — vermag nur das dem Kalium- und Cäsiumsulfat isomorphe Thallium-I-sulfat unter Bildung der Verbindung  $Tl_2SO_4 \cdot BF_3$  zu reagieren, nicht aber mehr das dem Natriumsulfat analoge Silbersulfat.

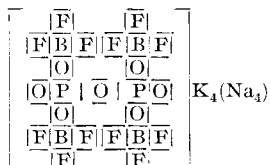
Das chemische Verhalten der genannten Sulfat-Borfluoride weist eindeutig darauf hin, daß es sich hier um wahre Anlagerungsprodukte und nicht etwa um komplizierter zusammengesetzte Reaktionsgemische der Ausgangsstoffe, Sulfat und Borfluorid, handelt. So geben Kaliumsulfat- und Cäsiumsulfat-Borfluorid z. B. beim trocknen Erhitzen ihr Borfluorid wieder vollständig ab. Beim Kaliumsulfat-Borfluorid,  $K_2SO_4 \cdot BF_3$ , beginnt die Zersetzung bei 260°. Ungefähr ebenso hoch liegt übrigens die für die Anlagerung von Borfluorid an Kaliumsulfat günstige Temperatur.

<sup>6)</sup> P. Baumgarten u. E. Thilo, B. **71**, 2596 [1938]. Unter bestimmten Bedingungen — Weber, B. **17**, 2498 [1884] — vermag Kaliumsulfat sogar bis 7 Mol. allernäher locker gebundenes Schwefeltrioxyd aufzunehmen.

Bildungs- und Zersetzungstemperatur liegen also dicht beieinander. Das ist wohl auch der Grund, warum eine Aufnahme von 2 Mol. Borfluorid bei Kaliumsulfat nicht ganz zu erreichen ist. Auch beim Lösen in Wasser zerfällt das Kaliumsulfat-Borfluorid praktisch augenblicklich quantitativ in Sulfat und Borfluorid, welches weiterhin zu Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure hydrolysiert wird.

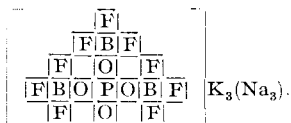
Wie bereits dargelegt, kommt die Bindung von Borfluorid an Sulfate durch ein einsames Elektronenpaar eines Sulfatsauerstoff-Atoms zustande. In gleicher Weise wirksam sind nun auch die einsamen Elektronenpaare von Sauerstoffatomen in Salzen anderer Mineralsäuren. Besonders reaktionsfähig in dieser Hinsicht sind das Natrium- und Kaliumsalz von Ortho- und Pyrophosphorsäure. Dargestellt wurden die Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Kalium- und Natriumpyrophosphat sowie an Trikalium- und Trinatriumorthophosphat.

Die beiden Alkalipyrophosphate nehmen bei einer Temperatur von etwa 400° 4 Mol. Borfluorid auf. In Anlehnung an die oben entwickelten Anschauungen ist anzunehmen, daß sich je 1 Mol. Borfluorid an je 1 Pyrophosphat-Sauerstoffatom anlagert, wobei wohl eine symmetrische Anordnung, entsprechend der Elektronenformel:



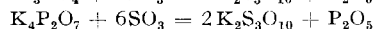
am wahrscheinlichsten ist. Es sei bemerkt, daß es beim Natriumpyrophosphat mitunter gelingt, 5 Mol. Borfluorid anzulagern. Doch scheint hiermit schon eine weitere Umsetzung verbunden zu sein. Auch sonst scheint bei der Bildung der Phosphat-Borfluorid-Anlagerungsprodukte eine gewisse, wenn auch geringfügige Nebenreaktion einherzugehen.

Trikalium- und Trinatriumphosphat addieren bei etwa 400° 3 Mol. Borfluorid unter Bildung von Verbindungen der folgenden Formel:



Bei sehr langer Reaktionsdauer kann, wie z. B. beim Natriumphosphat, auch noch ein viertes Mol. Borfluorid aufgenommen werden.

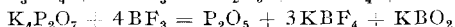
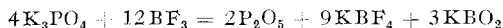
Wie in kürzlich veröffentlichten Untersuchungen<sup>7)</sup> ermittelt wurde, reagieren Kaliumorthophosphat und Kaliumpyrophosphat mit Schwefeltrioxyd in anderer Weise. Es findet im Sinne der Reaktionsgleichungen:



keine Addition von Schwefeltrioxyd statt, vielmehr verdrängt dieses bei genügendem Überschuß unter Abspaltung eines Sauerstoff-Ions und Bildung von Sulfat aus dem Phosphat letzten Endes Phosphorpentoxyd. Es lag nun die Vermutung nahe, daß auch zwischen Borfluorid und den Phosphaten eine entsprechende Umsetzung eintritt, daß also nicht die oben beschriebenen

<sup>7)</sup> P. Baumgarten u. C. Brandenburg, B. **72**, 555 [1939].

Anlagerungsprodukte, sondern Gemische aus Phosphorpentoxyd, Alkaliborfluorid und Alkalimetaborat entstehen, etwa im Sinne der Gleichungen:



Gegen das Eintreten solcher oder ähnlicher Reaktionen sprechen aber eindeutig die experimentellen Befunde. Bei den Umsetzungstemperaturen von 400° müßte Phosphorpentoxyd wegsublimieren (es konnte festgestellt werden<sup>8)</sup>, daß Phosphorpentoxyd im Borfluorid-Strom schon bei etwa 250° flüchtig geht), und die erhaltenen Produkte sollten somit phosphorfrei sein. Da, wie fernerhin ermittelt wurde<sup>8)</sup> und worüber in einer besonderen Mitteilung berichtet werden soll, Metaborate im Borfluorid-Strom unter Flüchtigerwerden von Bortrioxyd quantitativ in Fluoborate übergehen, sollten die schließlich gebildeten Reaktionsprodukte nur aus Fluoboraten bestehen. Tatsächlich haben sie aber in Übereinstimmung mit der Gewichtszunahme nach beendeter Reaktion die analytisch ermittelte Zusammensetzung von Additionsverbindungen aus Phosphat und Borfluorid in den oben angegebenen Verhältnissen. Auch die Leichtlöslichkeit der aus den Kaliumphosphaten erhaltenen Produkte spricht gegen das Vorhandensein des ziemlich schwer löslichen Kaliumfluoborates. Aus den gleichen Gründen entfallen auch alle anderen Reaktionen, die zum Auftreten von Fluoborat und Metaborat führen, wie etwa ein Übergang der angewandten Phosphate in Metaphosphate statt in Phosphorpentoxyd.

Andererseits läßt sich das chemische Verhalten der Umsetzungsprodukte am besten mit ihrer Auffassung als echte Anlagerungsverbindungen aus Phosphat und Borfluorid vereinbaren. So geben ihre in kaltem Wasser erhaltenen und mit verd. Natronlauge vorsichtig neutralisierten Lösungen mit Silbernitrat zunächst keinen oder nur einen schwachen Niederschlag. Bei längerem Stehenlassen fällt aber langsam oder beim Aufkochen sofort ein dicker, gelber Niederschlag von Silberorthophosphat, der sich durch nachträgliche Zugabe von verd. Natronlauge noch verstärken läßt. Auch Lösungen der Pyrophosphat-Borfluorid-Verbindungen verhalten sich ebenso und geben nur gelbes Silberorthophosphat und nicht Silberpyrophosphat. Die Erscheinungen lassen sich so deuten, daß die Anlagerungsprodukte in kaltem Wasser ohne vollständige Hydrolyse löslich sind und kein schwer lösliches Silbersalz zu bilden vermögen. Erst beim Kochen oder längerem Stehenlassen tritt vollständige Abspaltung von Borfluorid ein, und Silberphosphat fällt aus. Da auch aus Lösungen der Pyrophosphat-Anlagerungsverbindungen unmittelbar Silberorthophosphat ausfällt, so wird man annehmen müssen, daß das angelagerte Borfluorid eine Lockerung der Bindungen im Pyrophosphat bedingt und daher leicht eine Hydrolyse von Pyrophosphat zu Orthophosphat eintritt.

Die Abspaltung von Borfluorid aus den Additionsprodukten erfolgt offenbar stufenweise. Frisch bereitete wäßrige Lösungen reagieren nämlich ziemlich sauer; es muß also schon beim Lösen eine beträchtliche Abspaltung von Borfluorid stattfinden. Dabei kommt es aber nicht gleich zur Bildung von Phosphat, denn nach Neutralisieren mit verd. Natronlauge gibt z. B. eine mit Silbernitrat versetzte Lösung des Trinatriumphosphat-Triborfluorides keinen Silberphosphat-Niederschlag. Dieser fällt erst beim Aufkochen, nachdem sämtliches Borfluorid abgespalten worden ist.

<sup>8)</sup> Versuche von W. Bruns.

### Beschreibung der Versuche.

Das zur Verwendung kommende Borfluorid wurde in einem etwa 300 ccm fassenden Glasrundkolben, der in einem ungefähr 270° heißen Sandbad erhitzt wurde, aus einem Gemisch von 40 g Kaliumborfluorid, 8 g Bortrioxyd und 120 ccm konz. Schwefelsäure entwickelt. Der eingeschlossene Verschluss des Kolbens trug ein Steigrohr mit aufgesetztem Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr. Dieses war mit einer Schliff-Gaswaschflasche verbunden, die mit gepulvertem Bortrioxyd bestreute Glaswolle enthielt und in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wurde, wodurch hauptsächlich etwa mitentwickelter Fluorwasserstoff entfernt werden sollte. Von hier aus gelangte das Borfluorid in das beiderseitig mit eingeschliffenen Kappen versehene Reaktionsrohr. Darin befand sich ein Platinschiffchen, das die mit dem Borfluorid in Reaktion zu bringende Substanz in möglichst feiner Verteilung enthielt. Mittels eines über das Reaktionsrohr geschobenen elektrisch beheizten Rohres ließ sich im Reaktionsraum eine Temperatur von maximal 500° erzeugen. Die Temperatur wurde durch Schiebewiderstände reguliert und durch ein in den Stromkreis gelegtes Amperemeter, das zuvor entsprechend geeicht war, gemessen. Den Abschluß der Apparatur machte eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, die zur Aufnahme des überschüssigen Borfluorids diente und verhindern sollte, daß Luftfeuchtigkeit in die Apparatur eindrang. Sämtliche Verbindungen der einzelnen Teile der Apparatur bestanden aus Normal-Glaskliffen. Vor Beginn eines jeden Versuches wurde etwa 10 Min. lang über Phosphorperoxyd getrocknete Luft durch die Apparatur geleitet, wobei gleichzeitig das Reaktionsrohr bei einer Temperatur von 300° ausgeheizt wurde, um letzte Spuren den Glaswänden anhaftender Feuchtigkeit zu vertreiben. Nach Beendigung des Versuches ließ man das Reaktionsprodukt im Borfluorid-Strom erkalten und verdrängte darauf das Borfluorid durch Überleiten trockner Luft.

#### Kaliumsulfat-Borfluorid, $K_2SO_4 \cdot BF_3$ .

Das bei 600° ausgeglühte und fein gepulverte Kaliumsulfat wurde in einem Schiffchen in möglichst dünner Schicht mit Borfluorid zur Reaktion gebracht. Bei Anwendung eines Platin-Schiffchens fand sichtbare Umsetzung statt, nachdem die Temp. im Reaktionsrohr auf 300° gestiegen war. Es bildete sich eine glasklare, dünnflüssige Schmelze, die auch nach Senkung der Temp. flüssig blieb und erst bei etwa 240° erstarrte. Die Reaktionsdauer, die zur Aufnahme von 1 Mol. Borfluorid benötigt wird, richtet sich nach der Menge des angewandten Sulfates, vor allem aber nach der Größe der Oberfläche des bei der Umsetzung entstehenden Schmelzflusses. 0.9712 g  $K_2SO_4$  nahmen bei 310° in 30 Min. 0.3300 g, in weiteren 30 Min. 0.0200 g und in weiteren 60 Min. 0.0314 g, in 2 Stdn. also insgesamt 0.3814 g  $BF_3$  auf. Ber. für Aufnahme von 1 Mol.  $BF_3$ : 0.378 g. In einem anderen Versuch bei der gleichen Temp. wurde von 0.5638 g  $K_2SO_4$  schon in 1 Stde. fast die 1 Mol. entsprechende Menge Borfluorid aufgenommen. Gef. 0.2032 g, ber. 0.219 g.

Eine über 1 Mol. hinausgehende Anlagerung von Borfluorid ist zu erreichen, wenn nach Eintritt der Reaktion von Borfluorid und Kaliumsulfat die anfängliche Umsetzungstemperatur von 300° etwas gesenkt wird. 1 g  $K_2SO_4$  addierten unter diesen Bedingungen bei 270—280° in  $1\frac{3}{4}$  Stdn. 0.64 g  $BF_3$ , d. s. 1.64 Moleküle.

Benutzt man an Stelle eines Platin- ein Porzellan-Schiffchen, so tritt sichtbare Reaktion zwischen Kaliumsulfat und Borfluorid, wie schon früher gefunden<sup>5)</sup>, bei unter 300° liegenden Temp. ein. Als Ursache hierfür ist wohl eine Umsetzung von Borfluorid mit dem Porzellan des Schiffchens anzusehen. Es bilden sich dabei geringe Mengen von Substanzen (Fluoriden),

die eine erleichterte Aufnahme von Borfluorid bewirken. Die für die Umsetzung im Porzellanschiffchen günstige Temp. liegt bei 230—240°.

Als Analysensubstanz wurde ein im Platinschiffchen hergestelltes Produkt verwendet, das genau 1 Mol. Borfluorid aufgenommen hatte. Die einzelnen Bestimmungen wurden hier wie auch bei den folgenden Produkten mit Ausnahme der von Fluor in der früher<sup>5)</sup> angegebenen Weise ausgeführt. Die Fluor-Bestimmung durch Titration mit salzsaurer Zirkonlösung erwies sich bei erneuter Nachprüfung als unbrauchbar, dagegen erhielt man durch Fällung des Fluors als Calciumfluorid gemäß einer Vorschrift von Pflaum und Wenzke<sup>9)</sup> sehr gute Ergebnisse. Man mußte hierzu allerdings erst das Sulfat aus heißer, mit Salzsäure schwach angesäuerter Lösung mit der nach der Schwefelbestimmung genau ber. Menge Bariumchlorid ausfällen. Das Filtrat vom Bariumsulfat-Niederschlag wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und in einer Platinschale auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zur Zerstörung des in der sauren Lösung entstandenen  $\text{BF}_4$ -Komplexes mit 8—10 g Natriumhydroxyd geschmolzen, der Schmelzkuchen in Wasser gelöst und die Lösung nach Zugabe von 15 g Ammoniumchlorid so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerkbar war. Zu der heißen Lösung gab man tropfenweise 10 ccm 2-n. Calciumnitrat-Lösung und, um den Calciumfluorid-Niederschlag leichter filtrierbar zu machen, noch  $\frac{1}{2}$  Tablette eines Filtrierbeschleunigers. Nach 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und Filter mit Niederschlag bei mäßiger Rotglut verascht.

1.3530 g Sbst. (auf 200 ccm Wasser): 20 ccm Lösg.: 0.1306 g  $\text{BaSO}_4$ . — 20 ccm Lösg.: 0.0654 g  $\text{CaF}_2$ . — 20 ccm Lösg.: 6.3 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 0.954 mg B). — 0.2120 g Sbst.: 0.1518 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$  (242.08). Ber. K 32.30, S 13.24, B 4.47, F 23.54.  
Gef. „ 32.13, „ 13.26, „ 4.44, „ 23.52.

Kaliumsulfat-Borfluorid stellt eine weiße, porzellanartig erstarrte Schmelze dar. In Wasser ist es unter Abspaltung von Borfluorid löslich. In der wäßrigen Lösung ließen sich außer Sulfat, Borat, Fluorid bzw. Fluorborat andere Säuren, wie z. B. Fluorsulfonsäure, deren Kaliumsalz möglicherweise bei einer weiteren Umsetzung von Sulfat und Borfluorid in der Schmelze sich hätte bilden können, nicht nachweisen.

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, beginnt die Substanz bei 160° zu sintern, bei 240° tritt Schmelzen ein, und bei 260° beginnt Zersetzung. Erhitzt man stärker, so wird das addierte Borfluorid völlig abgespalten. 0.3010 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$  wurden im Platintiegel 10 Min. lang geglüht. Gewichtsverlust: 0.0846 g. Ber. 0.0843 g.

Wie in der I. Mitteilung beschrieben, soll Kaliumsulfat-Borfluorid beim trocknen Erhitzen ein farbloses, öliges Destillat bilden. Das ist aber nur der Fall, wenn die Substanz zuvor ohne Vorsichtsmaßregeln (Feuchtigkeitsausschluß) gepulvert wird. Wurde nämlich (im Platinschiffchen hergestelltes) Anlagerungsprodukt ohne weiteres in einem vorher ausgeheizten Reagenrohr vorsichtig erhitzt, so trat kein Destillat auf, es entwich nur Borfluorid. Eine zuvor im Porzellanmörser fein gepulverte Probe des gleichen Produktes ergab indes, in derselben Weise erhitzt, neben Borfluorid noch ein farbloses Destillat. Zur näheren Untersuchung wurde eine etwas größere Menge des Destillates durch Erhitzen von im Mörser fein gepulvertem Kaliumsulfat-Borfluorid in einem Säbelkolben, dessen Hals am oberen Ende zugeschmolzen war, hergestellt. In dem durch nasses Filtrierpapier gekühlten Säbel sammelte sich eine kleine Menge einer öligen, an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit an. Bei der fraktionierten Destillation ging nach anfänglichem Absiedeln von Borfluorid fast der größte Teil der Flüssigkeit bei 159°

<sup>9)</sup> Ind. engin. Chem. Analyt. Edit. 4, 392 [1932].

konstant siedend über. Nach Siedepunkt und Analyse handelt es sich um Dioxylfluorbor-säure,  $[(\text{OH})_2\text{F}_2\text{B}]^{\text{H}^{10}}$ .

#### Cäsiumsulfat-Diborfluorid, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$ .

Cäsiumsulfat (im Platinschiffchen) reagiert mit Borfluorid unter Schmelzen der Masse bereits bei  $250^\circ$ . Die Anlagerung wurde bei  $300^\circ$  durchgeführt. Es wurden 2 Mol. Borfluorid aufgenommen. Um diese Aufnahme voll zu erreichen, mußte aber mitunter die Einwirkung von Borfluorid wiederholt vorgenommen werden. 0.5094 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  addierten in etwa 1 Stde. 0.1820 g (ber. 0.191 g)  $\text{BF}_3$ , 0.1270 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  in 45 Min. 0.049 g (ber. 0.048 g)  $\text{BF}_3$ .

0.6652 g Sbst. (auf 100 ccm Wasser): 20 ccm Lösg.: 0.0970 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . — 20 ccm Lösg.: 0.0616 g  $\text{BaSO}_4$ . — 20 ccm Lösg.: 5.6 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 0.954 mg B). — 20 ccm Lösg.: 0.0618 g  $\text{CaF}_2$ .

$\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$  (497.52). Ber. Cs 53.43, S 6.44, B 4.35, F 22.91.

Gef. „ 53.56, „ 6.36, „ 4.02, „ 22.6.

Cäsiumsulfat-Diborfluorid wird als weiße, porzellanartig erstarrte Schmelze erhalten, die in kaltem Wasser unter Zersetzung schwer löslich ist.

Zur Feststellung des Borfluorid-Verlustes beim Glühen wurden 0.3015 g eines Produktes, das der experimentell ermittelten Aufnahme nach 0.078 g  $\text{BF}_3$  enthielt, 10 Min. im Platintiegel gegläht. Gewichtsverlust: 0.0780 g.

#### Natriumsulfat-Borfluorid, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ .

Die Reaktion zwischen Borfluorid und ausgeglühtem Natriumsulfat beginnt unter Schmelzen des Reaktionsproduktes bei  $310^\circ$ ; praktisch wurde sie bei Temperaturen um  $330^\circ$  ausgeführt. Die Borfluorid-Aufnahme erfolgt außerordentlich schwer. Um überhaupt eine Aufnahme von 1 Mol. Borfluorid auf 1 Mol. Natriumsulfat zu erreichen, muß die sich bildende Schmelze zu einer möglichst dünnen Schicht auslaufen können, was durch Umsetzung von nur wenig Sulfat erreicht wird. An Borfluorid wurden z. B. aufgenommen von 0.2010 g (0.2123 g)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $330^\circ$  in 3 Stdn. 0.0950 g (0.0984 g). Ber. für 1 Mol.  $\text{BF}_3$ : 0.096 g (0.1013 g). Das erhaltene Produkt ist eine glasklar erstarrte Schmelze, die in Wasser leicht löslich ist.

0.5778 g Sbst. (auf 100 ccm Wasser): 20 ccm Lsg.: 0.0774 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 20 ccm Lösg.: 0.1294 g  $\text{BaSO}_4$ . — 20 ccm Lösg.: 6.1 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 0.954 mg B). — 20 ccm Lösg.: 0.0644 g  $\text{CaF}_2$ .

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$  (209.87). Ber. Na 21.92, S 15.28, B 5.16, F 27.16.

Gef. „ 21.68, „ 15.37, „ 5.03, „ 27.11.

#### Thallium I-sulfat-Borfluorid, $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ .

Die Reaktion von Thallium I-sulfat mit Borfluorid wurde wie in den vorangehenden Fällen durchgeführt. Sie setzte unter Schmelzen der Masse bei  $250^\circ$  ein und ging bei  $260^\circ$  glatt vonstatten. Es nahmen an Borfluorid auf: 1 g  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  in 30 Min. 0.134 g; 1.1650 g  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  in 35 Min. 0.1550 g. Ber. für 1 Mol.  $\text{BF}_3$  auf 1 Mol.  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ : 0.1343 g bzw. 0.1565 g. Das Produkt ist in Wasser löslich.

1.2212 g Sbst. (auf 250 ccm Wasser): 20 ccm Lösg.: 0.1132 g  $\text{TlI}$ . — 20 ccm Lösg.: 0.0392 g  $\text{BaSO}_4$ . — 60 ccm Lösg.: 5.6 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 0.954 mg B). — 40 ccm Lösg.: 0.0384 g  $\text{CaF}_2$ .

$\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$  (572.66). Ber. Tl 71.38, S 5.60, B 1.89, F 9.95.

Gef. „ 71.48, „ 5.51, „ 1.82, „ 9.57.

<sup>10)</sup> F. J. Sowa, J. W. Kroeger u. J. A. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 454 [1935].

Versuche zur Anlagerung von Borfluorid an Lithiumsulfat, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Silbersulfat.

Lithiumsulfat zeigte, der Einwirkung von Borfluorid bei Temperaturen bis 500° ausgesetzt, keine sichtbare Veränderung. Nach 2 Stdn. hatte 1 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  eine Gewichtszunahme von 0.04 g erfahren, was einer Aufnahme von noch nicht 0.1 Mol.  $\text{BF}_3$  entspricht.

Auch Calciumsulfat ließ unter den gleichen Bedingungen keine sichtbare Reaktion erkennen. Zwar trat eine Gewichtszunahme von etwa 1 % ein, doch hat diese vermutlich ihre Ursache in einer geringfügigen thermischen Zersetzung von Calciumsulfat zu Oxyd, das sich dann mit Borfluorid umsetzt. Bariumsulfat, das bei 500° keine thermische Dissoziation erleidet, zeigte bei der Borfluorid-Behandlung keine Gewichtszunahme.

Der Versuch, Borfluorid an Silbersulfat anzulagern, fiel ebenfalls negativ aus.

### Trikaliumphosphat-Triborfluorid, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{BF}_3$ .

Zur Verwendung kam wasserfreies, vor dem Versuch nochmals ausgeglühtes Trikaliumphosphat. Es reagierte mit Borfluorid im Platinschiffchen ab 330° unter Sinterung und schließlicher Bildung eines klaren Schmelzflusses. Man arbeitete bei 400°, wobei in verhältnismäßig kurzer Zeit 3 Mol. Borfluorid angelagert wurden. So nahmen 0.442 g  $\text{K}_3\text{PO}_4$  in 70 Min. 0.439 g (ber. 0.424 g)  $\text{BF}_3$  auf. Das Reaktionsprodukt stellt eine porzellanartig erstarrte Schmelze dar, die hygroskopisch und in Wasser leicht löslich ist.

Zur Kalium-Bestimmung wurde zunächst im Platintiegel mit Schwefelsäure abgeraucht und dann die Phosphorsäure in bekannter Weise mit Ferrichlorid gefällt, worauf das mit Ammoniak enteisenete Filtrat eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Schwefelsäure und Methanol abgeraucht wurde. Die Phosphor-Bestimmung wurde durch Füllen mit Ammonmolybdat durchgeführt, wobei wegen der Anwesenheit von Fluor die dreifache Menge des sonst zur Fällung benötigten Reagenses zur Anwendung kam<sup>11)</sup>. Zur Durchführung der Fluor-Bestimmung wurde zuvor die Phosphorsäure aus der erst 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzten, stets neutral gehaltenen Lösung als Silbersalz ausgefällt, das schließlich erhaltene Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Ätznatron geschmolzen.

0.3504 g Sbst.: 0.2186 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.1112 g Sbst.: 0.4664 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24  $\text{MoO}_3$ . — 0.1040 g Sbst.: 8.4 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 0.954 mg B). — 0.1740 g Sbst.: 0.1460 g  $\text{CaF}_2$ .

$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{BF}_3$  (415.77). Ber. K 28.21, P 7.46, B 7.81, F 41.13.

Gef. „ 28.00, „ 7.23, „ 7.71, „ 40.84.

Die Versuche über die Beständigkeit des Kaliumphosphat-Triborfluorids in wäßriger Lösung wurden in folgender Weise durchgeführt. Man löst fein gepulverte Substanz in wenig Eiswasser, neutralisiert (gegen Phenolphthalein) mit verd. Natronlauge und versetzt mit Silbernitrat-Lösung. Hierdurch wird nur eine weißlich-gelbe Trübung in der Lösung hervorgerufen. Sodann gibt man Natronlauge hinzu, bis Silberoxyd ausfällt, zentrifugiert, versetzt die klare Lösung noch mit etwas Silbernitrat und erwärmt. Bei vorsichtigem Erwärmen bleibt die Lösung zunächst noch klar, und erst bei beginnendem Sieden fällt sofort ein dicker, gelber Niederschlag, der sich auf Zugabe einiger Tropfen verd. Natronlauge (Neutralisieren der bei der Hydrolyse entstandenen Flußsäure und Borfluorwasserstoffsäure) noch verstärkt.

Beim Glühen gibt das Kaliumphosphat-Triborfluorid nur einen Teil seines Borfluorides wieder ab; offenbar treten bei den hohen Temperaturen

<sup>11)</sup> W. Lange, B. 62, 800 [1929].



weitere Umsetzungen von Phosphat und Borfluorid ein. 0.2460 g Sbst. wurden 10 Min. im Platintiegel geglüht. Gewichtsverlust 0.0806 g, d. s. 67% des vorhandenen gewesenen Borfluorids. Die entstandene glasklare Schmelze ist in Wasser leicht löslich. Beim Versetzen mit Silbernitrat gab die in der Kälte bereitete wäßrige Lösung sofort einen rein gelben Niederschlag. Das nach Neutralisieren (gegen Phenolphthalein) mit verd. Natronlauge erhaltene Filtrat blieb beim Aufkochen, auch nach weiterer Zugabe von Silbernitrat, klar.

#### Trinatriumphosphat-Triborfluorid, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{BF}_3$ .

Das für die Versuche benutzte Trinatriumphosphat wurde durch Entwässern von  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , zuerst bei  $180^\circ$ , dann bei etwa  $800^\circ$ , hergestellt. Im Platinschiffchen dem Borfluorid-Strom ausgesetzt, beginnt es bei  $320^\circ$  zu sintern und bildet bei  $350^\circ$  einen klaren Schmelzfluß. 0.631 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  nahmen bei  $380\text{--}400^\circ$  in 80 Min. 0.812 g  $\text{BF}_3$  auf, d. s. 3 Mol.  $\text{BF}_3$  auf 1 Mol.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (ber. 0.783 g  $\text{BF}_3$ ). Bei genügend langer Reaktionsdauer, wobei zuletzt noch die Temperatur zu steigern ist, werden auch 4 Mol. Borfluorid aufgenommen. 0.5 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zeigten bei mehrmals wiederholter Einwirkung von Borfluorid bei  $390^\circ$  folgende Gewichtszunahmen: nach 1 Stde. 0.697 g, nach weiteren 2 Stdn. 0.003 g, nach abermals 2 Stdn. 0.007 g und nach Steigerung der Temperatur auf  $420^\circ$  in 2 Stdn. 0.036 g, in weiteren 3 Stdn. 0.047 g und nach 2 Stdn. 0.020 g, insgesamt 0.81 g. Das entspricht annähernd einer Aufnahme von 4 Mol.  $\text{BF}_3$  auf 1 Mol.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Ber. 0.83 g. Das erhaltene Produkt wurde nicht weiter untersucht, wohl aber das mit 3 Mol. Borfluorid. Das Triborfluorid wird als teils getrübbte, teils auch glasklare Masse erhalten, die hygroskopisch und in Wasser leicht löslich ist.

0.1426 g Sbst.: 0.0818 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1848 g Sbst.: 0.8650 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24 MoO<sub>3</sub>. — 0.1022 g Sbst.: 9.6 ccm Barytlauge (1 ccm äquiv. 0.954 mg B). — 0.1910 g Sbst.: 0.1820 g  $\text{CaF}_2$ .

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{BF}_3$  (367.47). Ber. Na 18.77, P 8.44, B 8.83, F 46.53.

Gef. „ 18.57, „ 8.07, „ 8.96, „ 46.37.

Die kalt bereitete wäßrige Lösung des Natriumphosphat-Triborfluorids gibt nach Neutralisieren (gegen Phenolphthalein) mit verd. Natronlauge beim Versetzen mit Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag (es entsteht nach einigen Min. nur eine milchige Trübung). Auch hier fällt wie beim Kaliumphosphat-Triborfluorid nach entsprechender Weiterbehandlung erst beim Aufkochen ein dicker, gelber Silberphosphat-Niederschlag. In einem besonderen Versuch wurde die zur Neutralisation nötige Natronlauge bestimmt. 0.2028 g Sbst., in Eiswasser gelöst, verbr. bei schneller Titration rund 15 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge, was ungefähr 3 Säureäquivalenten entspricht.

Beim Glühen gibt Natriumphosphat-Triborfluorid sein Borfluorid ebenfalls nicht völlig ab. Bei 0.2258 g Sbst. betrug die Gewichtsabnahme nach 10 Min. langem Glühen 0.0938 g, d. s. rund 76% des ursprünglich vorhandenen Borfluorids.

#### Natriumpyrophosphat-Tetraborfluorid, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{BF}_3$ .

Das für die Versuche verwandte Natriumpyrophosphat wurde durch Erhitzen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  auf  $800^\circ$  hergestellt. Seine Umsetzung mit Borfluorid beginnt bei etwa  $260^\circ$ , wobei es aber nur zu einem Sintern des Reaktionsgutes kommt. Bildung einer Schmelze erfolgt erst bei etwa  $360^\circ$ .

Bei der praktisch gewählten Reaktionstemperatur von 380—400° wurden in verhältnismäßig kurzer Zeit 4 Mol. Borfluorid von 1 Mol. Pyrophosphat aufgenommen, z. B. von 0.5876 g (0.4987 g)  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in 60 (100) Min. 0.614 g (0.5164 g)  $\text{BF}_3$ . Ber. 0.5991 g (0.5084 g)  $\text{BF}_3$ . Mitunter gelang es auch, eine Aufnahme von 5 Mol. Borfluorid auf 1 Mol. Pyrophosphat zu erzielen. So addierten 1.004 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  bei 380° in 100 Min. 1.2454 g  $\text{BF}_3$  (ber. für 5 Mol.  $\text{BF}_3$ : 1.28 g). Dieser Versuch war aber, selbst unter Einhaltung der gleichen Bedingungen, nicht immer reproduzierbar. Weiteres Überleiten von Borfluorid über das Tetrafluorid führte auch nicht zum Ziel. Zwar erfolgte hierbei noch eine weitere Borfluorid-Aufnahme, doch war sie meist nur gering, und bis zur Erreichung der 5 Mol. Borfluorid entsprechenden Menge wäre eine sehr lange Reaktionszeit erforderlich gewesen.

Das Reaktionsprodukt mit 4 Mol. Borfluorid wird meist als glasig erstarrte Masse erhalten. Es ist hygroskopisch und in Wasser leicht löslich.

Mitunter bleibt ein kleiner Anteil ungelöst. Das gilt besonders für die Produkte, die mehr Borfluorid (5 Mol.) aufgenommen haben. Diese besitzen auch kein glasiges, sondern ein mehr porzellanartiges Aussehen. Die Untersuchung des schwerlöslichen Anteiles, dessen Mengen wechselten und höchstens wenige Prozent betragen haben dürften, zeigte Schwerlöslichkeit auch in heißem Wasser und bei der qualitativen Prüfung Anwesenheit von Natrium, Phosphor, Bor und Fluor (Prüfung durch Flammenfärbung). Bei der Phosphor-Bestimmung erhielt man einen Wert von 26 % P und nach Behandeln des gleichen Produktes mit kochendem Wasser einen solchen von 19.8 % P. Eine weitere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

Analyse und nähere Untersuchung wurden mit dem Tetrafluorid durchgeführt.

0.1636 g Sbst.: 0.0852 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.2560 g Sbst.: 1.6778 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 24  $\text{MoO}_3$ . — 0.0976 g Sbst.: 8.0 ccm Barytflauge (1 ccm äquiv. 0.954 mg B). — 0.1644 g Sbst.: 0.1428 g  $\text{CaF}_2$ .

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{BF}_3$  (537.36). Ber. Na 17.12, P 11.55, B 8.05, F 42.43.

Gef. „ 16.86, „ 11.30, „ 7.82, „ 42.27.

Das Verhalten des Pyrophosphat-Tetraborfluorids in wäßriger Lösung wurde in der gleichen Weise wie bei dem Orthophosphat-Anlagerungsprodukt untersucht. Eine fein gepulverte Probe wird in Eiswasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und mit Silbernitrat im Überschuß versetzt. Es entsteht ein weißlich-gelber Niederschlag, der abzentrifugiert wird. Die klare Lösung trübt sich sofort beim Erwärmen, und beim Aufkochen fällt ein gelber Niederschlag.

Beim Glühen verliert das Tetraborfluorid 83.3% seines Borfluorids. 0.1905 g Sbst. hatten nach 10 Min. langem Glühen einen Gewichtsverlust von 0.0801 g. Das bor- und fluorhaltige glasige Glühprodukt ist in kaltem Wasser klar löslich. Die mit Natronlauge neutralisierte Lösung gibt beim Versetzen mit Silbernitrat sofort einen gelben Niederschlag. Ein weiterer Niederschlag ist nicht mehr zu erhalten. Die alkalisch gemachte und filtrierte Lösung bleibt, auch nach nochmaliger Zugabe von Silbernitrat, beim Aufkochen klar.

Kaliumpyrophosphat-Tetraborfluorid,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{BF}_3$ .

Das verwandte Kaliumpyrophosphat wurde durch Erhitzen von  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  auf 800° hergestellt. Die Reaktion mit Borfluorid setzte bei 360° ein, wobei ein klarer Schmelzfluß entstand. Bei 390° nahmen 0.5436 g  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$

in 60. Min 0.4250 g  $\text{BF}_3$  auf. Da hierbei nicht ganz 4 Mol. Borfluorid aufgenommen waren, so wurde Borfluorid nochmals bei der gleichen Temperatur 30 Min. übergeleitet. Die Borfluorid-Aufnahme betrug dann insgesamt 0.4330 g. Ber. (für 4 Mol.  $\text{BF}_3$ ) 0.4463 g. Man erhielt ein porzellanartig erstarrtes, nicht hygroskopisches Reaktionsprodukt.

0.7188 g Sbst. (auf 250 ccm Wasser): 20 ccm Lösg.: 0.3456 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24  $\text{MoO}_3$ . — 20 ccm Lösg.: 4.4 ccm Barytlaug (1 ccm äquiv. 0.954 mg B). — 60 ccm Lösg.: 0.1332 g  $\text{CaF}_2$ . — 0.1646 g Sbst.: 0.0964 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{BF}_2$  (601.7). Ber. K 25.99, P 10.31, B 7.19, F 37.89.

Gef. „ 26.28, „ 10.36, „ 7.30, „ 37.58.

Das Tetraborfluorid ist in kaltem Wasser bis auf einen kleinen Kalium, Phosphor, Bor und Fluor enthaltenden Anteil löslich. Die wäßrige Lösung gibt bei entsprechender Behandlung mit Silbernitrat die gleichen Fällungsreaktionen in der Kälte und Hitze wie das Natriumpyrophosphat-Tetraborfluorid. Beim Glühen erlitten 0.1310 g Tetraborfluorid einen Gewichtsverlust von 0.0404 g, d. s. 68.4% des vorhanden gewesen Borfluorids.

## 295. Paul Baumgarten und Werner Bruns: Über die Umsetzung von Borfluorid mit Bortrioxyd, Boraten, Carbonaten und Nitraten und zur Kenntnis eines mutmaßlichen Boroxyfluorides ( $\text{BOF}$ )<sub>3</sub>.

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

(Eingegangen am 12. August 1939.)

Bei den Untersuchungen<sup>1)</sup>, Borfluorid an Salze sauerstoffhaltiger Mineral-säuren anzulagern, wurde auch das Verhalten von Alkaliboraten geprüft. Hierbei konnte aber keine Bildung von Anlagerungsverbindungen festgestellt werden; es wurde vielmehr beobachtet, daß Borfluorid aus den erhitzten Boraten Bortrioxyd verdrängt und in eine in der Hitze gasförmige Verbindung überführt, die sich an kälteren Stellen des Reaktionsrohres in zersetzter Form wieder abscheidet. Es wurde daraufhin freies Bortrioxyd auf sein Verhalten im Borfluorid-Strom untersucht und auch hierbei gefunden, daß es in der Hitze flüchtig geht und in der Kälte als festes fluorhaltiges Produkt wieder abgeschieden wird.

Ähnliche Beobachtungen hat vor einiger Zeit O. Ruff<sup>2)</sup> bei Versuchen gemacht, Borfluorid von beigemischtem Siliciumtetrafluorid dadurch zu befreien, daß das Gasgemisch über geschmolzenes Bortrioxyd geleitet und so Siliciumfluorid zu Borfluorid und Siliciumdioxyd umgesetzt wird. Das Borfluorid führt dabei erhebliche Mengen Bortrioxyd zu kälteren Stellen des Reaktionsrohres. Ruff rechnete mit der Möglichkeit, daß sich intermediär eine in der Hitze beständige Verbindung  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{BF}_3$  bildet, die beim Erkalten wieder in ihre Bestandteile zerfällt. Eine Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse herbeizuführen, ist von Ruff nicht versucht worden.

Eine solche Klärung zu erbringen, war nun eines der Ziele vorliegender Arbeit. Über die Ergebnisse der hierzu unternommenen Untersuchungen soll zunächst berichtet werden.

<sup>1)</sup> P. Baumgarten u. H. Hennig, B. **72**, 1743 [1939].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 59 [1932].