

bestimmungen bestätigten dies und führten leider zu dem Resultat, dass der in so mühevoller Weise dargestellte Körper ein Gemenge von Bromkohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd war. Sehr wahrscheinlich rührte der Chlorkohlenoxydgehalt von einer Verunreinigung des zu den Versuchen angewandten Bromoforms mit Chloroform her.

Die Fortsetzung der Arbeit konnte ich äusserer Verhältnisse wegen bisher nicht wieder aufnehmen. Man wird bei den erneuten Versuchen besonders auf die Reinheit der Agentien zu achten haben. Kleinere Mengen von Bromkohlenoxyd werden sich auf diesem Wege dann wohl rein erhalten lassen. Zur Darstellung grösserer Mengen wird sich die Methode niemals eignen.

Leider vereinigen sich Brom und Kohlenoxyd auch im Lichte nur sehr schwierig, so dass es uns früher auf diesem Wege nicht gelingen wollte, nennenswerthe Mengen der gesuchten Verbindung in flüssiger Form zu erhalten.

230. H. Köhler: Ueber das Verhalten von Antimonpentachlorid gegen Phosphortrichlorid.

[Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 21. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer später mitzutheilenden Untersuchung fand ich Veranlassung, das Verhalten von Antimonpentachlorid gegen Phosphortrichlorid, worüber eine Angabe meines Wissens noch fehlt, zu studiren und erlaube mir nachfolgend meine Resultate mitzuthemen:

Verbindungen des Antimonpentachlorids mit den Chloriden des Phosphors sind schon früher von Rudolph Weber¹⁾ dargestellt und beschrieben worden. Durch Einwirkung von überschüssigem Phosphorpentachlorid auf Antimonbutter erhielt er nach der Gleichung: $SbCl_3 + 2PCl_5 = SbCl_5 \cdot PCl_5 + PCl_3$ den Fünffachchlorantimonchlorphosphor als schwammige, gelbe Masse, welche nicht schmelzbar, aber vollkommen flüchtig und sehr hygroskopisch ist. Die gleiche Verbindung erhielt er auch durch direkte Vereinigung von Antimonpentachlorid mit Phosphorpentachlorid.

Das Doppelchlorid, $PCl_3O \cdot SbCl_5$, erhielt Weber beim Vermischen von Phosphoroxychlorid im Ueberschuss mit Antimonpentachlorid, als weisse krystallinische Masse.

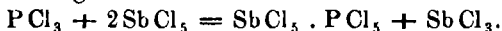
Das Resultat meiner Untersuchung ist ebenfalls das Phosphorantimondecachlorid, $PCl_5 \cdot SbCl_5$, wie es scheint, in reinerem Zustande, als das Weber'sche Präparat und in krystallisirter Form. Die Darstellungsmethode ist kurz folgende:

¹⁾ Pogg. Ann. 125, 78.

Da es sich gezeigt hatte, dass das Antimonpentachlorid sehr heftig auf das Phosphorchlorür reagirt, so dass die Flüssigkeit oft aus dem Gefäss herausgeschleudert wird, wurde nach einem geeigneten Verdünnungsmittel gesucht und dies schliesslich im Chloroform gefunden. Man bringt ein Molekül Phosphorchlorür, verdünnt mit etwa dem fünffachen Volum Chloroform in ein Kölbchen mit Rückflusskühler und Tropftrichter und lässt durch letzteren langsam und unter stetem Abkühlen 2 Moleküle Antimonpentachlorid, ebenfalls in etwa dem fünffachen Volum Chloroform gelöst, zutropfen. Es tritt Wärmentwicklung ein, und die entstehende Verbindung scheidet sich, als in Chloroform unlöslich, sofort als weisses, krystallinisches Pulver aus. Zur Entfernung des gebildeten Antimontrichlorids erwärmt man jetzt einige Zeit auf dem Wasserbad und filtrirt dann rasch vermittelt einer Bunsen'schen Pumpe. Nachdem man noch einige Male mit Chloroform nachgewaschen hat, presst man die Substanz zwischen Filtrirpapier gut ab und befreit sie im trockenen Kohlensäurestrom auf dem Wasserbad von anhängendem Chloroform. So behandelt, stellt sie ein weisses, trockenes Krystallpulver dar, das an der Luft ähnlich wie Phosphorpentachlorid raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht, indem es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit zerfliesst. Die Analyse des Körpers wurde nach der von Weber ¹⁾ angegebenen Methode ausgeführt, indem ich die Substanz mit Weinsäurelösung im geschlossenen Cylinder zersetzte, zunächst das Antimon mit Schwefelwasserstoff präcipitirte und im Filtrat Chlor und Phosphorsäure nach den gewöhnlichen Methoden bestimmte. Ich erhielt dabei folgende Werthe, die mit der Theorie sehr befriedigende Uebereinstimmung zeigen.

Angewandte Substanz	0.6015 g		
Sb S ₃	0.2550 g	Sb	0.1427 g
Ag Cl	1.7070 -	Cl	0.4220 -
Mg ₂ P ₂ O ₇	0.1350 -	P	0.0377 -
	Theorie		Versuch
Sb	23.72 pCt.		23.72 pCt.
P	6.17 -		6.26 -
Cl ₁₀	70.11 -		70.16 -
	100.00		100.14.

Die Resultate dieser Analyse zeigen, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Das Antimontrichlorid fand sich in der That neben etwas unverändertem Phosphorchlorür in der Verdünnungs- und Waschlöslichkeit. Durch beide Reactionen, einerseits die von Antimonpentachlo

¹⁾ A. a. O.

rid auf Phosphorchlorür, und andererseits die von Phosphorpentachlorid auf Antimonchlorür, werden die annähernd gleichen Affinitätsverhältnisse des Chlors zum Phosphor und Antimon sehr bezeichnend zum Ausdruck gebracht. Das Phosphorpentachlorid verbindet sich nicht mit dem Antimonchlorür, sondern giebt an dasselbe Chlor ab, es destillirt Dreifachchlorphosphor über und das dabei entstandene Antimonsuperchlorid verbindet sich mit unverändertem Phosphorsuperchlorid zum Doppelchlorid $P Cl_5 \cdot Sb Cl_5$ ¹⁾. Genau dieselbe Reaktion erfolgt auch bei der Einwirkung von Antimonsuperchlorid auf Phosphorchlorür.

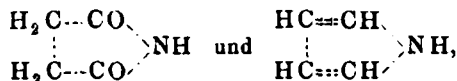
Zur Darstellung des Phosphorantimondecachlorids empfiehlt sich die von mir angegebene Methode, weil man dabei ein sehr reines und krystallisirtes Produkt erhält, während nach den Methoden von Weber nur eine schwammige, gelbe Masse resultirt. Die Eigenschaften meines Präparats kommen in allen Stücken überein mit denen, welche Weber für das von ihm erhaltene Doppelchlorid angiebt. Es zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an, ist nicht schmelzbar und verflüchtigt sich beim stärkeren Erhitzen vollkommen. Dabei scheint theilweise Dissociation einzutreten; es tritt bemerkbarer Chlorgeruch auf, und im Zersetzungsprodukt des Sublimats mit Wasser erhält man sehr deutliche Reaktion auf phosphorige Säure. Die nicht sublimirte Substanz zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Wärmeentwicklung, indem sich Antimonsäure abscheidet. Im Filtrat davon lässt sich keine Spur phosphoriger Säure nachweisen.

Delft, am 19. April 1880.

231. Chichester A. Bell: Einwirkung von Zink auf Succinimid.

(Eingegangen am 21. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Formel des Succinimids unterscheidet sich von der des Pyrrols nur durch den Mehrgehalt von zwei Atomen Sauerstoff, und wenn man die grosse Aehnlichkeit der Constitutionsformeln dieser beiden Körper,



in Betracht zieht, so scheint es sehr wahrscheinlich, dass eine Umwandlung des einen in den anderen Körper mit Hülfe von Zinkstaub gelingen muss, obgleich ein solcher Vorgang nothwendigerweise von einer Umlagerung des Sauerstoffs von dem einen an ein anderes Kohlenstoffatom begleitet ist.

¹⁾ Weber, a. a. O.