

schlag aus. In diesem Verhalten zeigt sich eine gewisse Fähigkeit des dreiwertigen Thalliums zur Bildung complexer Ionen, die sonst nur andeutungsweise auftritt. Hiermit schliesst sich das Thallium in seinem chemischen Verhalten an das Aluminium, Eisen und Chrom an, deren Oxalate ebenfalls zur Bildung complexer Verbindungen besonders neigen. Eine gründliche Untersuchung der Thallidoppeloxalate, mit der wir beschäftigt sind, wird zeigen, wie weit sich Analogien hier verfolgen lassen. In dieser Beziehung verspricht auch eine experimentelle Bearbeitung der bisher noch überhaupt nicht untersuchten Doppelcyanide, die ebenfalls von uns in Angriff genommen worden ist, interessante Aufschlüsse. Wir möchten zum Schluss die Bitte aussprechen, uns dieses Gebiet zur weiteren Bearbeitung überlassen zu wollen.

Nach Fertigstellung des Manuscriptes dieser Mittheilung kam die Abhandlung von W. O. Rabe und H. Steinmetz¹⁾ »Ueber Thallioxalate« zu unserer Kenntniss. Wir wollen an dieser Stelle auf eine vergleichende Discussion der Resultate nicht eingehen. Soweit dieselbe nicht über die von uns mitgetheilten Ergebnisse hinausgehen, decken sie sich im Allgemeinen mit unseren Beobachtungen.

Wissenschaftl.-Chem. Laborat. Berlin N.

54. R. F. Weinland und C. Feige: Ueber Halogendoppelsalze vom fünfwerthigen Antimon und eine ihnen zu Grunde liegende Säure.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 7. Januar 1903.)

Ueber einige Doppelsalze des Antimonpentachlorids mit Alkali- und Erdalkali-Chloriden hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Fr. Schlegelmilch²⁾ in diesen Berichten eine vorläufige Mittheilung gemacht. Kurze Zeit darauf veröffentlichten A. Rosenheim und W. Stellmann³⁾ die Beobachtung von Doppelsalzen des Antimonpentachlorids mit Chloriden organischer Basen.

Wir haben die Untersuchung jener Salze fortgesetzt und berichten im Folgenden über deren Resultate.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4447 [1903].

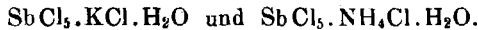
²⁾ Diese Berichte 34, 2633 [1901].

³⁾ Ebenda 34, 3377 [1901].

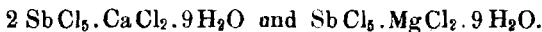
Den Doppelsalzen waren damals folgende Formeln beigelegt worden:

1. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SbCl}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{K}(\text{NH}_4)\text{Cl}$,
2. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SbCl}_4(\text{OH}) \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,
3. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SbCl}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

Diese Salze enthalten Wasser; Bestimmungen desselben, die damals nicht gemacht worden waren (siehe unten S. 251) — der Wassergehalt wurde aus der Differenz berechnet —, ergaben indessen beim Kaliumsalz grössere Werthe, als der obigen Formel entspricht. Ausserdem fand sich, dass käufliches Antimonpentachlorid stets in erheblicher Menge Antimontrichlorid¹⁾ enthält. Hierdurch ist die Möglichkeit einer Verunreinigung der Salze mit solchen vom Antimontrichlorid gegeben; es wurde deshalb bei der Neudarstellung der Salze jeweils Chlor in die Lösungen geleitet. So erhaltene, vorzüglich krystallisirte Salze wiesen, wie bemerkt, einen höheren Gehalt an Wasser auf, sie enthielten etwas mehr Chlor und etwas weniger Antimon. Das Verhältniss vom Antimon zum Kalium war dasselbe wie früher. Es kommen ihnen nunmehr folgende einfachere Formeln zu:



Das Calcium- und Magnesium-Salz, deren erneute Analyse nur einen grösseren Gehalt an Chlor, die anderen Bestandtheile aber in derselben Menge wie früher aufwies, müssen jetzt folgendermaassen formulirt werden:



Ausserdem wurden noch folgende Salze dargestellt:

- | | |
|---|---|
| 1. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{RbCl}$, | 5. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{FeCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, |
| 2. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, | 6. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, |
| 3. $2 \text{SbCl}_5 \cdot \text{BeCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, | 7. $3 \text{SbCl}_5 \cdot \text{CrCl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. |
| 4. $3 \text{SbCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, | |

Rosenheim und Stellmann (siehe oben) fanden bei den von ihnen erhaltenen Doppelsalzen des Antimonpentachlorids mit organischen Basen folgende abweichende Zusammensetzung: $2 \text{SbCl}_5 \cdot 3 \text{HCl}$. Pyridin (Chinolin, Dimethylanilin).

Ausser den Pentachloriddoppelsalzen haben wir noch solche des Pentabromids dargestellt und zwar:

¹⁾ Zum Nachweis dieses übersättigten wir das betreffende Chlorid mit Kalilauge, erwärmten bis die Antimonsäure und event. antimonige Säure gelöst waren, fügten nach dem Erkalten wenig Ammoniak und dann Silbernitrat hinzu: Entsteht eine schwarze Färbung oder ein schwarzer Niederschlag, so ist dreiwertiges Antimon vorhanden.

- | | |
|--|--|
| 1. $\text{SbBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, | 5. $3 \text{SbBr}_3 \cdot 2 \text{BeBr}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. |
| 2. $\text{SbBr}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, | 6. $2 \text{SbBr}_3 \cdot \text{NiBr}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, |
| 3. $2 \text{SbBr}_3 \cdot 3 \text{CsBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, | 7. $5 \text{SbBr}_3 \cdot 2 \text{AlBr}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, |
| 4. $\text{SbBr}_3 \cdot \text{LiBr} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, | 8. $3 \text{SbBr}_3 \cdot \text{FeBr}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. |

Auch fanden wir, dass eine Verbindung des bis jetzt unbekanntes Antimonpentabromids mit 1 Mol. Bromwasserstoff und 3 Mol. Wasser, d. h. eine Metabromantimonsäure, $\text{SbBr}_3\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sich leicht darstellen lässt.

Die ersten Antimonpentabromiddoppelsalze haben Rosenheim und Stellmann¹⁾ beobachtet, und zwar mit organischen Basen: $\text{SbBr}_3 \cdot \text{HBr} \cdot 2 \text{Pyridin}$.

Zur Darstellung der Chloridsalze fügt man die Lösung des positiven Chlorids in wenig verdünnter Salzsäure zum Antimonpentachlorid, setzt event. noch soviel verdünnte Salzsäure hinzu, dass sich aus der bei der Mischung heiss gewordenen Lösung beim Erkalten kein Salz abscheidet, leitet in dieselbe Chlor bis zur Sättigung, um das vorhandene Antimontrichlorid in Pentachlorid zu verwandeln, und lässt langsam über Schwefelsäure krystallisiren. Von den in Salzsäure schwer löslichen Chloriden (wie Chlorkalium, Chlorammonium) setzt man zu 1 Mol. Antimonpentachlorid nur etwa $\frac{1}{4}$ Mol., sonst erhält man leicht ein damit verunreinigtes Doppelsalz; auch so kommt es vor, dass die erste geringe Krystallisation noch mit kleinen Mengen dieser Chloride vermischt ist. Ist dagegen das positive Chlorid in Salzsäure leicht löslich (wie Chlormagnesium, Ferrichlorid), so kann man die für die Formel des Doppelsalzes berechnete Menge anwenden, aber man erhält in diesem letzteren Falle meistens dasselbe Doppelsalz, auch wenn die Componenten in anderer Menge zusammengebracht werden. Bei den beiden Chromichloridsalzen hängt es dagegen von dem Mengenverhältniss der Componenten ab, welches der beiden Salze sich ausscheidet.

Die Antimonpentachloriddoppelsalze lassen sich aber auch darstellen mittels einer Lösung von Antimonsäure in concentrirter Salzsäure. Diese Methode hat den Vortheil, dass kein dreiwertiges Chlorid vorhanden ist.

Am einfachsten stellt man indessen diese Doppelsalze dar, indem man eine Lösung von Antimontrichlorid (bezw. von Antimontrioxyd in

¹⁾ Da der Eine von uns mit der Untersuchung anorganischer Halogen-doppelsalze vom 5-werthigen Antimon schon vor dem Erscheinen der Abhandlung von Rosenheim und Stellmann beschäftigt war, glauben wir auch nach der Veröffentlichung der beiden Autoren über organische Antimon-halogeniddoppelsalze unsere Arbeit, welche, dem ursprünglichen Programm gemäss, anorganische Doppelsalze betrifft, fortsetzen zu dürfen.

Salzsäure) und dem positiven Chlorid in verdünnter Salzsäure mit Chlor, sättigt.

Manche positive Chloride scheinen zur Doppelsalzbildung mit Antimonpentachlorid nicht geneigt zu sein, einige, weil sie in Salzsäure schwer löslich sind, (wie Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorstrontium), andere, wie fast sämtliche Chloride 2-werthiger Schwermetalle (Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber-, Mangan-, Kobalt-Chlorid, ausgenommen Nickelchlorid), aus nicht ersichtlichen Gründen. Dagegen sind die Chloride mancher 3-werthiger Metalle ausgezeichnet befähigt, sich mit Antimonpentachlorid zu verbinden.

Die Antimonpentachloriddoppelsalze besitzen die grünlich-gelbe Farbe des Chlors, wenn das positive Chlorid an sich farblos ist, sonst weisen sie die Farbe dieses Letzteren auf. Sie zeigen zum Theil sehr gutes Krystallisationsvermögen; Hr. Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, einige derselben durch Hrn. Steinmetz messen zu lassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank ausdrücken. Sie sind alle mehr oder weniger hygroskopisch; über Schwefelsäure verwittern die wasserhaltigen allmählich. Wasser zersetzt die Salze mehr oder weniger rasch; nur wenige (wie die Alkali- und Erdalkali-Salze) lösen sich darin zunächst klar, aber beim Stehen der Lösung oder beim Erwärmen derselben tritt völlige Zersetzung des Antimonpentachlorids unter Abscheidung von Antimonsäure ein. Die Lösungen reagiren von Anfang an, auch wenn sie zunächst klar sind, sauer; die Salze erleiden also hydrolytische Spaltung. In verdünnter Salzsäure sind alle löslich, doch lassen sich nur diejenigen daraus umkrystallisiren, welche, wie das Ferrisalz, ein in Salzsäure leicht lösliches, positives Chlorid enthalten; im anderen Falle, wie zum Beispiel beim Kalium- und Ammonium-Salz, scheidet sich dieses aus.

Zur Darstellung der Bromiddoppelsalze

löst man Antimontribromid in möglichst wenig rauchender Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.49, fügt das betreffende positive Bromid in ähnlichem molekularem Verhältniss, wie bei den Chloriden, in wenig concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst, hinzu und vermischt schliesslich mit Brom in grossem Ueberschuss. Beim Verdunsten dieser Lösungen über Schwefelsäure erhält man dann die Pentabromidsalze. Die Darstellung eines Doppelsalzes mit dem Bromid eines 2-werthigen Metalles gelang nur beim Nickel und Beryllium, die eines solchen mit einem 3-werthigen Metall nur beim Aluminium und Eisen.

Fügt man zu der Lösung des Antimontribromids in Bromwasserstoffsäure lediglich einen grossen Ueberschuss von Brom, so erhält man die oben erwähnte Metabromantimonsäure.

Bei den Versuchen, ein Doppelsalz des Rubidiumbromids mit Antimonpentabromid darzustellen, wurde auch bei grossem Ueberschuss an Brom immer nur ein Tetrabromiddoppelsalz, $\text{SbBr}_4 \cdot 2\text{RbBr}$, erhalten.

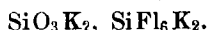
Die Zusammensetzung (siehe oben S. 246) des Kalium-, Ammonium- und Lithium-Salzes ist dieselbe, wie die der entsprechenden Chlorsalze; alle übrigen Salze weisen eine andere Formel auf.

Die Metabromantimonsäure, sowie die Pentabromiddoppelsalze sind sämmtlich schwarz und nur in ganz dünner Schicht tief dunkelroth durchscheinend. Sie krystallisiren zwar sehr gut, sind aber wesentlich unbeständiger als diejenigen des Pentachlorides. Die meisten erleiden auch in trockner Luft nach einiger Zeit völlige Dissociation in Brom, das sich verflüchtigt, und in zurückbleibendes, meist gelbes Tribromiddoppelsalz. In gewöhnlicher Luft werden alle feucht und erleiden dann dieselbe Zersetzung. Wasser zersetzt alle sogleich völlig unter Abscheidung von Antimonsäure. Auch die Metabromantimonsäure giebt leicht an der Luft Brom ab und ist sehr zerfliesslich.

Beständiger als die Pentabromiddoppelsalze ist das Rubidiumbromid-Antimon-tetrabromid, $\text{SbBr}_4 \cdot 2\text{RbBr}$; dieses zerfällt an der Luft nur sehr langsam in Tribromiddoppelsalz und Brom, auch ist es nur sehr wenig hygroskopisch.

Es sei erwähnt, dass vom vierwerthigen Antimon noch 2 Doppelsalze des Antimontetrachlorids bekannt sind, nämlich das von Setterberg¹⁾, sowie von Wells und Metzger²⁾ dargestellte, in schwarzen Octaëdern krystallisirende Cäsiumsalz, $\text{SbCl}_4 \text{Cs}_2$, und das von Boseck³⁾ beobachtete citronengelbe Kaliumsalz $2\text{SbCl}_4 \cdot 3\text{KCl}$, welches aus einer mit Hilfe von Kaliumchlorat bereiteten Lösung von Antimon in Salzsäure sich ausgeschieden hatte; Versuche Bosecks, dieses Salz aus Antimonpentachlorid, Antimontrichlorid und Kaliumchlorid darzustellen, waren erfolglos.

Ein einheitliches Bild von der Constitution der Antimon-Pentachlorid- und -Pentabromid-Doppelsalze lässt sich durch die Annahme gewinnen, dass sie Antimoniate darstellen, deren Sauerstoff durch die äquivalente Menge Chlor oder Brom ersetzt ist, entsprechend etwa der Auffassung der kieselflussauren Salze als Silicate, deren Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist:

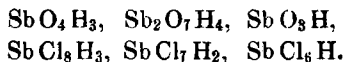


¹⁾ S. unten S. 252.

²⁾ Americ. Chem. J. 26, 286 [1901]; Chem.-Ztg. 1901, Rp. 8, 281.

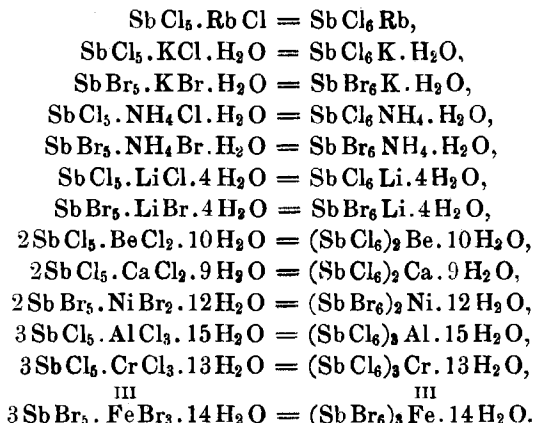
³⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 516 [1895]; Gmelin-Kraut II, 2, 885.

Die Doppelhalogenide würden sich demnach von Chlor-, bezw. Brom-Antimonsäuren ableiten, welche der Ortho-, Pyro- und Meta-Antimonsäure entsprechen:

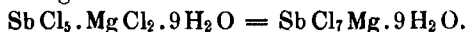


Mit Ausnahme weniger Doppelsalze liegen allen von uns beobachteten diese drei Säuren zu Grunde, und zwar weitaus den meisten die Metasäure, von der sich, wie bekannt, auch die Mehrzahl der Antimoniate mit 1- und 2-werthigen Metallen ableitet¹⁾. Auch gelang es, wie schon mitgetheilt, die Metabromantimonsäure selbst darzustellen.

Folgende Doppelsalze leiten sich von der Metachlor- resp. Metabrom-Antimonsäure ab:

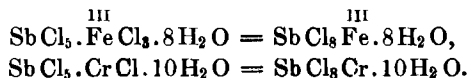


Von der Pyroantimonsäure leitet sich nur das ausgezeichnet krystallisirende Magnesiumsalz ab:



Es sei bemerkt, dass das krystallisirte Magnesiumantimoniat ein Metasalz vorstellt: $(\text{Sb O}_3)_2 \text{ Mg} \cdot 10$, resp. $\cdot 12 \text{ H}_2 \text{ O}$ ²⁾.

Von der Orthoantimonsäure kennt man ausschliesslich ein Ferri- und Aluminium-Salz. Es ist bemerkenswerth, dass von uns Chlorderivate dieser Säure ebenfalls nur beim 3-werthigen Eisen und 3-werthigen Chrom beobachtet wurden:



Die Basicität der Antimonsäure bleibt somit im Ganzen dieselbe, wenn ihr Sauerstoff durch Chlor oder Brom, oder, wenn man

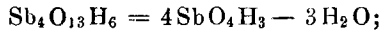
¹⁾ Gmelin-Kraut II, 2, 789.

²⁾ Gmelin-Kraut II, 2, 907.

die von Marignac¹⁾ entdeckten Fluorantimoniate betrachtet, auch durch Fluor ersetzt wird; den Letzteren liegen die Meta- und Pyrofluorantimonsäure, SbFl_6H und SbFl_7H_2 , zu Grunde.

Von den durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel entstehenden Sulfantimonsäuren kennt man dagegen bekanntlich nur Salze der Orthosäure SbS_4H_3 .

Das Cäsiumbromid-Antimonpentabromid zeigt die Zusammensetzung $2\text{SbBr}_5 \cdot 3\text{CsBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — analog den von Rosenheim und Stellmann aufgefundenen Doppelsalzen des Antimonpentachlorids mit Pyridinhydrochlorat und anderen Basen: $2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{Pyr} \cdot \text{HCl}$ — und die zu Grunde liegende Antimonsäure ist:



auch von dieser Säure sind Salze bekannt: Kupfer- und Blei-Antimoniat zeigen nach Beilstein und von Blaese²⁾ diese Zusammensetzung: $\text{Sb}_4\text{O}_{13}\text{Cu}_3(\text{Pb}_3)$.

Das Doppelsalz des Berylliumbromids, $3\text{SbBr}_5 \cdot 2\text{BeBr}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, und das des Aluminiumbromids, $5\text{SbBr}_5 \cdot 2\text{AlBr}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, zeigen dagegen eine complicirte Zusammensetzung.

Es sei noch bemerkt, dass wir nur beim Chrom Salze verschiedener Chlorantimonsäuren beobachteten; alle anderen lieferten, auch wenn die Componenten in den verschiedensten Mengenverhältnissen zusammengebracht wurden, immer nur das Salz einer Säure.

Im Folgenden sind die einzelnen Salze beschrieben:

I. Salze von Chlorantimonsäuren.

1. Kaliummetachlorantimoniat, $\text{SbCl}_6\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Man verfährt zur Darstellung dieses Salzes, wie oben S. 246 beschrieben, am einfachsten, indem man vom Antimontrichlorid ausgeht und auf 4 Mol. von ihm 1 Mol. Chlorkalium zusetzt und die Lösung mit Chlor sättigt.

Das Salz bildet blass grünlichgelbe, unregelmässige, sechsseitige, dicke Platten. Ueber seine Krystallform theilt uns H. Steinmetz das Folgende freundlichst mit:

»Krystallsystem: Rhombisch.

$$a:b:c = 0.8889:1:0.7794.$$

Oktaëderähnliche Combination von $\{110\}$ und $\{011\}$.

Gem. Ber.

$$m:m = (110):(\bar{1}\bar{1}0) = *83^\circ 16' \quad \text{—}$$

$$m:q = (110):(011) = *65^\circ 54' \quad \text{—}$$

$$q:q = (011):(011) = 75^\circ 59' \quad 75^\circ 52'$$

Ebene der optischen Axen ist $\{011\}$.

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch.*

¹⁾ Ann. d. Chem. 145, 239.

²⁾ Chem. Centralblatt 1889, I, 803; 1890, I, 350.

An der Luft zieht es allmählich Wasser an und wird feucht. Ueber Schwefelsäure oder Chlorcalcium verwittert es langsam. Wasser löst zunächst klar, aber beim Stehen trübt sich die Lösung allmählich, rascher beim Erwärmen unter Abscheidung von Antimonsäure.

0.2670 g Sbst.: 0.5858 g AgCl¹⁾. — 1.0498 g Sbst.: 0.6242 g Antimonsulfid + S, wovon 0.4598 g = 0.3370 g Sb₂S₃. — 1.0498 g Sbst.: 0.2320 g K₂SO₄. = 0.5086 g Sbst.: 0.0276 g H₂O²⁾. — 0.3364 g Sbst.: 0.7396 g AgCl. — 0.6380 g Sbst.: 0.3902 g Antimonsulfid + S, wovon 0.2952 g = 0.2904 g Sb₂S₃. — 0.4644 g Sbst.: 0.0224 g H₂O.

SbCl₆K.H₂O. Ber. Sb 30.83, Cl 54.52, K 10.03, H₂O 4.62,
Gef. » 31.13, 30.99, » 54.25³⁾, 54.36, » 9.9, » 5.4, 4.8.

2. Ammoniummetachlorantimoniat, SbCl₆(NH₄).H₂O. Entspricht nach Darstellung und Eigenschaften völlig dem Kaliumsalz, mit welchem es auch isomorph ist.

Ueber seine Krystallform berichtet H. Steinmetz:

»Krystallsystem: Rhombisch.

a:b:c = 0.8909:1:0.7846.

Derselbe Habitus wie das Kaliumsalz.

	Gem.	Ber.
m:m = (110):(110) =	*83° 32'	—
m:q = (110):(011) =	*65° 57'	—
q:q = (011):(011) =	76° 18'	75° 32'

Ebene der optischen Axen ist {001}.

Muscheliger Bruch«.

0.5682 g Sbst.: 1.3070 g AgCl. — 0.8980 g Sbst.: 0.5350 g Antimonsulfid + S, wovon 0.4008 g = 0.3096 g Sb₂S₃. — 1.1984 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak, welche 15.7 ccm einer Schwefelsäure sättigte, von der 1000 ccm 10.116 g (SO₄H₂ enthielten. — 0.1982 g Sbst.: 0.4564 g AgCl. — 0.7424 g Sbst.: 0.4662 g Antimonsulfid + S, wovon 0.4252 g = 0.3106 g Sb₂S₃.

SbCl₆(NH₄).H₂O. Ber. Sb 32.59, Cl 57.63, NH₄ 4.9, H₂O 4.88.
Gef. » 32.87, 32.77, » 56.88, 56.94, » 4.9, » —

3. Rubidiummetachlorantimoniat, SbCl₆Rb. Man stellt dieses Salz wie die beiden vorhergehenden dar. Es ist im Gegensatz

¹⁾ Chlor und Brom lassen sich in diesen Salzen aus der mit Weinsäure versetzten, salpetersauren Lösung mit Silbernitrat fallen.

²⁾ Zur Bestimmung des Wassers wurden die Salze im Porzellanschiffchen mit Bleioxyd vermischt, Eisenpulver darübergeschichtet, das Ganze mit Bleioxyd bedeckt und das beim Erhitzen ausgetriebene Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

³⁾ Die Werthe des Chlors und ebenso diejenigen des Broms sind bei allen Salzen zu niedrig; dieses mag von einer geringen, durch den Wasserdampf der Luft bewirkten, hydrolytischen Spaltung der Verbindungen herrühren.

zu diesen wasserfrei und durchaus analog dem von Setterberg¹⁾ dargestellten Cäsiumsalz. Es bildet dünne, unregelmässig sechsseitige, gelbgrüne Täfelchen. Ueber seine Krystallform theilt H. Steinmetz Folgendes mit:

»Krystallsystem: Rhombisch.

a : b : c = 0.6719 : 1 : 0.8136.

Combination von {110} und {011}; tafelig nach {011}.

	Gem.:	Ber.:
m : m = (110) : (110) =	*67° 48'	—
m : q = (110) : (011) =	*69° 24'	—
q : q = (011) : (011) =	78° 16'	78° 18'

Ebene der optischen Achsen {001}.

Muscheliger Bruch.«

I. 0.2532 g Sbst.: 0.5132 g AgCl. — 0.4564 g Sbst.: 0.3668 g Antimonsulfid + S, wovon 0.3010 g = 0.1508 g Sb₂S₃. — 0.4564 g Sbst.: 0.1434 g Rb₂SO₄.

II. 0.1906 g Sbst.: 0.3858 g AgCl. — 1.3642 g Sbst.: 0.7664 g Antimonsulfid + S, wovon 0.6172 g = 0.4456 g Sb₂S₃. — 0.4518 g Sbst.: 0.1446 g Rb₂SO₄.

SbCl₆Rb. Ber. Sb 28.75, Cl 50.84, Rb 20.41,
Gef. » 28.76, 28.98, » 50.22, 50.05, » 20.1, 20.5.

4) Lithiummetachlorantimoniat, SbCl₆Li.4 H₂O.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man die Componenten im Verhältniss 1 : 1 und verfährt im Uebrigen wie bei den beschriebenen Salzen.

Es bildet rechtwinklig vierseitige, sehr hygroskopische Tafeln.

I. 0.3548 g Sbst.: 0.7352 g AgCl. — 0.8776 g Sbst.: 0.4830 g Antimonsulfid + S, wovon 0.4502 g = 0.3330 g Sb₂S₃. — 0.8776 g Sbst.: 0.1176 g Li₂SO₄. — 0.5692 g Sbst.: 0.1040 g H₂O.

II. 0.5410 g Sbst.: 1.1214 g AgCl. — 0.5520 g Sbst.: 0.3032 g Antimonsulfid + S, wovon 0.2768 g = 0.2064 g Sb₂S₃. — 0.5520 g Sbst.: 0.0750 g Li₂SO₄.

SbCl₆Li.4 H₂O.

Ber. Sb 29.19, Cl 51.61, Li 1.71, H₂O 17.49.
Gef. » 29.08, 29.24, » 51.24, 51.25, » 1.71, 1.73, » 18.3.

5) Berylliummetachlorantimoniat, (SbCl₆)₂Be.10 H₂O.

Man löst die Componenten, Antimonpentachlorid und Berylliumchlorid, im molekularen Verhältniss von 1 : 1.5.

Das Salz stellt kleine, gelbliche, sehr kyroskopische Nadeln dar.

¹⁾ Oefersigt K. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar, 1882, 6, 27; vergl. vorläufige Mittheilung von Weinland und Schegelmilch (s. oben S. 244).

I. 0.2700 g Sbst.: 0.5396 g AgCl. — 0.8096 g Sbst.: 0.5342 g Antimonsulfid + S, wovon 0.4706 g = 0.2802 g Sb_2S_3 . — 0.8096 g Sbst.: 0.0294 g BeO. — 0.6356 g Sbst.: 0.1376 g H_2O .

II. 0.3152 g Sbst.: 0.6308 g AgCl. — 0.6426 g Sbst.: 0.4020 g Antimonsulfid + S, wovon 0.3738 g = 0.2366 g Sb_2S_3 . — 0.6426 g Sbst.: 0.0198 g BeO.

$(SbCl_6)_2Be \cdot 10 H_2O$.

Ber. Sb 28.13, Cl 49.75, Be 1.06, H_2O 21.06.

Gef. » 28.07, 28.29, » 49.42, 49.48, » 1.31, 1.12, » 21.6.

6) Magnesiumpyrochlorantimoniat, $SbCl_7Mg \cdot 9 H_2O$.

Das Salz krystallisirt sehr leicht aus Lösungen, welche die Componenten Antimonpentachlorid und Chlormagnesium in den molekularen Verhältnissen 1:1 bis 1:1/3 enthalten.

Es bildet grünlichgelbe, taflige, hygroskopische Krystalle.

Ueber seine Krystallform berichtet H. Steinmetz:

»Triklin. a : b : c = 0.7144 : 1 : 2.595.

$\alpha = 100^\circ 22'$; $\beta = 88^\circ 08'$; $\gamma = 91^\circ 16'$.

Die Krystalle sind taflig nach {100} ausgebildet.

Beobachtete Flächen: a = {100}; $\mu = \{1\bar{1}0\}$; m = {110}; w = $\{\bar{1}\bar{1}\}$; o = {111}.

Beobachtet: Berechnet:

$\mu : a = (110) : (100) =$	$*69^\circ 39'$	—
a : m = (100) : (110) =	$*61^\circ 37'$	—
a : w = (100) : (111) =	$*76^\circ 15'$	—
a : o = (100) : (111) =	$*75^\circ 30'$	—
m : o = (110) : (111) =	$*57^\circ 25'$	—
m : b = (110) : (010) =	—	$27^\circ 06'$
o : w = (111) : (111) =	$58^\circ 05'$	$59^\circ 40'$.

Die Krystalle sind hygroskopisch und gaben deshalb nur sehr schlechte Reflexe.

Auf a ist die Auslöschungskante ca. 10° zur Prismenkante. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.«

I. 0.2920 g Sbst.: 0.5208 g AgCl. — 0.6318 g Sbst.: 0.2590 g Antimonsulfid + S, wovon 0.2392 g = 0.1770 g Sb_2S_3 . — 0.6318 g Sbst.: 0.1258 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.8316 g Sbst.: 0.2382 g H_2O .

II. 0.4766 g Sbst.: 0.8508 g AgCl. — 0.7122 g Sbst.: 0.2768 g Antimonsulfid + S, wovon 0.2538 g = 0.1968 g Sb_2S_3 . — 0.7122 g Sbst.: 0.1420 g $Mg_2P_2O_7$.

$SbCl_7Mg \cdot 9 H_2O$.

Ber. Sb 21.68, Cl 44.72, Mg 4.39, H_2O 29.21.

Gef. » 21.67, 21.67, » 44.10, 44.14, » 4.35, 4.36, » 29.7.

7) Calciummetachlorantimoniat, $(SbCl_6)_2Ca \cdot 9 H_2O$.

Dieses Salz krystallisirt ausgezeichnet aus einer Lösung der Componenten im molekularen Verhältniss von Antimonpentachlorid: Chlorcalcium = 2 : 1.

Es bildet sehr lange, hygroskopische Nadeln.

I. 0.3806 g Sbst.: 0.7482 g AgCl. — 0.6152 g Sbst.: 0.4082 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.3758 g = 0.2214 g Sb_2S_3 . — 0.6152 g Sbst.: 0.0406 g CaO. — 0.2936 g Sbst.: 0.0562 g H_2O .

II. 0.3628 g Sbst.: 0.7138 g AgCl. — 0.6566 g Sbst.: 0.2998 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.2918 g = 0.2490 g Sb_2S_3 . — 0.7422 g Sbst.: 0.0490 g CaO.

$(\text{SbCl}_6)_2\text{Ca} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Sb 27.70, Cl 49.00, Ca 4.61, H_2O 18.68.

Gef. » 27.93, 27.83, » 48.61, 48.65, » 4.71, 4.72, » 19.1.

8) Aluminiummetachlorantimoniat, $(\text{SbCl}_6)_3\text{Al} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$.

Man erhält diese Verbindung leicht aus Lösungen der Componenten im molekularen Verhältniss von Antimonpentachlorid: Aluminiumchlorid = 1 : $\frac{1}{6}$ bis 1 : $\frac{1}{12}$.

Es bildet gelblichgrüne, hygroskopische Nadeln.

I. 0.2382 g Sbst.: 0.4704 g AgCl. — 0.3680 g Sbst.: 0.1936 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.1876 g = 0.1392 g Sb_2S_3 . — 0.3680 g Sbst.: 0.0140 g Al_2O_3 . — 0.8222 g Sbst.: 0.1752 g H_2O .

II. 0.4060 g Sbst.: 0.7998 g AgCl. — 0.6932 g Sbst.: 0.3892 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.3764 g = 0.2622 g Sb_2S_3 . — 0.7724 g Sbst.: 0.0302 g Al_2O_3 .

$(\text{SbCl}_6)_3\text{Al} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Sb 27.84, Cl 49.23, Al 2.09, H_2O 20.84.

Gef. » 27.87, 27.94, » 48.83, 48.71, » 2.02, 2.07, » 21.3.

9) Chromimetachlorantimoniat, $(\text{SbCl}_6)_3\text{Cr} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz scheidet sich in guter Ausbeute aus einer Lösung der Componenten im molekularen Verhältniss von Antimonpentachlorid: Chromichlorid = 1 : $\frac{1}{12}$ in grau violetten, flachen, hygroskopischen Nadeln aus.

Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist blauviolett und wird beim Erwärmen grün.

I. 0.4604 g Sbst.: 0.9184 g AgCl. — 0.7832 g Sbst.: 0.4060 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.3706 g = 0.2812 g Sb_2S_3 . — 0.7832 g Sbst.: 0.0476 g Cr_2O_3 . — 0.4062 g Sbst.: 0.0749 g H_2O .

II. 0.4262 g Sbst.: 0.8508 g AgCl. — 0.8518 g Sbst.: 0.4966 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.4746 g = 0.3210 g Sb_2S_3 . — 0.8518 g Sbst.: 0.0510 g Cr_2O_3 .

$(\text{SbCl}_6)_3\text{Cr} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Sb 23.08, Cl 49.65, Cr 4.05, H_2O 18.22.

Gef. » 23.10, 23.17, » 49.32, 49.36, » 4.16, 4.10, » 18.4.

10) Chromiorthochlorantimoniat, $\text{SbCl}_5\text{Cr} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Man löst die Componenten Antimonpentachlorid und Chromichlorid im molekularen Verhältniss von 1 : $\frac{1}{3}$.

Es bildet grüne, hygroskopische Blättchen.

Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist grün. Aus der mit Weinsäure versetzten salpetersauren Lösung fällt Silbernitrat erst nach einigem Erwärmen das gesammte Chlor, wobei sich die Lösung violett färbt.

I. 0.4648 g Sbst.: 0.8350 g AgCl. — 1.0314 g Sbst.: 0.3982 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.3770 g = 0.2600 g Sb_2S_3 . — 0.6420 g Sbst.: 0.0776 g Cr_2O_3 . — 0.5922 g Sbst.: 0.1702 g H_2O .

II. 0.4256 g Sbst.: 0.7622 g AgCl. — 0.8558 g Sbst.: 0.4786 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.3596 g = 0.1716 g Sb_2S_3 . — 0.8558 g Sbst.: 0.1030 g Cr_2O_3 .

III

$SbCl_5Cr \cdot 10 H_2O$.

Ber. Sb 18.91, Cl 44.58, Cr 8.19, H_2O 28.32.

Gef. » 19.02, 19.06, » 44.42, 44.28, » 8.28, 8.24, » 28.7.

III

11) Ferriorthochlorantimoniat, $SbCl_5Fe \cdot 8 H_2O$.

Dieses Salz zeigt grosse Krystallisationsfähigkeit; man erhält es leicht aus Lösungen von 3 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid und 1 Mol.-Gew. Ferrichlorid.

Es bildet gelbe, hygroskopische, vierseitige Tafeln mit aufgesetzter Pyramide. Ueber die Krystallform berichtet H. Steinmetz:

»Krystallsystem: Tetragonal. a : c = 1 : 1.0112.

Combination von {111} und {001}.

	Gem.:	Ber.:
o : c = (111) : (001) =	$35^{\circ} 01'$	—
o : o = (111) : (111) =	$70^{\circ} 25'$	$70^{\circ} 49'$

Sehr zerfliesslich, muscheliger Bruch.«

Es lässt sich leicht aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren.

I. 0.5826 g Sbst.: 1.0972 g AgCl. — 1.4358 g Sbst.: 0.6798 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.6184 g = 0.3726 g Sb_2S_3 . — 1.4388 g Sbst.: 0.1874 g Fe_2O_3 . — 0.4144 g Sbst.: 0.1006 g H_2O .

II. 0.3100 g Sbst.: 0.5844 g AgCl.

III

$SbCl_5Fe \cdot 8 H_2O$.

Ber. Sb 19.92, Cl 46.95, Fe 9.27, H_2O 23.88.

Gef. » 20.3, » 46.57, 49.61, » 9.1, » 24.3.

Aus einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid und $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Nickelchlorid erhielt man ein in sehr kleinen, gelben, zu Drusen vereinigten Nadeln krystallisirendes Salz, welches, den qualitativen Reactionen zufolge, ein Nickelchlorantimoniat darstellte, dessen quantitative Analyse aber ergab, dass es ein Gemenge eines solchen Doppelsalzes mit Nickelchlorid ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) war. Thatsächlich liessen sich auch unter dem Mikroskop grüne Kryställchen von Nickelchlorid darin erkennen. Es gelang weder durch Umkrystallisiren

dieses Salzes, noch durch Aenderung der Mengen der Componenten in den Lösungen, reines Salz zu erhalten.

II. Metabromantimonensäure und Salze von Bromantimonensäuren.

1. Metabromantimonensäure, $\text{SbBr}_6\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung krystallisirt leicht aus einer mit sehr viel Brom versetzten Lösung von Antimontribromid in sehr wenig concentrirter Bromwasserstoffsäure über Schwefelsäure,

Sie bildet sehr hygroskopische, unregelmässige, sechsseitige, schwarze Tafeln, welche an der Luft ziemlich rasch Brom abgeben unter Uebergang in Antimontribromid. Wasser zersetzt die Säure sogleich unter Abscheidung von Antimonensäure. Ebenso wie die übrigen Antimonpentabromidverbindungen ist die Metabromantimonensäure in einer Atmosphäre von Brom beständiger.

I. 0.9032 g Sbst.: 1.5418 g AgBr. — 0.7806 g Sbst.: 0.3248 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.2974 g = 0.1850 g Sb_2S_3 . — 0.6342 g Sbst.: 0.0656 g H_2O .

II. 0.5966 g Sbst.: 1.0166 g AgBr. — 1.0022 g Sbst.: 0.5308 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.5006 g = 0.2400 g Sb_2S_3 .

$\text{SbBr}_6\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Sb 18.33, Br 73.26, H 1.08, O 7.33.

Gef. » 18.5, 18.1, » 72.6, 72.5, » 1.16, » 7.24 (a. d. Diff.).

2. Kaliummetabromantimoniat, $\text{SbBr}_6\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Man verfährt zur Darstellung dieses Salzes genau wie in der Einleitung beschrieben unter Anwendung von $\frac{1}{2}$ Mol. Kaliumbromid auf 1 Mol. Antimontribromid unter Zusatz von sehr viel Brom. Es bildet dicke, unregelmässige, sechsseitige, schwarze Tafeln, die wie die Metabromantimonensäure beim Liegen an der Luft leicht Brom verlieren und von Wasser sogleich unter Abscheidung von Antimonensäure zersetzt werden.

I. 0.5540 g Sbst.: 0.9474 g AgBr. — 1.5566 g Sbst.: 0.6982 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.5610 g = 0.320 g Sb_2S_3 . — 1.1566 g Sbst.: 0.2056 g K_2SO_4 . — 0.6474 g Sbst.: 0.0228 g H_2O .

II. 0.6280 g Sbst.: 1.0754 g AgBr. — 1.4608 g Sbst.: 0.5922 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.5326 g = 0.3240 g Sb_2S_3 . — 1.4608 g Sbst.: 0.1984 g K_2SO_4 .

$\text{SbBr}_6\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Sb 18.30, Br 73.00, K 5.96, H_2O 2.74.

Gef. » 18.51, 18.65, » 72.77, 72.87. » 5.93, 6.09, » 3.5.

3. Ammoniummetabromantimoniat, $\text{SbBr}_6(\text{NH}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz entspricht nach Darstellung und Eigenschaften völlig dem Kaliumsalz.

I. 0.4526 g Sbst.: 0.7988 g AgBr. — 1.0722 g Sbst.: 0.4520 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.3798 g = 0.2396 g Sb_2S_3 . — 2.2624 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak, welche 16.8 ccm einer Schwefelsäure sättigte, von der 1000 ccm 10.116 g SO_4H_2 enthielten.

II. 0.6250 g Sbst.: 1.0994 g AgBr. — 0.8946 g Sbst.: 0.3572 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.2984 g = 0.2000 g Sb_2S_3 .

$SbBr_6(NH_4) \cdot H_2O$.

Ber. Sb 18.9,	Br 75.42,	NH_4 2.84,	H_2O 2.83.
Gef. » 19.00, 19.12,	» 75.11, 74.86,	» 2.8,	» —

4. Antimonpentabromid-Cäsiumbromid, $2 SbBr_5 \cdot 3 CsBr \cdot 2 H_2O$.

Bei der Darstellung dieses Salzes muss, damit nicht das schwerlösliche, gelbe Antimontribromid-Cäsiumbromid sich ausscheiden kann, zur Lösung des Antimontribromids in concentrirter Bromwasserstoffsäure zunächst viel Brom hinzugefügt werden und dann erst die Lösung des Cäsiumbromids in concentrirter Bromwasserstoffsäure. Das Pentabromiddoppelsalz scheidet sich darauf bald in Form eines schwarzen, mikrokrySTALLINISCHEN Pulvers aus, welches unter dem Mikroskop aus sechseitigen, roth durchscheinenden Täfelchen besteht. Auch dieses Salz verliert an der Luft rasch Brom und wird gelb.

I. 0.1564 g Sbst.: 0.2218 g AgBr. — 0.8622 g Sbst.: 0.2822 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.2754 g = 0.1640 g Sb_2S_3 . — 1.2182 g Sbst.: 0.3824 g Cs_2SO_4 . — 0.4976 g Sbst.: 0.0136 g H_2O .

II. 0.2930 g Sbst.: 0.4152 g AgBr. — 1.1384 g Sbst.: 0.3918 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.3724 g = 0.2136 g Sb_2S_3 . — 0.8760 g Sbst.: 0.2754 g Cs_2SO_4 .

$2 SbBr_5 \cdot 3 CsBr \cdot 2 H_2O$.

Ber. Sb 14.03,	Br 60.62,	Cs 23.25,	H_2O 2.10.
Gef. » 13.92, 14.10,	» 60.35, 60.31,	» 23.06, 23.09,	» 2.7.

5) Lithiummetabromantimoniat. $SbBr_3Li \cdot 4 H_2O$.

Man löst Antimontribromid und Lithiumbromid im molekularen Verhältnis von 1 : 1 unter Zusatz von viel Brom in concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Das Salz bildet schwarze, rechtwinklig vierseitige Tafeln von bis 1 cm Kantenlänge. Es ist sehr hygroskopisch und verliert auch leicht Brom.

I. 1.1274 g Sbst.: 1.8638 g AgBr. — 1.7998 g Sbst.: 0.6156 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.5594 g = 0.4054 g Sb_2S_3 . — 1.7998 g Sbst.: 0.1496 g Li_2SO_4 .

II. 0.9828 g Sbst.: 1.6272 g AgBr. — 2.4366 g Sbst.: 0.8216 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.7608 g = 0.5536 g Sb_2S_3 . — 2.4366 g Sbst.: 0.1974 g Li_2SO_4 .

$\text{Sb Br}_3 \text{Li} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Sb 17.71, Br 70.64, Li 1.04, H_2O)¹⁾ 10.61.
 Gef. » 17.71, 17.53, » 70.35, 70.46, » 1.06, 1.03, » —

6. Antimonpentabromid-Berylliumbromid,
 $3 \text{Sb Br}_3 \cdot 2 \text{Be Br}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz krystallisirt am besten aus einer mit viel Brom versetzten Lösung von Antimontribromid und Berylliumbromid im molekularen Verhältniss von 3:4; beim Verhältniss 1:1¹/₂ scheidet sich Berylliumbromid aus. Es bildet schwarze, glänzende Prismen und ist sehr zersetzlich.

I. 0.3536 g Sbst.: 0.5633 g AgBr. — 0.6566 g Sbst.: 0.2234 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.2034 g = 0.1366 g Sb_2S_3 . — 0.6566 g Sbst.: 0.0148 g BeO. — 0.6186 g Sbst.: 0.0930 g H_2O .

II. 0.6876 g Sbst.: 1.0992 g AgBr. — 0.8482 g Sbst.: 0.2716 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.2506 g = 0.1786 g Sb_2S_3 . — 0.8482 g Sbst.: 0.0190 g BeO.

$3 \text{Sb Br}_3 \cdot 2 \text{Be Br}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Sb 16.24, Br 68.35, Be 0.82, H_2O 14.59.
 Gef. » 16.32, 16.30, » 67.85, 68.03, » 0.82, 0.81, » 15.0.

7. Antimonpentabromid-Aluminiumbromid,
 $5 \text{Sb Br}_3 \cdot 2 \text{Al Br}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 6 Mol.-Gew. Antimontribromid und 1 Mol.-Gew. Aluminiumbromid in concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von viel Brom.

Es bildet schwarze, glänzende, dicke Prismen, welche weniger hygroskopisch sind als das Berylliumsalz.

I. 0.7378 g Sbst.: 1.1990 g AgBr. — 0.9748 g Sbst.: 0.6246 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.5584 g = 0.2064 g Sb_2S_3 . — 0.9748 g Sbst.: 0.0282 g Al_2O_3 . — 0.5774 g Sbst.: 0.0724 g H_2O .

II. 0.8104 g Sbst.: 1.3186 g AgBr. — 0.7418 g Sbst.: 0.2402 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.2240 g = 0.1636 g Sb_2S_3 . — 0.7418 g Sbst.: 0.0220 g Al_2O_3 .

$5 \text{Sb Br}_3 \cdot 2 \text{Al Br}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Sb 16.86, Br 69.50, Al 1.52, H_2O 12.12.
 Gef. » 16.92, 16.90, » 69.16, 69.24, » 1.53, 1.57, » 12.5.

8. Ferrimetabromantimoniat, $(\text{Sb Br}_3)_3 \text{Fe} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$.

Man verfährt bei der Darstellung wie bei derjenigen des Aluminiumsalzes.

Es bildet schwarze, unregelmässig sechsseitige, sehr hygroskopische Tafeln.

¹⁾ Das Wasser liess sich wegen der sehr grossen Zerfliesslichkeit des Salzes nicht direct bestimmen.

I. 1.2056 g Sbst.: 1.9300 g AgBr. — 1.3892 g Sbst.: 0.5186 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.4810 g = 0.3106 g Sb_2S_3 . — 1.3892 g Sbst.: 0.0542 g Fe_2O_3 . — 0.5472 g Sbst.: 0.0678 g H_2O .

II. 0.5564 g Sbst.: 0.8896 g AgBr. — 1.6200 g Sbst.: 0.5762 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.5052 g = 0.3416 g Sb_2S_3 . — 1.6200 g Sbst.: 0.0624 g Fe_2O_3 .

^{III}
(Sb Br₆)₃ Fe. 14 H₂O.

Ber Sb 17.12, Br 68.27, Fe 2 65, H₂O 11.96.

Gef. » 17.22, 17.18, » 68.13, 68.04, » 2.73, 2.70, » 12.4.

9. Nickelmetabromantimoniat, (Sb Br₆)₂ Ni. 12 H₂O.

Während es nicht möglich war, ein Nickelchlorid-Antimon-pentachloriddoppelsalz in reinem Zustande darzustellen (s. oben S. 255), gelingt dies leicht beim Bromid, indem man auf 1 Mol. Antimontribromid $\frac{1}{2}$ Mol. Nickelbromid unter Zusatz von viel Brom in conc. Bromwasserstoffsäure löst.

Es bildet sehr schöne, schwarze, glänzende, unregelmässig sechs-seitige Tafeln.

I. 0.5336 g Sbst.: 0.8150 g AgBr. — 0.8604 g Sbst.: 0.3552 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.3292 g = 0.1850 g Sb_2S_3 . — 0.8604 g Sbst.: 0.0340 g Ni. — 0.8426 g Sbst.: 0.1234 g H_2O .

II. 0.5750 g Sbst.: 0.8732 g AgBr. — 1.5776 g Sbst.: 0.5496 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.5026 g = 0.3304 g Sb_2S_3 . — 1.5776 g Sbst.: 0.0630 g Ni. (Sb Br₆)₂ Ni. 12 H₂O.

Ber. Sb 16.31, Br 65.05, Ni 3.98, H₂O 14.66.

Gef. » 16.57, 16.36, » 65.0, 64.6, » 3.95, 3.99, » 15.2.

III. Antimontetrabromid-Rubidumbromid, Sb Br₆ Rb₂.

Es wurde schon oben erwähnt (S. 248), dass bei den Versuchen, ein Rubidumbromiddoppelsalz vom 5-werthigen Antimon darzustellen, stets das obige, vom 4-werthigen sich ableitende, erhalten wurde.

Es scheidet sich aus einer mit viel Brom versetzten Lösung von 4 Mol.-Gew. Antimontribromid und 1 Mol.-Gew. Rubidumbromid in conc. Bromwasserstoffsäure in Form von kleinen, schwarzen, sechs-seitigen Täfelchen in guter Ausbeute aus; es verliert im Gegensatz zu den Pentabromiddoppelsalzen Brom nur sehr langsam.

I. 0.1574 g Sbst.: 0.2298 g AgBr. — 0.7542 g Sbst.: 0.2720 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.2606 g = 0.1574 g Sb_2S_3 . — 0.7542 g Sbst.: 0.2574 g Rb₂SO₄.

II. 0.3810 g Sbst.: 0.5570 g AgBr. — 0.8934 g Sbst.: 0.2774 g Antimon-sulfid + S, wovon 0.2662 g = 0.1868 g Sb_2S_3 . — 0.8934 g Sbst.: 0.3068 g Rb₂SO₄.

Sb Br₆ Rb₂. Ber. Sb 15.60, Br 62.24, Rb 22.16.

Gef. » 15.56, 15.57, » 62.13, 62.21, » 21.85, 21.98.

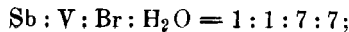
Anhang.

Ueber ein Vanadinantimonbromid.

Es sei hier noch eine Verbindung von Antimonbromid mit Vanadinbromid beschrieben, welche aus einer mit viel Brom versetzten Lösung von 1 Mol.-Gew. Antimontribromid und 1 Mol.-Gew. Vanadinsäure in conc. Bromwasserstoffsäure über Schwefelsäure sich ausschied.

Sie bildet schwarze, flache, zugespitzte, hygroskopische Prismen, welche sich in Weinsäure mit blauer, in Salzsäure mit grüner Farbe lösen. Bei der Behandlung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung eines weissen Niederschlages, der den qualitativen Reactionen zu Folge aus antimoniger- und Antimon-Säure besteht; die Flüssigkeit färbt sich dabei blau. Die grüne, salzsaure Lösung wird durch Schwefelwasserstoff blau, wobei Antimonsulfid gefällt wird.

Die Analyse der Verbindung führt zum Verhältniss:

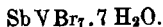


hiernach hat man es wohl mit einer Verbindung von Antimontribromid mit Vanadintetrabromid zu thun: $\text{SbBr}_3 \cdot \text{VBr}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Dass das Antimon in der Verbindung wahrscheinlich 3-werthig ist, geht daraus hervor, dass das durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung gefällte Antimonsulfid beim Erhitzen im Kohlen säurestrom nur wenig Schwefel verliert, also im Wesentlichen aus Antimontrisulfid besteht.

I. 0.5830 g Sbst.: 0.8900 g AgBr¹⁾. — 1.4616 g Sbst.: 0.3718 g Antimonsulfid + S, wovon 0.3360 g = 0.2612 g Sb₂S₃. — 1.4616 g Sbst.: 0.1528 g V₂O₅²⁾. — 0.7852 g Sbst.: 0.1188 g H₂O¹⁾.

II. 0.7410 g Sbst.: 1.1304 g AgBr. — 1.0436 g Sbst.: 0.2556 g Antimonsulfid + S, wovon 0.2248 g = 0.1818 g Sb₂S₃. — 1.0436 g Sbst.: 0.1086 g V₂O₅. — 0.5112 g Sbst.: 0.0778 g H₂O.



Ber. Sb 14.03, Br 65.29, V 5.97, H₂O 14.71.

Gef. » 14.12, 14.15, » 64.96, 64.94, » 5.86, 5.84, » 15.13, 15.22.

¹⁾ Brom und Wasser wurden wie bei den übrigen Verbindungen bestimmt.

²⁾ Das Antimon wurde vom Vanadin getrennt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung.