

kann aus der sauren Lösung durch Abtreiben mit Wasserdampf oder durch Ausäthern isolirt werden und wurde an seinen charakteristischen Reactionen erkannt.

Bei Ausarbeitung der beschriebenen Versuche wurden wir von Hrn. Dr. Walther Hess auf das trefflichste unterstützt.

323. Fritz Ephraim: Ueber Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. Mai 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Landsberger.)

Die Doppelhalogenide des Antimons.

Vor Kurzem¹⁾ habe ich gezeigt, dass die Zusammensetzung der Halogendoppelsalze abhängig ist von dem Atomgewicht der darin enthaltenen Elemente; die daraus entspringenden Gesetzmässigkeiten lassen sich in folgende Sätze fassen:

Die Anzahl der positiven Metallhalogenmoleküle, welche an das negative Halogenmetall heranzutreten vermag, ist um so grösser

1. je kleiner das Atomgewicht des positiven Metalls ist.
Beispiel: $V_2F_{16} \cdot 6 NH_4F$; $V_2F_{16} \cdot 5 NaF$; $V_2F_{16} \cdot 4 KF$.

2. je grösser das Atomgewicht des negativen Metalls ist.
Beispiel: Vergleich der Doppelfluoride des Vanadins mit denen des Niobs.

3. je kleiner das Atomgewicht des Halogens ist. Beispiel: Chloride und Bromide vom Typus $M^{II}Cl_2 \cdot 4 M^I Cl$ und $M^{II}Br_2 \cdot 4 M^I Br$ sind bekannt, Jodide vom Typus $M^{II}J_2 \cdot 4 M^I J$ sind unbekannt.

Daneben ergab sich die Regel, dass die Menge des direct an Metall gebundenen Wassers um so grösser ist, je kleiner das Atomgewicht des positiven Metalls ist.

Der Grund für diese Gesetzmässigkeiten wurde in den sterischen Verhältnissen vermuthet.

Es ist bereits in der ersten Abhandlung hervorgehoben worden, dass diese Regelmässigkeiten um so deutlicher hervortreten müssen, je höherwerthig das negative Metall ist. Denn mit der Menge der Halogenatome, welche direct an das negative Metall gebunden sind, wächst in vielen Fällen auch die Anzahl der Moleküle des positiven Halogenmetalls, welche in das Doppelsalz eintreten können, und je

¹⁾ Diese Berichte 36, 1177 [1903].

grösser diese Anzahl ist, um so leichter wird ein Fall sterischer Behinderungen eintreten können. Nächst dem Vanadin, Niob und Tantal, welche kürzlich besprochen wurden, müssten sich demnach die Halogenverbindungen des fünfwerthigen Antimons und Arsens¹⁾ am besten zur Prüfung dieser Gesetzmässigkeiten eignen. Die Anzahl der bisher bekannten Doppelfluoride des fünfwerthigen Antimons ist jedoch zu gering, um die Gesetze hervortreten zu lassen.

Auch die Chlorverbindungen des fünfwerthigen Antimons eignen sich nicht zur Prüfung der Regel. Von diesen Letzteren haben kürzlich Weinland und Feige²⁾ eine grössere Reihe mit den verschiedensten positiven Metallchloriden dargestellt. Diese Autoren konnten aber von jedem Metall, mit Ausnahme vom Chrom, nur je eine Doppelverbindung erhalten, da die Darstellung anderer Verbindungen, wie aus ihren eigenen Angaben zu entnehmen ist, in vielen Fällen experimentell daran scheitert, dass nur in salzsaurer Lösung gearbeitet werden kann, damit keine Zersetzung des Antimonpentachlorids eintritt. Ist nun das positive Halogenmetall, wie dies z. B. beim Chlorkalium der Fall ist, in Salzsäure schwer löslich, so wird es wahrscheinlich aus diesem rein äusserlichen Grunde nicht möglich sein, Doppelchloride mit viel Chlorkalium zu erhalten; daher gelang auch die Darstellung von Doppelsalzen des Natriums, Baryums u. s. w. überhaupt nicht.

Diese Verbindungen können also zur Controlle der Gesetzmässigkeiten nicht herangezogen werden. Dass aber die Darstellung noch anderer Doppelchloride des fünfwerthigen Antimons, als der von Weinland und Feige erhaltenen, möglich sein müsste, wenn man ohne die störende Gegenwart der Salzsäure arbeiten könnte, geht u. a. daraus hervor, dass nach der Weinland-Feige'schen Methode nur eine Ammoniumverbindung von der Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot 1 \text{NH}_4\text{Cl}$ erhältlich ist, dass aber nach Deherain³⁾ aus den Antimonpentachloridammoniakverbindungen $\text{SbCl}_5 \cdot 3 \text{NH}_3$ und $\text{SbCl}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$ durch Einwirkung von Salzsäure auch Doppelverbindungen von der Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot 3 \text{NH}_4\text{Cl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot 4 \text{NH}_4\text{Cl}$ entstehen.

Ganz deutlich tritt die Gültigkeit der obigen Gesetze bei den Verbindungen des dreierwerthigen Antimons zu Tage. Bevor ich jedoch hierauf näher eingehe, ist es nothwendig, die bisher bekannten hierher gehörigen Doppelsalze einer Besprechung zu unterziehen. Zunächst sei constatirt, dass das von Poggiale⁴⁾ angeblich erhaltene Salz

1) Die Discussion der noch nicht sehr zahlreichen Doppelverbindungen des Arsens möge einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

2) Diese Berichte 36, 244 [1903].

3) Compt. rend. 52, 734; Jahresber. 1861, 150.

4) Compt. rend. 20, 1180; Ann. d. Chem. 56, 243.

$\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_4\text{Cl} + 1.5 \text{H}_2\text{O}$ nicht zu existiren scheint. Wenigstens ist mir seine Darstellung trotz vieler Bemühungen nicht gelungen. Poggiale erhielt dasselbe aus einer Mischung von Antimontrichlorid und Ammoniumchlorid neben der Verbindung $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, und ich glaube mit Bestimmtheit sagen zu können, dass ihm in seiner Verbindung mit $3 \text{NH}_4\text{Cl}$ nur ein Gemisch des Salzes $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ mit Chlorammonium vorgelegen hat. Derselbe Forscher will auch ein Salz der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{KCl}$ erhalten haben, dessen Nichtexistenz bereits von Benedict¹⁾ nachgewiesen worden ist. Diese beiden Salze dürften daher aus der Literatur zu streichen sein.

Des Weiteren erscheint mir die Existenz der Verbindungen



in hohem Grade zweifelhaft. Diese Verbindungen sind von Herty²⁾, Wheeler³⁾ und Remsen und Saunders⁴⁾ entdeckt und sehr sorgfältig und gewissenhaft untersucht worden. Dennoch glaube ich, ihnen die Formel $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{KCl}$ etc. zuertheilen zu dürfen und zwar aus folgenden Gründen:

Eine derartig complicirte Formel ist für Halogendoppelsalze durchaus ungewöhnlich; sie wird aber noch unwahrscheinlicher dadurch, dass die einfacher zusammengesetzten Verbindungen $\text{SbBr}_3 \cdot 2 \text{KBr}$; $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{RbCl}$; $\text{SbBr}_3 \cdot 2 \text{RbBr}$ nicht aufgefunden werden konnten. Die Nichtexistenz dieser einfachen Verbindungen würde aber allen Erfahrungen auf dem Gebiete der Halogendoppelsalze widersprechen. Der Einwand, dass diese complicirten Verbindungen auch beim Umkrystallisiren ihre Zusammensetzung nicht ändern, ist in diesem Falle nicht stichhaltig, konnten sie doch nur aus concentrirter Salzsäure unverändert wieder erhalten werden! Concentrirte Salzsäure ist aber sicherlich nicht das rechte Mittel, etwa als Verunreinigung vorhandenes Chlorkalium oder Chlorrubidium abzuscheiden, da diese Salze sich natürlich beim Erkalten der Salzsäure in Folge ihrer Schwerlöslichkeit wieder mit ausscheiden werden. Besonders ausschlaggebend erscheint aber der Umstand, dass Benedict⁵⁾ einem von ihm erhaltenen Kaliumsalz die Formel $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{KCl}$ ertheilt, obgleich die Analysendurchaus auf die Formel Herty's, $10 \text{SbCl}_3 \cdot 23 \text{KCl}$, stimmen⁶⁾, weil sich, seiner Angabe nach, in den Krystallen zahlreiche, mit Mutterlauge gefüllte Hohlräume befinden, durch welche

¹⁾ Proceed. Amer. Acad. 29, 212.

²⁾ Am. Chem. Journ. 16, 495. ³⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 5, 253.

⁴⁾ Am. Chem. Journ. 14, 155.

⁵⁾ Proceed. Amer. Acad. 29, 212 [1894].

⁶⁾ Am. Chem. Journ. 14, 172.

sich die Abweichung in den Analysenzahlen genügend erklären lässt.

Schliesslich aber kommt noch hinzu, dass Doppelsalze dieser complicirten Formel nur beim Kalium und Rubidium, nicht aber bei anderen Metallen aufgefunden worden sind. Das in Salzsäure leichter lösliche Ammoniumchlorid, sowie einige andere Metallchloride geben, wie ich fand, ganz normale Salze der Formel $SbCl_3 \cdot 2M^I Cl$.

Für das von Remsen und Brigham¹⁾ erhaltene Wismuthrubidiumchlorid, $10 BiCl_3 \cdot 23 RbCl$, gelten natürlich dieselben Einwände.

Unter Berücksichtigung des Gesagten giebt nun die folgende Zusammenstellung ein Bild derjenigen bisher bekannten Doppelhalogenverbindungen des dreiwerthigen Antimons, in welche die grösstmögliche Anzahl von Halogenalkalimolekülen eingeführt ist.

$SbFl_3 \cdot 1.5 LiFl$	$SbFl_3 \cdot 2 NH_4 Fl$	$SbFl_3 \cdot 3 NaFl$	$SbFl_3 \cdot 2 KFl$
—	$SbCl_3 \cdot 2 NH_4 Cl$	$SbCl_3 \cdot NaCl$	$SbCl_3 \cdot 2 KCl$
—	—	—	$SbBr_3 \cdot 2 KBr$
—	$SbJ_3 \cdot 4 NH_4 J$	$2SbJ_3 \cdot 3 NaJ$	$2SbJ_3 \cdot 3 KJ$
—	—	$SbFl_3 \cdot 2 CsFl$	
$SbCl_3 \cdot 2 RbCl$	$SbCl_3 \cdot BaCl_2$	$2SbCl_3 \cdot 3 CsCl$	
$SbBr_3 \cdot 2 RbBr$	—	—	
$2SbJ_3 \cdot 3 RbJ$	—	$2SbJ_3 \cdot 3 CsJ$	

Diese Tabelle bietet nun eine Fülle von interessantem Material zur Erörterung der Gesetzmässigkeiten. Nach den obigen Regeln muss die Anzahl der positiven Metallhalogenide abnehmen:

1. in den wagerechten Reihen in der Richtung von links nach rechts, d. h. mit steigendem Atomgewicht des positiven Metalls.

2. in den senkrechten Reihen in der Richtung von oben nach unten, d. h. mit steigendem Atomgewicht des Halogens.

Dabei zeigt die Tabelle einige sehr lehrreiche scheinbare Ausnahmen:

1. Antimontrifluorid krystallisirt nur mit 1.5 Mol. Lithiumfluorid, dagegen mit mindestens 2 Mol. aller übrigen Metallfluoride. Die Erklärung für diese Ausnahme liegt in der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Lithiumfluorides; dass eine solche Schwerlöslichkeit der einen Componente Unregelmässigkeiten bedingen muss, ist bereits bei der Besprechung der Doppelhalogenide des fünfwerthigen Antimons hervorgehoben worden.

	1) Ber. $2 KCl \cdot SbCl_3$	Ber. $23 KCl \cdot 10 SbCl_3$	Gef. Herty	Gef. Benedict
Sb	31.94	30.14	30.22	30.44
K	20.84	22.62	22.26	22.34
Cl	47.22	47.24	47.05	47.21

2. Antimontrifluorid krystallisirt mit drei Mol. Natriumfluorid, dagegen nur mit zwei Mol. Ammoniumfluorid. Diese Thatsache bildet eher eine Bestätigung als eine Widerlegung der Regel. Es ist bereits in der ersten Mittheilung gezeigt worden, dass die Menge des in Halogendoppelsalzen enthaltenen Constitutionswassers regelmässig abnimmt mit steigendem Atomgewicht des positiven Metalls, dass aber der Wassergehalt der Ammoniumverbindungen nicht, wie es das Molekulargewicht des Ammoniums verlangt, zwischen den der Lithium- und Natrium-Verbindungen, sondern stets zwischen den der Natrium und Kalium-Verbindungen rangirt. Es wurde dies als eine ganz besondere Stütze für die Richtigkeit der räumlichen Erklärung angesehen, da naturgemäss das aus fünf Atomen bestehende Ammoniummolekül einen grösseren Raum einnimmt, als das zwar etwas schwerere, aber einatomige Natrium. Dass sich diese Erscheinung hier wiederfindet, ist ein Beweis mehr für die Richtigkeit der Theorie.

3. Es ist unwahrscheinlich, dass nur eine Verbindung von Antimontrichlorid mit einem Mol. Chlornatrium existiren soll, während Chlorkalium sich zweimal an Antimontrichlorid anlagert. Aus diesem Grunde wurden Versuche angestellt, eine Verbindung mit mehr Natriumchlorid zu erhalten. In der That erhielt ich beim Verdunsten salzsaurer Lösungen von 1 Mol. SbCl_3 und 2 oder 3 Mol. NaCl ein mit $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ nicht identisches Doppelsalz. Dasselbe krystallisirt aus höchst concentrirten Lösungen in feinen, glitzernden Nadeln, die äusserst hygroskopisch sind; es war aber bedauerlicher Weise stets untermischt mit Natriumchloridkrystallen, von dem man es auf keine Weise trennen konnte, sodass eine Analyse leider unterbleiben musste. Immerhin ist bewiesen, dass aus einer Lösung mit mehr als 1 Mol. NaCl ein Doppelsalz entsteht, welches mit demjenigen der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ nicht identisch ist, also wohl auch mehr als 1 Mol. NaCl enthält.

4. Das Baryumchloriddoppelsalz hat die Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot \text{BaCl}_2$, das Cäsiumsalz die Zusammensetzung $2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{CsCl}$; Ersteres enthält also auf ein Antimon zwei Aequivalente Baryum, Letzteres dagegen nur 1.5 Aequivalente Cäsium, trotzdem das Atomgewicht des Cäsiums (133) etwas kleiner ist als das des Baryums (136.7). Diese Ausnahme scheint vom stereochemischen Standpunkte durchaus gerechtfertigt. Vermag doch ein einziges Baryumatome zwei Atome Cäsium zu ersetzen, und obgleich die Volumsumme der beiden Cäsiumatome etwas hinter derjenigen des einen Baryumatoms zurückbleibt, so werden sie trotzdem einen grösseren Raum beanspruchen, sowie etwa zwei neben einander liegende Fünfpfennigstücke mehr Platz einnehmen, als ein einzelnes Zehnpfennigstück, trotzdem das Metallvolumen das gleiche ist.

5. Antimonjodid krystallisirt mit mehr Halogenammoniummolekülen als Antimon-Fluorid und -Chlorid. Der Grund liegt darin, dass dieses Doppelsalz zu einem ganz anderen Typus gehört wie die anderen Doppelverbindungen der Tabelle, worauf in anderem Zusammenhange demnächst zurückzukommen sein wird.

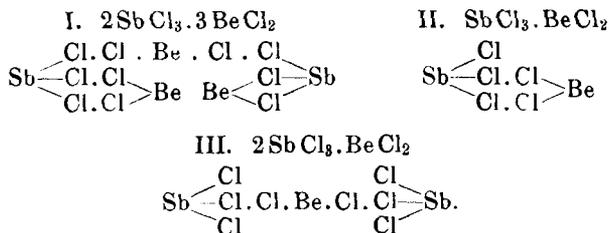
Nach Erörterung dieser scheinbaren Ausnahmen findet man nun die Gesetzmässigkeiten in obiger Tabelle auf das beste bestätigt. Die Abnahme der Molekülzahl des positiven Halogenmetalls zeigt sich

1. bei steigendem Atomgewicht des positiven Metalls in der Reihe der Fluoride wie erörtert, desgl. in der Reihe der Chloride, wo alle Doppelchloride das Verhältniss $\text{Sb}:\text{M}^1 = 1:2$ haben, und nur das Cäsiumdoppelsalz die Zusammensetzung 1:1.5 besitzt;

2. bei steigendem Atomgewicht des Halogens, und zwar durchgängig bei den Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Salzen.

Eine Reihe neu dargestellter Doppelchloride des Antimons fügt sich widerspruchslos in das System ein. Doppelchloride vom Typus $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{M}^1\text{Cl}$ lassen sich, meinen Versuchen nach, nicht darstellen; dass ein Ammoniumsalz dieses Typus nicht erhalten werden kann, ist bereits erwähnt worden. Dagegen war es immerhin theoretisch nicht ausgeschlossen, dass ein Lithiumsalz von der Formel $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{LiCl}$ darstellbar wäre. Es entstand jedoch höchstensfalls eine Verbindung mit 2 Mol. Lithiumchlorid, gleichgültig, ob man 3 oder 8 Mol. LiCl anwandte.

Besonders aussichtsreich erschien die Darstellung eines Berylliumsalzes vom Typus $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{M}^1\text{Cl}$, wenn man das oben unter Ausnahme 4 Gesagte berücksichtigt. Auch hier entstand jedoch ein Salz, welches sich dem Typus des Kaliumsalzes anschliesst — was ja immerhin keinen Widerspruch mit den Gesetzmässigkeiten bedeutet. Bei der Untersuchung von Berylliumsalzen wurde übrigens eine interessante Beobachtung gemacht, welche sich mit der stereochemischen Anschauung gut in Einklang bringen lässt. Theoretisch liessen sich vom Berylliumchlorid die folgenden Doppelsalze voraussehen¹⁾:



¹⁾ Die Remsen'sche Formulirung wird hier nur der äusserlichen Anschaulichkeit halber vor der Werner'schen bevorzugt.

Die Verbindung I ist nicht darstellbar, weil gerade, wie bei allen anderen Doppelsalzen des Antimonchlorids, eine so grosse Menge positiven Metallchlorides nicht an den die Centralatome bildenden Antimonatomen Platz hat.

Die Verbindung II ist mit Leichtigkeit erhältlich.

Die Verbindung III müsste sich gleichfalls leicht bilden können, da ja hier nur ein einziges Chloratom des SbCl_3 von BeCl_2 in Anspruch genommen wird. Dennoch liess sie sich trotz vieler Mühe nicht erhalten. Dieser negative Erfolg ist aber leicht begreiflich, wenn man bedenkt, dass hier ja nicht das Antimon, sondern das sehr kleine Beryllium (Atomgew. 9) die Rolle des Centralatoms spielt, um welches sich alle anderen Atome gruppieren. Offenbar besitzt aber das Berylliumatom einen zu geringen Umfang, als

dass sich der Complex $\text{Sb} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \cdot \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ zweimal herumgruppieren könnte

Ist diese Annahme richtig, so müsste ein anderes zweiwerthiges Element von grösserem Umfang als das Beryllium sehr wohl im Stande sein, Verbindungen vom Typus $2\text{SbCl}_3 \cdot 1\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ zu bilden. Dies ist auch thatsächlich der Fall! Durch analoge Versuche mit Magnesiumchlorid konnte mit Leichtigkeit ein Doppelsalz vom Typus III, $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{MgCl}_2$, erhalten werden.

Die Beschreibung dieser, sowie einiger anderer Doppelchloride möge hier folgen.



Krystallisirte aus einer concentrirten, salzsauren Lösung von einem Mol.-Gew. Antimontrichlorid und drei Mol.-Gew. Lithiumchlorid in schönen, dünnen, mehrere Centimeter langen, biegsamen Nadeln, die sich häufig zu Säulen vereinigen.

0.5427 g Sbst. : 0.2249 g Sb_2S_3 , 0.1447 g Li_2SO_4 . — 0.2171 g Sbst. : 0.0908 g Sb_2S_3 , 0.3900 g AgCl .

$\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sb 29.89, Li 3.49, Cl 44.21.
Gef. » 29.63, 29.89, » 3.39, » 44.44.

Zerfliesst an der Luft, schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser. 0.8266 g Sbst. verloren bei 4-stündigem Erhitzen auf 110° 0.3696 g, d. h. 44.7 pCt., also viel mehr als ihrem Krystallwassergehalt entsprach.

Aus einer salzsauren Lösung von 1 Mol. SbCl_3 und 8 Mol. LiCl krystallisirte zunächst dasselbe Salz. Beim Stehen in der Mutterlauge verwandelte es sich dann in etwas dickere, parallel verwachsene Säulen, welche 1 Mol. Wasser mehr enthielten.

0.4188 g Sbst.: 0.1683 g Sb_2S_3 , 0.7160 g AgCl.

$\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{LiCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sb 28.61, Cl 42.31.

Gef. » 28.65, » 42.30.

Als zwecks Darstellung der Verbindung $\text{SbCl}_3 \cdot 1\text{LiCl}$ 1 Mol.-Gew. LiCl mit 1 Mol.-Gew. SbCl_3 in salzsaurer Lösung zusammen gebracht wurden, schied sich zunächst eine sehr geringe Menge mikroskopischer, aber sehr scharf begrenzter Krystalle von regulärem Habitus aus, bei welchen das Octaëder vorherrschte. Nach längerem Stehen lösten sich dieselben wieder auf, und die Lösung konnte dann bis zur Syrupsconsistenz über Schwefelsäure eingedunstet werden, ohne dass Krystalle auftraten. Erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade erhielt man wieder Krystalle der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$.

0.4327 g Sbst.: 0.1752 g Sb_2S_3 , 0.1172 g Li_2SO_4 . — 0.4690 g Sbst.: 0.8095 g AgCl.

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{LiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sb 28.61, Li 3.34, Cl 42.31.

Gef. » 28.91, » 3.44, » 42.49.

Ihre Bildung ist darauf zurückzuführen, dass bei Wasserbadtemperatur Antimontrichlorid entweicht, denn wenn sie sich aus einer Mischung von je einem Mol.-Gew. SbCl_3 und LiCl bilden würden, so wären sie wegen ihrer verhältnissmässig schweren Löslichkeit wohl schon früher und vollkommener ausgefallen. In der erwähnten syrupösen Lösung befindet sich sicherlich ein Salz der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot 1\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$.

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{BeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Die syrupdicke, salzsaure Lösung von je einem Mol.-Gew. der Componenten schied nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum einen Krystallbrei aus, der manchmal faserige Structur besass. Er wurde abgesaugt und zwischen Filtrirpapier abgepresst. Da derselbe aber ganz ausserordentlich hygroskopisch war, so war es unmöglich, ihn von der Mutterlauge gänzlich zu trennen; daher der etwas zu hohe Chlorgehalt der Analyse, welche jedoch über die Formel keinen Zweifel lässt.

0.4927 g Sbst.: 0.9915 g AgCl. — 1.4000 g Sbst.: 0.0938 g BeO , 0.6450 g Sb_2S_3 .

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{BeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sb 33.22, Be 2.49, Cl 49.13.

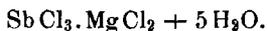
Gef. » 32.91, » 2.41, » 49.73.

Aus einer Lösung von zwei Molekülen Antimontrichlorid und drei Molekülen Berylliumchlorid krystallisirte derselbe Körper, jedoch mit einem Gehalt von 4 Mol. Krystallwasser.

1.1066 g Sbst.: 2.0882 g AgCl. — 1.0618 g Sbst.: 0.0731 g BeO , 0.4700 g Sb_2S_3 .

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{BeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sb 31.70, Be 2.38, Cl 46.89.

Gef. » 31.62, » 2.53, » 46.69.

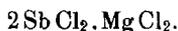


Die Componenten werden im gegebenen Verhältniss, in sehr wenig heisser Salzsäure gelöst, vermischt. Beim Erkalten scheiden sich farblose Krystallblätter aus, die abgesaugt, mit etwas Salzsäure gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst wurden. Bei gestörter Krystallisation sind die Krystalle klein, aber wohlausgebildet und ähneln in der Form einem von der Seite gesehenen Feldspathkrystall. Bei langsamem Krystallisiren erhält man Platten, welche einen Durchmesser von mehreren Centimetern annehmen. Der Körper ist aus Salzsäure unverändert umkrystallisirbar, an der Luft zerfliesst er allmählich, beim Glühen stösst er antimonhaltige Dämpfe aus, doch bleibt ein erheblicher Theil des Antimons unverflüchtigt zurück.

0.4159 g Sbst.: 0.1705 g Sb_2S_3 , 0.7192 g AgCl . — 0.4164 g Sbst.: 0.1682 g Sb_2S_3 , 0.1060 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{SbCl}_3 \cdot \text{MgCl}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Sb 29.16, Mg 5.84, Cl 43.13.
Gef. » 29.28, 28.84, » 5.54, » 42.79.

Aus einer Mischung von zwei Mol.-Gew. Antimontrichlorid und drei Mol.-Gew. Magnesiumchlorid erhält man dieselbe Verbindung.



Eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Antimontrichlorid und 1 Mol.-Gew. Magnesiumchlorid wurde auf dem Wasserbade so weit eingedampft, dass sie beim Abkühlen auf etwa $+10^\circ$ syrupös wurde. Bei völligem Erkalten erstarrte dann die ganze Masse zu einer langfaserigen, asbestartigen und fettglänzenden Krystallmasse, die, so lange sie noch nicht ganz erstarrt war, durch Abpressen auf Thon von der Mutterlauge befreit wurde. Die Substanz schmilzt schon in sehr gelinder Wärme, ist aber in gänzlich reinem Zustande bei Zimmertemperatur noch gut haltbar. In diesem Zustande zerfliesst sie an der Luft auch erst nach mehreren Stunden, durch ganz geringe Mengen anhaftender Mutterlauge aber wird sie in höchstem Grade hygroskopisch.

0.3816 g Sbst.: 0.4365 g Sb_2S_3 , 0.1524 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.4786 g Sbst.: 0.2250 g Sb_2S_3 , 0.7590 g AgCl .

$2 \text{SbCl}_3 \cdot \text{MgCl}_2$. Gef. I. Sb 32.68, Mg 3.45. II. Sb 33.58, Cl 39.24.

$$\text{Mol.-Quot. I: } \frac{\text{Sb}}{\text{Mg}} = \frac{0.27}{0.14} = \frac{2}{1}.$$

$$\text{Mol.-Quot. II: } \frac{\text{Sb}}{\text{Mg}} = \frac{0.28}{1.15} = \frac{1}{4}.$$

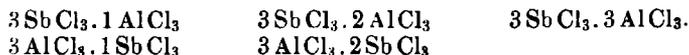
Alle hier beschriebenen Salze sind in Salzsäure sehr leicht löslich, am löslichsten sind die Verbindungen $\text{SbCl} \cdot \text{BeCl}_2$ und $2 \text{SbCl}_3 \cdot \text{MgCl}$. Durch Wasser werden sie zersetzt.

Aluminiumantimondoppelchloride scheinen nicht darstellbar zu sein; sie würden wegen der Dreiwertigkeit und dem trotzdem relativ niedrigen Atomgewicht des positiven Metalls besonderes Interesse beanspruchen.

In Anbetracht dessen, dass sich hier Verbindungen denken lassen, in welcher einerseits Antimon das Centralatom bildet, wie z. B. in I, andererseits Aluminium, wie z. B. in II,



wurden Mischungen in folgenden Verhältnissen zur Krystallisation gebracht:



Aus allen diesen Mischungen krystallisirte ausschliesslich Aluminiumchlorid aus.

Demnächst sollen auch solche Doppelsalze in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, welche zwei verschiedene Halogene gleichzeitig enthalten.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

324. Emil Uhlfelder: Ueber die Einwirkung von Phosphor- pentachlorid auf Anthranilsäure.

[Mith. aus dem chem. Labor. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. Mai 1903.)

In seiner letzten Abhandlung¹⁾ »Ueber die organischen Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff« bespricht Michaelis unter anderem auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die drei Amidobenzoësäuren. Schon vor längerer Zeit habe ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid speciell auf Anthranilsäure studirt, äusserer Umstände halber jedoch die diesbezüglichen Versuche unterbrochen. Da meine seiner Zeit gewonnenen Resultate mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Michaelis nicht übereinstimmen, sehe ich mich veranlasst, dieselben zu veröffentlichen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 326, 129.