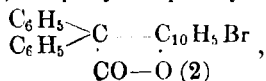


Das Lacton ist wenig reactionsfähig. Es blieb z. B., mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° erhitzt, unverändert.

Brom-2-oxy-1(?) -naphthyl-diphenylelessigsäurelacton,



wurde durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine Eisessiglösung des Lactons bei mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler erhalten. Wasserhelle, lange Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 162—164°, die sich leicht in Benzol oder Chloroform, ziemlich leicht in heissem Eisessig, schwer in heissem Alkohol lösen.

0.2037 g Sbst.: 0.0944 g AgBr. — 0.2020 g Sbst.: 0.0940 g AgBr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 19.28. Gef. Br 19.72, 19.80.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

103. Otto Ruff und Wilhelm Plato:

Ueber die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen.

Titantetrafluorid, Zinntetrafluorid, Antimonpentafluorid, sowie gemischte Antimon-Trifluoride und -Pentafluoride.

(Zum Theil gemeinschaftlich mit Hrn. Hugo Graf.)

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. Januar 1904 von Hrn. Otto Ruff.)

Der Eine von uns hat gemeinschaftlich mit Hrn. Ipsen eine Darstellung des Titantetrafluorids aus dem Titantetrachlorid beschrieben¹⁾, der zu Folge das Fluorid durch Ueberleiten von wasserfreiem Flusssäuregas über erhitztes Titantetrachlorid hergestellt wird. Dies Verfahren war im Vergleich mit den anderen, damals beschriebenen Arbeitsmethoden das einfachste und erlaubte uns, so viel Material herzustellen, dass wir alle die in jener Abhandlung beschriebenen Reactionen damit ausführen konnten. Bei unseren Bemühungen, grössere Mengen dieses Materials für eine weitere Untersuchung in die Hand zu bekommen, gelang es uns, dies Verfahren noch weiter zu verein-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1777 [1903].

fachen, sodass es jetzt nicht nur die Herstellung beliebiger Mengen Titantetrafluorid, sondern mit einigen Abänderungen auch die Darstellung einiger neuer Fluoride des Antimons und diejenige des Zinntetrafluorids gestattet.

Von dem Antimon und Zinn sind zur Zeit nur die Fluoride der niedrigeren Oxydationsstufen bekannt — das Antimontrifluorid und Zinnfluorür —, während das Antimonpentafluorid und Zinntetrafluorid bisher nur als Bestandtheile einiger complexer Verbindungen beobachtet worden sind, obwohl Lösungen dieser Fluoride in wässriger Flusssäure ziemlich leicht zu erhalten und Versuche, diese Fluoride selbst zu gewinnen, wiederholt gemacht worden sind. Versucht man, die Fluoride aus ihren Lösungen durch Eindampfen zu gewinnen, so bleiben zähe, wasserhaltige Massen von gummiartiger Consistenz zurück, welche sich bei weiterem Erhitzen zersetzen, indem sich die entsprechenden Oxyde bilden, während die Flusssäure entweicht.

Diese Zersetzung lässt sich vermeiden, wenn man nach unserem Verfahren die Chloride dieser Metalle unter völligem Ausschluss von Wasser mit wasserfreier Flusssäure behandelt. Zwischen den Chloriden und der Flusssäure tritt nach dem Schema:



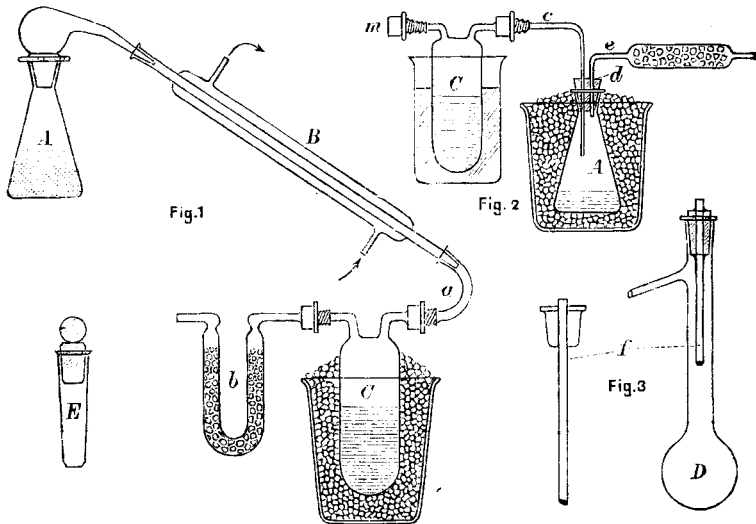
schon bei gewöhnlicher Temperatur eine umkehrbare Reaction ein, welche bei genügendem Flusssäureüberschuss, dank der geringeren Flüchtigkeit der Flusssäure gegenüber derjenigen der Salzsäure, beim Titantetrachlorid und Antimonpentachlorid bis zur vollständigen Fluorirung, beim Zinntetrachlorid bis zu einer Verbindung $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SnF}_4$ durchgeführt werden kann. Die letztgenannte Verbindung zerfällt beim Erhitzen weit unterhalb des Siedepunktes des Zinntetrafluorids in ihre Bestandtheile und erlaubt somit auch die Gewinnung von reinem Zinntetrafluorid.

Das Antimonpentafluorid vereinigt sich mit dem Antimontrifluorid unter Wärmeentwicklung nach mehreren molekularen Verhältnissen. Die dabei entstehenden Verbindungen $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{SbF}_3$ — 5SbF_3 zeigen erheblich höheren Siedepunkt als ihre Componenten; die Siedepunkte dieser neuen Verbindungen selbst liegen aber ziemlich nahe bei einander, sodass eine exacte Abgrenzung derselben gegen einander bisher nicht möglich gewesen ist.

Da das Arbeiten mit wasserfreier Flusssäure, wie bekannt, einige Vorsicht nöthig macht, wenn man nicht Schaden an seiner Gesundheit nehmen will, so werden wir bei der Beschreibung unserer Verfahren etwas näher auf die Behandlung dieser eingehen; wir hoffen, damit auch weiteren Kreisen nützlich sein zu können.

Darstellung und Aufbewahrung der wasserfreien Flusssäure.

Zur Darstellung der Säure benutzt man das im Handel befindliche, ziemlich billige Kaliumfluorid-Fluorwasserstoff-Doppelsalz¹⁾, trocken es in gepressten eisernen Schalen von 13 cm Durchmesser, welche in Vacuumexsiccatoren mit Porzellanuntersatz, deren Boden mit Sand oder Eisenfeile bedeckt ist, eingesetzt werden; zur Aufnahme der Feuchtigkeit bringt man darüber frisch geschmolzenes Aetzkali in flachen Sandbadschalen. Die Exsiccatoren werden evacuirt und im Sandbade 24—48 Stdn. lang auf 150° erhitzt. Alle 6—8 Stdn. wird das Salz in einem eisernen Mörser frisch zerrieben und das Aetzkali frisch geschmolzen. Das trockne Salz wird, wie beistehende Abb. 1



zeigt, in einer Platinreforte mit Helm (A), welche nur bis zu $\frac{2}{3}$ gefüllt sein darf, langsam erhitzt, die entweichende Flusssäure wird in dem Platinkühler B condensirt und durch das kupferne Verbindungsstück mit Messinggewinde a dem in einer Kältemischung befindlichen Kupferballon C²⁾ von 500 ccm Inhalt zugeführt, welcher nach aussen hin durch ein kupfernes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr b gegen Feuchtigkeit geschützt wird³⁾. Die Reaction ist beendet, wenn der Boden

¹⁾ Schuchard, Görlitz.

²⁾ Der Kupferballon muss in seinem unteren Theil ohne Naht getrieben sein, der Deckel wird mit Hartloth aufgelöthet, die Messinggewinde werden am besten überall mit 1 mm Ganghöhe ausgeführt.

³⁾ Die Dichtungen werden, soweit nöthig, bei Platin auf Platin mit Schwefel, bei Platin auf Kupfer mit Platinfolie hergestellt.

der Retorte rothglühend geworden ist. Der Kupferballon wird nun beiderseits durch die Verschlussstücke *m* nach Einlegen von Bleidichtungen verschlossen, und es kann die wasserfreie Säure darin beliebig lange aufbewahrt werden.

Sollte es vorkommen, dass bei diesen Operationen etwas wasserfreie Flusssäure an die Finger kommt, so tauche man diese, um die Bildung sehr schmerzhafter Blasen zu vermeiden, sofort einige Zeit lang in ca. 3-procentige Ammoniaklösung.

Titantetrafluorid.

Zur Darstellung des Titantetrafluorids wird in der oben zur Entwicklung der Flusssäure benutzten Retorte in der in Fig. 2 abgebildeten Weise Flusssäure condensirt. Durch Erwärmen des Kupferballons in einem Wasserbade von 25° erhält man einen gleichmässigen Gasstrom, der durch das Verbindungsrohr *c* und den doppelt durchbohrten Bleistopfen *d* hindurch in die Platinretorte *A* eingeführt wird. (Den Bleistopfen giesst man in einer Gypsform und spart dessen Löcher beim Eingiessen des Metalls mit 2 Glasstäben aus. Die Kupferrohre *c* und *e* werden in den Stopfen mit Schwefel eingedichtet.) Die Menge der übergegangenen Flusssäure erfährt man durch zeitweiliges Wägen der Platinretorte, welche zu dem Zweck durch einen zweiten, massiven Bleistopfen verschlossen wird.

Wenn genügend Flusssäure condensirt ist, wird in einem Reagenzglas die Hälfte der theoretisch dafür nöthigen Menge Titantetrachlorid abgewogen, diese in der Kältemischung gleichfalls gekühlt und dann tropfenweise, aber ohne weitere Vorrichtungen direct in die Retorte eingegossen. Es tritt bei jedem Tropfen eine heftige Reaction ein, und es entweichen Ströme von Salzsäure. Zur Vervollständigung der Reaction wird die Retorte mit einem rechtwinklig gebogenen, beiderseits offenen und der Retorte aufgeschliffenen Kupferrohr verschlossen, welches Chlorcalcium enthält und einige Stunden, bis das Eis geschmolzen ist, sich selbst überlassen. Alsdann wird der Retorteninhalt bis ca. 200° aus dem Oelbade abdestillirt, wobei zur Verflüssigung der übergehenden Flusssäure wieder der Platinkühler vorgelegt wird, und schliesslich das Titantetrafluorid selbst mit der freien Flamme in die Kupfergefässchen *E* übergetrieben. Diese Gefässchen werden zur Kühlung mit einer Bleischlange umwickelt und direct über den Retortenhals *a* geschoben. Man hat bei dieser Destillation des Fluorids darauf zu achten, dass der Helm genügend heiss bleibt, damit er sich nicht verstopfen kann, was ein Auftreiben der Platinretorte in wenigen Augenblicken zur Folge haben könnte. Das Fluorid setzt sich in den vorgelegten Kupfergefässchen als lockeres,

weisses Sublimat an und kann ohne Mühe herausgenommen werden. Ausbeute ca. 90 pCt. der Theorie.

Das Titantetrafluorid siedet bei 275° (corr. 284°), also etwas niedriger als wir früher angenommen hatten (loc. cit.), aber immer noch viel höher als das Chlorid (136°).

Zur Bestimmung des Siedepunktes bedienten wir uns hier wie in den folgenden Fällen des Platinkolbens D. Dessen aus Platin gefertigter Stopfen enthielt eine Hülse zur Aufnahme des Thermometers. Bei nicht zu raschem Sieden und hinreichend grossen Substanzmengen gelang es leicht, den Siedepunkt mit aller Sicherheit zu ermitteln.

Die Dichte des Fluorids fanden wir bei 20.5° zu 2.798, bei 11° zu 2.833.

Sie wurde unter wasserfreiem Toluol im Pyknometer bestimmt.

Die Dampfdichte entspricht bei 444° ziemlich genau der für TiF_4 berechneten theoretischen.

Zur Ermittlung derselben bedienten wir uns des Verfahrens nach V. Meyer und benutzten dazu einen Apparat, dessen unterer Theil bis etwa zur Hälfte aus Platin, dessen oberer aus Glas bestand. Der obere Theil wurde über den unteren auf eine Länge von 5 cm übergeschoben (es war zu dem Zweck eine Erweiterung angebracht) und mit einem Bleiglätte-Mennige-Glycerin-Kitt festgekittet. Die gekittete Stelle wurde durch eine Bleischlange gekühlt. — Zur Aufnahme der Substanz diente ein aus Platinblech gefertigtes Eimerchen, zur Heizung Schwefeldampf.

Die ermittelten Werthe sind folgende:

0.1120 g Sbst.: 20.7 ccm Gas (19.1° , 763.4 mm).

Dichte = 129.7.

0.0701 g Sbst.: 13.1 ccm Gas (19° , 760.7 mm).

Dichte = 128.8.

Die Theorie verlangt für TiF_4 124.1; die Uebereinstimmung ist also befriedigend.

Fluoride des Antimons.

Die Einwirkung der wasserfreien Flussssäure auf das Antimonpentachlorid verläuft erheblich träger als beim Titantetrachlorid, und es ist deshalb ein längeres Kochen des Gemisches von Chlorid und Flussssäure am Rückflusskühler nöthig. Man kann hierzu dieselbe Retorte mit Kühler benutzen, welche auch zur Bereitung der wasserfreien Flussssäure gedient hat. Man condensirt in derselben, wie das schon beim Titantetrafluorid angegeben wurde, zunächst wasserfreie Flussssäure, giesst dazu in langsamem Strahl frisch mit Chlor gesättigtes und gut gekühltes Antimonpentachlorid (die Hälfte der Theorie), setzt dann den Helm auf, befestigt die Retorte schief in

einem starken Stativ in einem mit eiskaltem Wasser gefüllten Wasserbade und setzt dann den schief gestellten, in einen weiten Glaszylinder eingebauten Platinkühler an, welcher oben wieder durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Kupferrohr vor Feuchtigkeit geschützt wird. Durch vorsichtiges Erwärmen des Wasserbades auf 25–30° lässt sich ein gleichmässiges Sieden der Flusssäure in der Retorte erreichen, welche in dem durch eine gute Kältemischung gekühlten Platinkühler wieder condensirt wird, sodass die austretende Salzsäure ziemlich wenig Flusssäure mit sich führt.

Während der ersten 8 Stdn. ist die Salzsäureentwicklung ziemlich lebhaft, lässt dann aber erheblich nach. Wird zu dieser Zeit das Reactionsproduct der Destillation unterworfen, so gehen bis ca. 90° in erster Linie Salzsäure und Flusssäure über, und der Kolben enthält dann eine schwach gelbliche, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit, welche unseren Bestimmungen zufolge auf 1 Mol. SbCl_5 nahezu 2 Mol. SbF_5 enthält. Diese Mischung entwickelt über 90° lebhaft Chlor, bis alles Antimonpentachlorid in Antimontrichlorid übergegangen ist, und es beginnt bei ca. 125° eine Destillation von flüssigen, beim Erkalten erstarrenden Producten — Gemischen von Pentachlorid, Pentafluorid und Trichlorid —, wobei der Siedepunkt gleichmässig bis ca. 225° steigt; von hier geht er sprunghaft plötzlich auf 384° (corr. 390°), und bei dieser Temperatur destillirt das Hauptproduct, eine farblose, beim Erkalten zu einer farblosen Masse erstarrende Flüssigkeit, welche den weiter unten gegebenen Analysen zufolge die Zusammensetzung $\text{Sb}_3\text{F}_{11} = \text{SbF}_5 + 2\text{SbF}_3$ besitzt.

Ganz anders, als eben beschrieben, sind die Erscheinungen bei der Destillation des Reactionsproductes, wenn das Kochen des Antimonpentachlorids mit der Flusssäure solange fortgesetzt worden ist, bis keine Salzsäure mehr entwich. Dies ist erst nach ca. 3 Tagen der Fall. Sobald die Flusssäure abdestillirt ist, steigt der Siedepunkt rasch auf 155°, und es geht bei dieser Temperatur als einziges Reactionsproduct das Antimonpentafluorid über¹⁾.

Antimonpentafluorid, SbF_5 .

Zur Analyse wurde die Substanz direct in ein Platinröhrchen destillirt, Letzteres mit Bleistopfen gewogen und unter $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltigem Wasser geöffnet. Zur Bestimmung des Fluors wurde die Lösung mit Ammoniumsulfid im Ueberschuss versetzt und dann mit Calciumchlorid, Natriumacetat und etwas Natriumcarbonat gefällt. Der aus-

¹⁾ Zum Auffangen der Destillate bedienen wir uns stets der oben erwähnten Kupferfläschchen.

gefallene Niederschlag von Calcium-Fluorid und -Carbonat war frei von Antimon und wurde in der üblichen Weise weiter verarbeitet.

Zur Bestimmung des Antimons wurde das Filtrat von der Calciumfluoridfällung mit Essigsäure angesäuert und das ausgefällte Antimonpentasulfid als Antimontrisulfid zur Wägung gebracht.

0.2166 g Sbst.: 0.2001 g CaF_2 , 0.1674 g Sb_2S_3 .

SbF_5 . Ber. F 44.2, Sb 55.8.

Gef. » 45.0, » 55.2.

Das Antimonpentafluorid bildet eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt, die Haut stark ätzt, organische Substanzen, wie z. B. Paraffin, löst, Kupfer und Blei dagegen nur wenig angreift, und in reinem Zustande und in der Kälte auch mit trockenem Glas nicht reagiert. Ein geringer Gehalt an Flusssäure oder gelindes Erwärmen genügen, um die letzte Reaction einzuleiten. In Wasser löst sich das Antimonpentafluorid unter heftigem Zischen und bildet eine klare Lösung, welche nach Uebersättigung mit Natriumbicarbonat Jodlösung nicht entfärbt; es ist äusserst hygroskopisch und bildet, wenn es Gelegenheit hat, Wasserdampf aus der Luft aufzunehmen, in relativ kurzer Zeit ein Hydrat der Zusammensetzung $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Analyse wurde, wie oben ausgeführt.

0.2419 g Sbst.: 0.1594 g Sb_2O_3 , 0.1944 g CaF_2 . — Diff. 0.0333 g H_2O .

$\text{SbF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sb 39.1, F 47.1, H_2O 14.3.

Gef. » 39.1, » 47.1, » 13.8.

Der Siedepunkt des Antimonpentafluorids liegt bei 155° : er wurde in dem oben erwähnten Fractionirkolben aus Platin (Fig. 3) ermittelt.

Die Dichte des Antimonpentafluorids fanden wir bei 22.7° zu 2.993, dessen Molekularvolumen also gleich 72; eine analoge Bestimmung am Antimonpentachlorid, welches frisch destillirt, mit Chlor gesättigt und durch einen völlig trocknen Luftstrom vom überschüssigen Chlor wieder befreit worden war, ergab für dieses die Werthe 2.340 resp. 127 bei derselben Temperatur.

Zur Ermittlung der Dichte bedienten wir uns eines massiven Platinsenkörpers von 0.675 g Wasserverdrängung, welchen wir im elektrischen Lichtbogen geschmolzen und passend geformt hatten.

Gemischte Antimon-Trifluoride und -Pentafluoride.

Trägt man in Antimonpentafluorid Antimontrifluorid ein, so tritt eine Wärmeentwicklung ein, und man erhält beim Abdestilliren des Reactionsproductes je nach dem angewandten Mengenverhältniss der Ausgangsmaterialien eventuell neben Antimon-Pentafluorid oder -Trifluorid bei $384\text{--}397^\circ$ ein Destillat, dessen Zusammensetzung zwischen $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{SbF}_3$ und $\text{SbF}_5 \cdot 5\text{SbF}_3$ liegt, aber keinenfalls ein solches der

Zusammensetzung $\text{SbF}_4 = \text{SbF}_5 + \text{SbF}_3$, welches, wenn es existirte, bei einem Ueberschuss von Antimonpentafluorid entstehen müsste. Das bei einem Ueberschuss von Antimonpentafluorid entstehende Product ist stets das

Antimonpentafluorid-Di-antimontrifluorid.

So erhielten wir z. B. aus 9 g Antimontrifluorid und 13 g Antimonpentafluorid bei 155—160° 5 g Antimonpentafluorid zurück; darauf stieg der Siedepunkt rasch auf 390° (corr.), und es destillirten 12 g Sb_3F_{11} .

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wie schon oben gezeigt wurde, wenn bei der Darstellung des Antimonpentafluorids die Reaction nicht bis zu Ende durchgeführt worden war.

Diese Verbindung bildet ebenso wie die folgenden eine dem Antimontrifluorid sehr ähnliche, farblose, durchscheinend krystallinische Masse, ist hygroskopisch und löst sich leicht in Wasser ohne Rückstand; der Gehalt der Lösungen an Trifluorid lässt sich in Gegenwart von Natriumbicarbonat mit Jodlösung leicht bestimmen; er ergab nach einmaligem Destilliren in mehreren Versuchen 62.8 pCt., während die Theorie für $\text{SbF}_5 + 2\text{SbF}_3$ 62.2 pCt. verlangt. Destillirt man das Fluorid ein zweites Mal, so steigt der Gehalt an Trifluorid (auf ca. 66 pCt.), und eine solche Steigerung des Gehaltes an Trifluorid findet bei jeder erneuten Destillation statt. Im Rückstand bleibt aber dabei Antimonpentoxyd resp. Antimontetroxyd; die geringen Feuchtigkeitsmengen, welche von der Substanz aufgenommen werden, verwandeln also zunächst das Antimonpentafluorid in Oxyd, welches zurückbleibt, während an Trifluorid reichere Verbindungen überdestilliren.

Das Antimonpentafluorid-Di-antimontrifluorid siedet bei 390° (corr.) und zeigt bei 21° die Dichte 4.188. (Sie wurde im Pyknometer unter Toluol ermittelt.) Hieraus berechnet sich das Molekularvolumen zu 136. Um die neue Verbindung auch bezüglich ihrer Volumverhältnisse mit ihren Componenten vergleichen zu können, bestimmten wir auch die Dichte von reinem, mehrfach destillirtem Antimontrifluorid. Sie ergab sich zu 4.379 bei 20.9°, also das Molekularvolumen bei 20.9° zu 40.3. Für das Antimonpentafluorid hatten wir bei derselben Temperatur die Werthe 2.993 resp. 72 ermittelt. Bei einfachen Gemischen von SbF_5 und 2SbF_3 würde sich also der Werth des Molekularvolumens zu 152.6 ergeben. Wie man sieht, findet bei der Vereinigung von Antimonpentafluorid und Antimontrifluorid eine erhebliche Contraction statt, und auch hieraus lässt sich wieder der Rückschluss ziehen, dass es sich hierbei um die Bildung einer chemischen Verbindung handelt. Schon wenig oberhalb ihres Siedepunktes ist dieselbe aber wieder vollständig in ihre Componenten zerfallen; denn Dampfdichtebestimm-

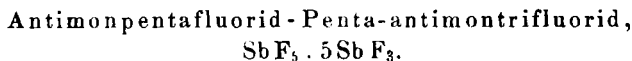
mungen bei 444° (im Schwefeldampf und Victor Meyer'schen Platinapparat) ergaben die Werthe 188, 192.3, während sich für $\frac{1}{3}\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ der Werth 189.7 berechnet.

0.1664 g Sbst.: 21.2 ccm Luft, 16.9°, 758.6 mm Bar. (188). — 0.1846 g Sbst.: 23.2 ccm Luft, 19.3°, 758.3 mm Bar. (192.3).

Eine zwei Mal destillirte Substanz mit 66.1 pCt. SbF_3 ergab den Werth 181.8.

0.1352 g Sbst.: 17.9 ccm Luft, 19.6°, 762.3 mm Bar. (181.8).

Giebt man einen Ueberschuss von Antimontrifluorid mit Antimonpentafluorid zusammen, so ist das Product der Reaction:



Zuerst destillirt bei 319° das Antimontrifluorid ab, dann steigt der Siedepunkt sofort auf 378° (corr. 384°), und man erhält bei dieser Temperatur eine farblose Flüssigkeit, welche beim Erkalten sofort erstarrt und der Analyse zufolge 79.5 pCt. Antimontrifluorid enthält (Theorie für $\text{SbF}_5 \cdot 5\text{SbF}_3$ 80.4 pCt.).

Ob neben den beiden, bisher genannten Doppelfluoriden auch noch andere, z. B. das $\text{SbF}_5 \cdot 3\text{SbF}_3$ oder $\text{SbF}_5 \cdot 4\text{SbF}_3$ existiren, konnten wir nicht entscheiden, da deren Siedepunkte zu nahe zusammenliegen, und wir weiter kein Kriterium für deren Unterscheidung fanden. Ein Product der Zusammensetzung $\text{SbF}_5 \cdot 3\text{SbF}_3$ haben wir wiederholt durch Titration ermittelt und analysirt, da gerade dieses uns durch seine besonders klaren durchscheinenden Krystallmassen auffiel. Wir geben dessen Analyse sowie auch diejenige des $\text{SbF}_5 \cdot 5\text{SbF}_3$ wieder, um zu zeigen, dass in allen diesen Verbindungen wirklich nur Antimon und Fluor enthalten ist. Die Analysen wurden in derselben Weise wie beim Antimonpentafluorid ausgeführt.

0.2008 g Sbst.: 0.1811 g Sb_2S_3 , 0.1476 g CaF_2 .

$\text{SbF}_5 \cdot 3\text{SbF}_3$. Ber. Sb 64.34, F 35.7.

Gef. » 64.39, » 35.8.

0.2060 g Sbst.: 0.1877 Sb_2S_3 , 0.1487 g CaF_2 .

$\text{SbF}_5 \cdot 5\text{SbF}_3$. Ber. Sb 65.4, F 34.6.

Gef. » 65.1, » 35.1.

Zinntetrafluorid.

Zur Darstellung des Zinntetrafluorids wurde ähnlich, wie dies bei der Darstellung des Antimonpentafluorids beschrieben wurde, in dem Fig. 3 abgebildeten Kolben Zinntetrachlorid in wasserfreie Flusssäure eingetragen. Dabei fand anscheinend keine besonders lebhafte Reaction statt.

Das Gemisch blieb bei den ersten Versuchen über Nacht in einer Eismischung stehen, wurde dann allmählich auf Zimmertemperatur und weiter auf 100° im Verlaufe von ca. vier Stunden erwärmt. Es entwichen neben Salzsäure und Flusssäure wenig zinnhaltige Dämpfe.

Bei 120° kam der grösste Theil des angewandten Zinnchlorids zurück. Bei weiterem Erwärmen bis zu heller Rothgluth erfolgte keine weitere sichtbare Destillation. Doch zeigte sich nach dem Öffnen der Retorte der Hals mit einer schneeweissen, strahlig-krySTALLINISCHEN Masse bedeckt, die sich trocken leicht entfernen liess.

Wird der Versuch in derselben Weise, wie beim Antimonpentafluorid so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäure mehr durch den Rückflusskühler entweicht, was nach etwa zwei Tagen der Fall ist, so enthält der Kolben kein freies Zinntetrachlorid mehr, und es erfolgt bei 120°, dem Siedepunkte des Zinntetrachlorids, keine Destillation. Wohl aber geht bei 130–220° Zinntetrachlorid über, und zwar in einer Menge, welche darauf hindeutet, dass sich eine bei dieser Temperatur zersetzliche Doppelverbindung $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SnF}_4$ gebildet hatte. Wenn über 220° keine Destillation mehr zu beobachten ist, wird das Thermometer aus der Hülse *f* (Fig. 3) herausgenommen und durch einen doppelt durchbohrten Gypsstopfen mit dünnen Messingröhrchen ersetzt, welche eine Kühlung der Hülse durch Wasser gestatten¹⁾. Man erhitzt nun langsam zur Rothgluth. Bei 750° sublimirt dann das Zinntetrafluorid und setzt sich an der Aussenseite der Hülse als strahlig-krySTALLINISCHE Masse fest.

Unsere Ausbeuten an Zinntetrachlorid und Zinntetrafluorid bestätigen unsere Angaben betreffs der intermediären Bildung einer Verbindung $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SnF}_4$. Es wurden 30.0 g SnCl_4 angewandt, und erhalten 15 g SnCl_4 (neben Dampf und Verlust) und 13.0 g SnF_4 , während man zur vollständigen Umsetzung des angewandten Zinnchlorids in $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SnF}_4$ 17.1 g SnCl_4 und 12.9 g SnF_4 erwarten musste.

Zur Analyse wurde die Fluorbestimmung ähnlich wie beim Antimonpentafluorid ausgeführt. Das Zinn wurde in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Fällung war erst nach ca. vier Stunden vollständig. Die Bestimmung des Zinns geschah als SnO_2 .

Fl: angewandte Sbst.: 0.3263 g. Gef. CaF_2 0.2615 g, F 0.1274 g.

Sn: » » 0.3718 g. Gef. SnO_2 0.2913 g, Sn 0.2293 g.

Ber. Zinn 60.9 pCt. Gef. 61.6 pCt.

» Fluor 39.1 » » 39.04 »

¹⁾ Die Wasserkühlung erfolgt am besten so langsam, dass das Wasser als Dampf entweicht.

Das Zinntetrafluorid ist äusserst hygroskopisch; es löst sich in Wasser unter Erwärmen und Aufzischen klar auf; die Lösung scheidet beim Aufkochen oder nach einigem Stehen Zindioxyd ab.

Das spec. Gewicht beträgt 4.780. Zur Bestimmung des Siedepunktes wurde die Substanz in dem Platinkölbchen mit Einsatzrohr (D, Fig. 3), in welchem sich ein Thermoelement befand, zunächst an Letzteres ansublimirt. Sodann wurde weiter erhitzt, bis die Substanz vom Rohre abdestillirte. Diesen Punkt kennzeichnete ein mit dem Thermoelement verbundenes Galvanometer zu 705^o.

Im Verlauf unserer Untersuchungen legten wir besonderes Gewicht auf die Siedepunkte und Dichten der neuen Verbindungen, die in folgender Tabelle mit denjenigen der entsprechenden Chloride zusammengestellt sind:

| | Siedepunkt | Dichte | Mol.- Volumen | Mol.- Gewicht |
|---------------------------------|--------------------|--|------------------|------------------|
| TiCl ₄ | 136 ^c | 1.728 (20.5 ^o) | 110 | 190. |
| TiF ₄ | 284—7 ^o | 2.798 (20.2 ^o) 2.833 (11.0 ^o) | 45.8 | 124. |
| SbCl ₅ | 135 ^o | 2.340 (20 ^o) | 127 | 297. |
| SbF ₅ | 155 ^o | 2.990 (22.8 ^o) | 72 | 215. |
| SbCl ₃ | 223 ^o | 3.060 (26 ^o) | 74.0 | 226.5. |
| Sb ₃ F ₃ | 319 ^o | 4.395 (19.7 ^o) | 40.3 | 177. |
| Sb ₃ F ₁₁ | 390 ^o | 4.188 (21 ^o) | 136 | 569. |
| SnCl ₄ | 114 ^o | 2.225 (19 ^o) | 97 | 216. |
| SnF ₄ | 705 ^o | 4.780 (19 ^o) | 40.8 | 195. |

Die Tabelle lässt besonders in dem Molekularvolumen deutlich die unverhältnissmässig hohen Dichten der Fluoride gegenüber denjenigen der Chloride erkennen. Es scheint dies darauf hinzuweisen, dass die grosse Affinität des Fluors zu den übrigen Elementen eine besonders starke Verringerung des Molekularvolumens der Fluoride, sei es in seiner Gesamtheit, sei es in seinen einzelnen Summanden zur Folge hat.

Die Untersuchung der beschriebenen Fluoride wird fortgesetzt. Da die Reaction noch weiterer Anwendung fähig zu sein scheint, ist der Eine von uns mit seinen Schülern mit der Untersuchung einiger weiterer, auf diesem Wege darstellbarer Fluoride beschäftigt.